



REPÚBLICA DEL ECUADOR

Escuela Politécnica Nacional

" E S C I E N T I A H O M I N I S S A L U S "

La versión digital de esta tesis está protegida por la Ley de Derechos de Autor del Ecuador.

Los derechos de autor han sido entregados a la "ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL" bajo el libre consentimiento del (los) autor(es).

Al consultar esta tesis deberá acatar con las disposiciones de la Ley y las siguientes condiciones de uso:

- Cualquier uso que haga de estos documentos o imágenes deben ser sólo para efectos de investigación o estudio académico, y usted no puede ponerlos a disposición de otra persona.
- Usted deberá reconocer el derecho del autor a ser identificado y citado como el autor de esta tesis.
- No se podrá obtener ningún beneficio comercial y las obras derivadas tienen que estar bajo los mismos términos de licencia que el trabajo original.

El Libre Acceso a la información, promueve el reconocimiento de la originalidad de las ideas de los demás, respetando las normas de presentación y de citación de autores con el fin de no incurrir en actos ilegítimos de copiar y hacer pasar como propias las creaciones de terceras personas.

Respeto hacia sí mismo y hacia los demás.

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

IMPLEMENTACIÓN DE UN POTENCIOSTATO Y DE UN NUEVO SOFTWARE PARA EL CONTROL Y VISUALIZACIÓN DE SEÑALES ELÉCTRICAS GENERADAS EN EXPERIMENTOS ELECTROQUÍMICOS

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO EN
ELECTRÓNICA Y CONTROL**

**TITO ANDRÉ ARÉVALO RAMIREZ
CLAUDIA STEPHANY CASTILLO TORRES**

**titus__3@hotmail.com
claudiacastt_151@hotmail.com**

DIRECTOR: ING. ANDRÉS FERNANDO CELA ROSERO, MSc.

andres.cela@epn.edu.ec

Quito, Marzo 2016

DECLARACIÓN

Nosotros, Tito André Arévalo Ramírez y Claudia Stephany Castillo Torres, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedemos nuestros derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Tito André Arévalo Ramírez

Claudia Stephany Castillo Torres

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Tito André Arévalo Ramírez y Claudia Stephany Castillo Torres, bajo nuestra supervisión.

Ing. Andrés Cela, MSc.
DIRECTOR DE PROYECTO

Dr. Patricio Espinoza.
CODIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTO

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma respaldaron mi desarrollo como persona, en especial a mis padres, Tito Rigoberto Arévalo Azansa y Luz Isabel Ramírez Ramírez, por brindarme la vida y una educación integral. Finalmente agradezco al PhD. Patricio Espinoza Montero y MSc. Andrés Cela Rocero, por su constante motivación, apoyo y respaldo en el desarrollo del presente proyecto de titulación.

Tito André Arévalo Ramírez

DEDICATORIA

A todas las personas que influyeron en mi vida de forma directa o indirecta.

Tito André Arévalo Ramírez

AGRADECIMIENTO

A mis padres, quienes siempre me han impulsado a ser mejor. A mi esposo, el cual fue mi principal apoyo los últimos años de esta carrera; y en fin, a todas las personas que contribuyeron de una u otra manera a la culminación de esta meta.

Claudia Stephany

DEDICATORIA

A mis padres, César y Jeanneth

Claudia Stephany

CONTENIDO

RESUMEN	XIV
PRESENTACION	XVI
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO	1
1.1. El Potenciostato	1
1.1.1. Procesos Electroquímicos	1
1.1.1.1. Variables del proceso electroquímico	2
1.1.2. Potenciometría	2
1.1.3. Metodología de Medición (dos y tres electrodos)	4
1.1.4. Inestabilidades del Potenciostato	7
1.2. Técnicas Electroquímicas	11
1.2.1. Métodos Electroquímicos	11
1.2.2. Técnicas Voltamétricas	12
1.3. Tipos de Electrodos	15
1.3.1. Electrodo de Referencia	15
1.3.2. Electrodo de Trabajo	16
1.3.3. Electrodo Auxiliar	16
1.4. Amplificadores Operacionales	17
1.4.1. Características Fundamentales	17
1.4.2. Configuraciones Básicas	18
1.4.2.1. Seguidor de corriente	19
1.4.2.2. Amplificador inversor	19
1.4.2.3. Amplificador no inversor	20
1.4.2.4. Sumador	22
1.4.2.5. Seguidor de voltaje	22
1.4.2.6. Funciones de control	23
1.5. Filtros Analógicos	23
1.5.1. Filtros Pasa Bajos	25
1.5.2. Filtros Pasa Altos	26
1.5.3. Filtros Pasa Bandas	26
1.6. Microcontroladores	27
1.7. Softwares de potenciostatos comerciales	29
CAPITULO 2. CONSTRUCCIÓN DEL HARDWARE	31
2.1. Componentes electrónicos	31
2.1.1. Técnicas electroquímicas implementadas	32
2.1.1.1. Voltametría Cíclica	32
2.1.1.2. Cronoamperometría	33
2.1.2. Selección de componentes	34
2.1.2.1. Microcontrolador	34
2.1.2.2. Amplificadores Operacionales	36

2.2. Etapa de Voltaje	36
2.2.1. Generación de Voltaje	37
2.2.1.1. Generación de señales de voltaje	37
2.2.1.2. Filtrado de la señal	39
2.2.1.3. Control de voltaje	42
2.2.2. Medición de Voltaje	44
2.3. Etapa de Corriente	46
2.3.1. Medición de corriente	46
2.3.2. Etapa de amplificación	49
2.3.3. Filtrado de la señal	50
2.4. Fuente de Alimentación	52
2.4.1. Fuente diferencial DC	52
2.4.2. Regulación de voltajes	53
2.5. Diseño del Circuito Impreso	55
2.6. Calibración del Potenciostato	57
2.6.1. Calibración de la etapa de generación de voltaje	57
2.6.2. Calibración de la etapa de medición de voltaje	59
2.6.3. Calibración de la etapa de medición de corriente	60
CAPITULO 3. DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE SOFTWARE	62
3.1. Desarrollo del Software de la Tarjeta STM32F407VG	62
3.1.1. Lenguaje de Programación de la Tarjeta STM32F407VG	62
3.1.1.1. Lenguaje C	63
3.1.2. Programa para el Desarrollo del Software de la Tarjeta STM32F407VG	63
3.1.2.1. COIDE	63
3.1.3. Desarrollo del Programa	64
3.1.3.1. Recepción de datos	65
3.1.3.2. Generación de las formas de onda	68
3.1.3.3. Medición de voltaje y corriente	72
3.1.3.4. Envío de valores medidos a la HMI	74
3.1.3.5. Configuraciones generales	76
3.1.4. Programa Final	77
3.2. Diseño de la HMI	78
3.2.1. Leguaje de Programación de la HMI	78
3.2.1.1. Java	78
3.2.1.1.1. Clases, métodos y objetos de Java	79
3.2.1.1.2. Edición y ejecución de programas	79
3.2.2. Programa para el desarrollo de la HMI	80
3.2.2.1. Eclipse	80
3.2.2.1.1. Constructor de ventanas de Eclipse	80
3.2.2.2. Librerías utilizadas	82
3.2.3. Estructura de la HMI	83
3.2.3.1. Ventana Principal	83
3.2.3.2. Ventanas Secundarias	84
3.2.3.3. Comunicación y gráficas	86
3.2.3.3.1. Configuración del puerto serial	86

3.2.3.3.2. Preparación de datos previo al envío_____	87
3.2.3.3.3. Envío de datos_____	88
3.2.3.3.4. Lectura de datos_____	88
3.2.3.3.5. Procesamiento de datos_____	91
3.2.3.3.6. Generación de serie XY de datos_____	92
3.2.3.3.7. Creación de Gráfica XY_____	92
3.2.3.3.8. Configuración de parámetros de gráfica_____	93
CAPITULO 4. REALIZACIÓN DE PRUEBAS Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON UN EQUIPO COMERCIAL_____	95
4.1. Pruebas y Resultados de la Voltamperometría Cíclica_____	96
4.1.1. Primer experimento de ciclovoltamperometría_____	97
4.1.2. Segundo experimento de ciclovoltamperometría_____	101
4.1.3. Tercer experimento de ciclovoltamperometría_____	102
4.2. Pruebas y Resultados de la Cronoamperometría_____	104
4.2.1. Primer experimento de cronoamperometría_____	105
4.2.2. Segundo experimento de cronoamperometría_____	109
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES_____	112
5.1. Conclusiones_____	112
5.2. Recomendaciones_____	113
Referencias Bibliográficas_____	115
Anexos_____	117
Anexo A. HOJA DE DATOS DE LA TARJETA DE DESARROLLO STM32F407VG	
Anexo B. HOJA DE DATOS AMPLIFICADOR OPERACIONAL TL084	
Anexo C. HOJA DE DATOS DEL AMPLIFICADOR OPERACIONAL AD620	
Anexo D. HOJA DE DATOS DEL SWITCH DIGITAL DG612	
Anexo E. HOJA DE DATOS DE LOS REGULADORES LM7805-LM7812	
Anexo F. HOJA DE DATOS DEL REGULADOR LM7912	
Anexo G. EL DISEÑO FINAL DEL CIRCUITO IMPRESO	
Anexo H. POTENCIOSTATO DY2100B	
Anexo I. MANUAL DE USUARIO.	

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Procesos electroquímicos	1
Figura 1.2. Variables de proceso electroquímico	2
Figura 1.3. Diagrama de bloques de un sistema para potenciometría	3
Figura 1.4. Modelo eléctrico simplificado de una celda electroquímica de dos electrodos	4
Figura 1.5. Modelo eléctrico simplificado de una celda electroquímica de tres electrodos	6
Figura 1.6. Diagrama simplificado de un potencióstato	8
Figura 1.7. Diagrama simplificado de un potencióstato con circuito de estabilización	9
Figura 1.8. Clasificación de los métodos electroquímicos	12
Figura 1.9. Gráficas características de la voltametría de barrido lineal	13
Figura 1.10. Gráficas características de una voltametría cíclica	14
Figura 1.11. Ejemplos de voltajes aplicados en la voltametría de pulsos de pequeña amplitud	14
Figura 1.12. Técnicas de voltametría de pulsos de gran amplitud	15
Figura 1.13. Seguidor de corriente	19
Figura 1.14. Amplificador inversor	20
Figura 1.15. Amplificador no inversor	20
Figura 1.16. Sumador	22
Figura 1.17. Seguidor de voltaje	23
Figura 1.18. Funciones de control	23
Figura 1.19. Configuraciones de filtros pasa bajos	25
Figura 1.20. Respuestas de un filtro pasa bajos	25
Figura 1.21. Respuestas de un filtro pasa altos	26
Figura 1.22. Respuestas de un filtro pasa bandas	26
Figura 1.23. Software del potencióstato comercial CHI1232	29
Figura 1.24. Software del potencióstato comercial DY2100	30

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Diagrama de bloques del hardware del potencióstato	31
Figura 2.2. Forma de onda y parámetros de la voltametría cíclica	32
Figura 2.3. Forma de onda y parámetros de la cronoamperometría	33
Figura 2.4. Placa de desarrollo del STM32F407VG	34
Figura 2.5. Primera etapa del circuito de generación de voltaje	38
Figura 2.6. Señal obtenida en la primera etapa del circuito de generación de voltaje	39
Figura 2.7. Respuesta de ganancia y fase en frecuencia del filtro	41
Figura 2.8. Circuito de implementación del filtro	41
Figura 2.9. Señal de voltaje filtrada	42
Figura 2.10. Circuito de control de voltaje	42
Figura 2.11. Circuito de medición de voltaje	44
Figura 2.12. Circuito total de la etapa de voltaje	45
Figura 2.13. Circuito básico para la medición de corriente	46
Figura 2.14. Switch digital DG612 en configuración de una sola fuente	47

Figura 2.15. Circuito de medición de corriente	47
Figura 2.16. Amplificación de la señal de voltaje equivalente a la corriente medida	49
Figura 2.17. Voltaje pre-amplificado y post-amplificado equivalente a la corriente medida	49
Figura 2.18. Etapa de acondicionamiento de voltaje equivalente a la corriente	50
Figura 2.19. Señal filtrada de voltaje equivalente a la corriente medida	50
Figura 2.20. Circuito total de la etapa de corriente	51
Figura 2.21. Fuente diferencial DC	52
Figura 2.22. Regulación de voltajes de la fuente de alimentación	53
Figura 2.23. Fuentes de voltaje de instrumentación	54
Figura 2.24. Fuente de alimentación	54
Figura 2.25. Circuito impreso	57
Figura 2.26. Relación entre el valor del conversor digital análogo y el voltaje en el electrodo de referencia	58
Figura 2.27. Relación entre el voltaje medido en el electrodo de referencia y el valor del conversor análogo digital	59
Figura 2.28. Relación entre la corriente circulante de 100 micro-amperios a 1 mili-amperio y el valor del conversor análogo digital	60

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Diagrama de bloques del software de la tarjeta STM32F407VG	62
Figura 3.2. Entorno de desarrollo integrado COIDE	64
Figura 3.3. Trama de datos enviada del computador al microcontrolador	67
Figura 3.4. Diagrama de flujo de la recepción de datos	67
Figura 3.5. Diagrama de flujo de la interrupción que actualiza los valores en el DAC	71
Figura 3.6. Diagrama de flujo para el envío de datos medidos a la HMI	75
Figura 3.7. Trama de datos desde la STM32F407VG al computador	75
Figura 3.8. Diagrama de flujo general del programa final implementado	77
Figura 3.9. Diagrama de bloques de la HMI	78
Figura 3.10. Constructor de ventanas de eclipse	81
Figura 3.11. Diagrama de flujo de la ventana Principal	83
Figura 3.12. Diagrama de flujo de la ventana Técnica	84
Figura 3.13. Diagrama de flujo de las ventanas Parámetros de Ciclovoltamperometría y Cronoamperometría	85
Figura 3.14. Variables en la comunicación de la HMI y el potencióstato	89
Figura 3.15. Diagrama de flujo de la comunicación serial	90
Figura 3.16. Diagrama de flujo de la gráfica de datos	94

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Gráfica teórica de una ciclovoltamperometría con ferricianuro	96
Figura 4.2. Primer experimento de voltametría cíclica con el potencióstato Implementado	97
Figura 4.3. Primer experimento de voltametría cíclica con el potencióstato Comercial	98
Figura 4.4. Gráfica del primer experimento de voltametría cíclica con el potencióstato comercial incorporando una resistencia parásita	100
Figura 4.5. Segundo experimento de voltametría cíclica con el potencióstato	

Implementado	101
Figura 4.6. Segundo experimento de voltametría cíclica con el potencióstato comercial	101
Figura 4.7. Resultados del tercer experimento de voltametría cíclica con el potencióstato implementado	103
Figura 4.8. Resultados del tercer experimento de voltametría cíclica con el potencióstato comercial	103
Figura 4.9. Cronoamperograma de ferricianuro para un paso	105
Figura 4.10. Gráfica del primer experimento de cronoamperometría con el potencióstato implementado	106
Figura 4.11. Gráfica del primer experimento de cronoamperometría con el potencióstato comercial	106
Figura 4.12. Segundo experimento de cronoamperometría con el potencióstato implementado	109
Figura 4.13. Segundo experimento de cronoamperometría con el potencióstato comercial	110

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Rangos de trabajo de los parámetros de la voltametría cíclica_____	33
Tabla 2.2. Parámetros de la cronoamperometría y sus rangos o características_____	34
Tabla 2.3. Ganancias y rangos de medición_____	48
Tabla 2.4. Voltajes de alimentación e instrumentación_____	52

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Error de potenciales anódicos y catódicos del primer experimento de ciclovoltamperometría_____	98
Tabla 4.2. Error de picos de corriente anódicos y catódicos del primer experimento de ciclovoltamperometría_____	99
Tabla 4.3. Errores del segundo experimento de ciclovoltamperometría de potenciales y picos anódicos y catódicos_____	102
Tabla 4.4. Errores del tercer experimento de ciclovoltamperometría de potenciales y picos anódicos y catódicos_____	104
Tabla 4.5. Errores de corriente medida en el primer experimento de cronoamperometría_____	108
Tabla 4.6. Errores de corriente medida en el segundo experimento de cronoamperometría_____	111

RESUMEN

El presente proyecto presenta la construcción e implementación de un potencióstato para el control y visualización de las señales eléctricas generadas en experimentos electroquímicos, utilizando una celda de tres electrodos. Para ello se desarrolló un nuevo software que realiza la medición, tratamiento y control de las señales electrónicas del potencióstato; así como una interfaz hombre-máquina que permite al usuario visualizar las gráficas resultantes de los experimentos.

El proyecto consta de tres partes principales: la construcción del hardware, el desarrollo e implementación del software de la tarjeta STM32F407VG y el diseño de la interfaz hombre-máquina. El hardware del potencióstato está constituido por etapas de acondicionamiento, filtrado y amplificación de señales que permiten enviar a la celda de electrodos las señales de voltaje generadas por la tarjeta STM32F407VG. Estas etapas además posibilitan la obtención de las señales de voltaje y corriente producidas en el experimento para ser medidas por la tarjeta STM32F407VG. Las técnicas electroquímicas implementadas en el proyecto son la ciclovoltamperometría y la cronoamperometría.

El software del potencióstato se desarrolló con el microcontrolador STM32F407VG, en el cual se generaran las formas de onda de voltaje que deben ser enviadas a la celda de electrodos para ejecutar un experimento electroquímico, según los parámetros del mismo. El software además controla y medición las señales eléctricas generadas en el experimento.

Para la interfaz de usuario se diseñó un programa que permite al usuario escoger la técnica y parámetros electroquímicos. Una vez configurados los parámetros, el usuario puede dar inicio al experimento. La interfaz hombre-máquina envía los parámetros al programa de la tarjeta STM32F407VG, la cual comienza a generar las señales de voltaje para ejecutar el experimento. Estas señales son enviadas a la celda de tres electrodos (y a su vez a la solución) a través del hardware del potencióstato; e inmediatamente la tarjeta STM32F407VG inicia la medición de las señales de voltaje y corriente de la solución. Finalmente, los datos de voltaje y

corriente medidos son enviados a la HMI, la cual se encarga de realizar las gráficas de los datos obtenidos.

Las gráficas de los experimentos electroquímicos permiten determinar el tipo de solución con la cual se trabaja, la concentración, los tiempos de propagación, entre otras propiedades. El análisis de las gráficas lo realiza personal de laboratorio capacitado y con experticia en análisis electroquímico.

PRESENTACIÓN

Los potenciostatos son instrumentos de medición con los cuales se realizan investigaciones en el campo de la electroquímica, su utilización se enmarca en un amplio rango que puede ir desde la determinación de calidad de alimentos y fármacos, monitoreo ambiental, detección rápida de DNA, construcción y caracterización de biosensores, determinación de metales, hasta las prácticas de laboratorio. Sin embargo, su utilización en ambientes de investigación con bajos presupuestos se ha visto limitada pues su costo supera los mil dólares americanos, retrasando el desarrollo en la comunidad científica.

Por otra parte, el crecimiento exponencial tecnológico actual permite que países en vías de desarrollo desarrollen e implementen instrumentos y equipos capaces de presentar características similares a instrumentos y equipos comerciales de alta tecnología, con una diferencia sustancial en el costo de implementación y el costo de compra.

Respaldando esta hipótesis se decidió implementar por primera vez en Ecuador un potenciostato, el cual con el transcurso del tiempo podrá ser modificado y desarrollado progresivamente para que pueda ofrecer iguales o mejores características que un potenciostato comercial.

Con esta motivación y con la esperanza que ofrece un potenciostato a la comunidad científica, se describirá la forma en que se implementó, los principales problemas que se presentaron, los puntos clave para su post-desarrollo y finalmente los resultados obtenidos con el presente potenciostato. El implementar un potenciostato con un presupuesto relativamente bajo, menor a trescientos dólares americanos, y con características similares a las de un potenciostato comercial representa un importante avance para nuestro país, y contribuye a la desagregación tecnológica de muchos países en vías de desarrollo. Además, permite una mayor fluidez en la transferencia de conocimientos.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. EL POTENCIOSTATO

Un potencióstato es un instrumento empleado para el análisis electroquímico, su función principal es controlar una celda electroquímica de tres electrodos (Electrodo de Referencia, Electrodo de Trabajo, Electrodo Auxiliar). Está constituido principalmente por amplificadores operacionales, un microcontrolador e interfaz de usuario. Su finalidad es [1]:

- Manejar el potencial impuesto entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, tomando en cuenta que no debe existir circulación de corriente entre el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar y viceversa.
- Medir la corriente que circula entre el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo.

Para entender su objetivo y su configuración, es necesario conocer los procesos electroquímicos.

1.1.1. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Son aquellos procesos en los que se producen reacciones químicas en la interfaz electrodo-disolución, al aplicar una diferencia de potencial externa. Cuando se inyecta cierto voltaje entre los electrodos y bajo las condiciones adecuadas, en la disolución se producirá un movimiento de electrones desde un electrodo hasta el otro, generándose así una corriente eléctrica como se muestra en la Figura 1.1.

[2]

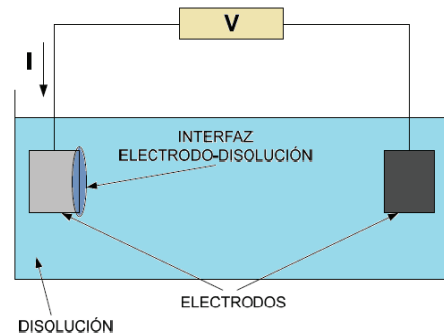


Figura 1.1. Procesos electroquímicos.

La circulación de corriente entre los electrodos es posible por dos razones:

- **Proceso farádico.** Transferencia de carga debido a reacciones químicas.
- **Proceso no farádico.** Reorganización de las cargas en la interfaz.

1.1.1.1. Variables del proceso electroquímico.

En una celda electroquímica, por más sencilla que sea, se produce un sin número de procesos simultáneos con variables que se interrelacionan. Las variables que más se destacan se presentan en la Figura 1.2.

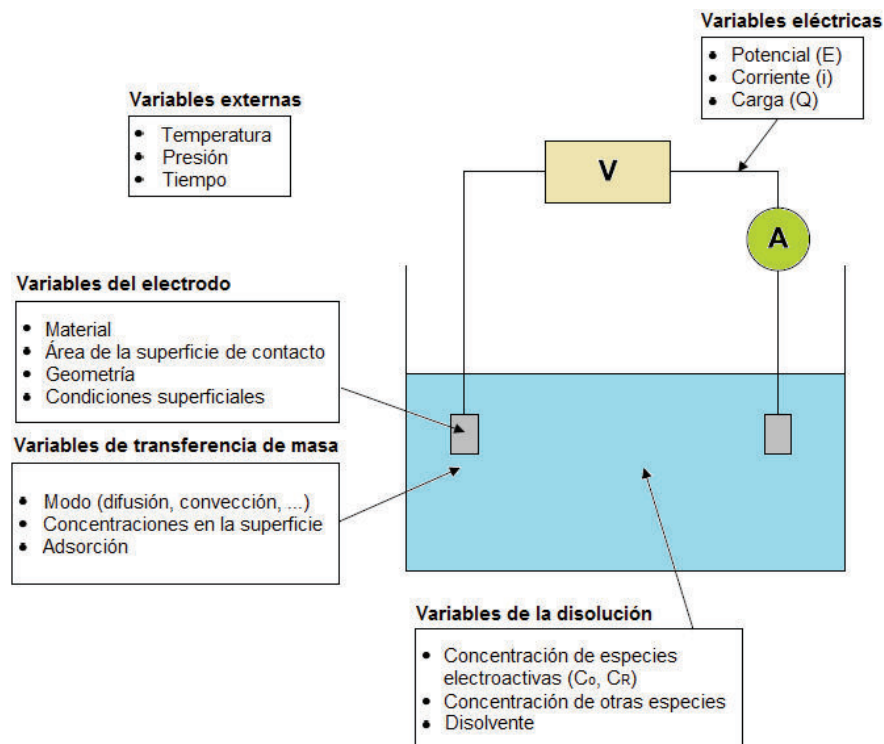


Figura 1.2. Variables del proceso electroquímico.

1.1.2. POTENCIOMETRÍA

La potenciometría es un método electroquímico que tiene como objetivo medir la diferencia de potencial que se genera entre dos electrodos sumergidos en una disolución química, teniendo en cuenta que la circulación de corriente debe ser cero. Por ende el potencial que se mide dependerá básicamente del material con el cual están contruidos los electrodos, la concentración y origen de los elementos que están presentes en la disolución y, de la temperatura.

Con estos parámetros y (1.1) es posible establecer una relación entre la diferencia de potencial medido y la concentración de soluto en una disolución simple.

$$i = n * F * A * k^0 * \left[C_O * e^{\frac{\alpha * n * F}{R * T} (E - E^0)} - C_R * e^{\frac{(1 - \alpha) * n * F}{R * T} (E - E^0)} \right] \quad (1.1)$$

Donde:

i = Corriente que atraviesa la interfaz electrodo-disolución.

F = Constante de Faraday (96485.34 C*mol⁽⁻¹⁾).

A = Superficie de contacto entre el electrodo y la disolución.

k^0 = Constante de velocidad de la reacción estándar.

C_O = Concentración de la especie O en la interfaz.

α = Coeficiente de transferencia.

n = Número de electrones involucrados en la reacción.

R = Constante universal de los gases ideales (8.314472 J*K⁽⁻¹⁾*mol⁽⁻¹⁾).

E = Potencial en la interfaz electrodo-disolución.

E^0 = Potencial normal para redox.

C_R = Concentración de la especie R en la interfaz.

En potenciometría solo interesa conocer lo que sucede en uno de los electrodos (electrodo de trabajo), el otro electrodo sirve como referencia. En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de bloques de un sistema simple para potenciometría [2].

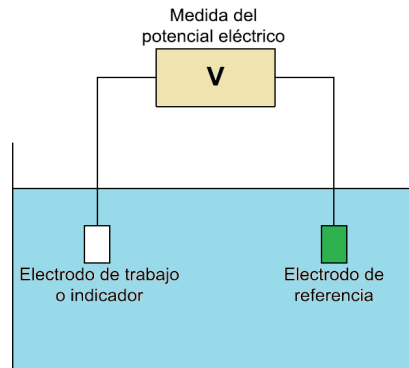


Figura 1.3. Diagrama de bloques de un sistema simple para potenciometría.

En teoría el electrodo de referencia deberá mantener su potencial constante frente a los cambios de soluto en la disolución. Si se logra obtener esta condición entonces la diferencia de potencial medida dependerá de la concentración de soluto y por ende se podrá establecer las relaciones entre concentración de soluto y voltaje medido.

Cabe tomar en cuenta que este tipo de relaciones entre voltaje y concentración de soluto se puede llevar a cabo cuando la disolución es simple, sin embargo cuando existen varios componentes en la disolución la diferencia de potencial producida corresponderá a una interacción entre los componentes de la disolución.

1.1.3. METODOLOGÍA DE MEDICIÓN (DOS Y TRES ELECTRODOS)

Para realizar los procesos de medición es necesario tener como mínimo dos electrodos, uno de trabajo (donde se producen los procesos electroquímicos) y un contra-electrodo para cerrar el circuito eléctrico y exista circulación de corriente. Utilizar dos electrodos implica un sin número de problemas que surgen debido a que en el contra-electrodo también se producen procesos electroquímicos afectando la medida de los procesos que ocurren en el electrodo de trabajo. En la Figura 1.4 se puede observar una celda electroquímica de dos electrodos más el modelo eléctrico simplificado de la celda.

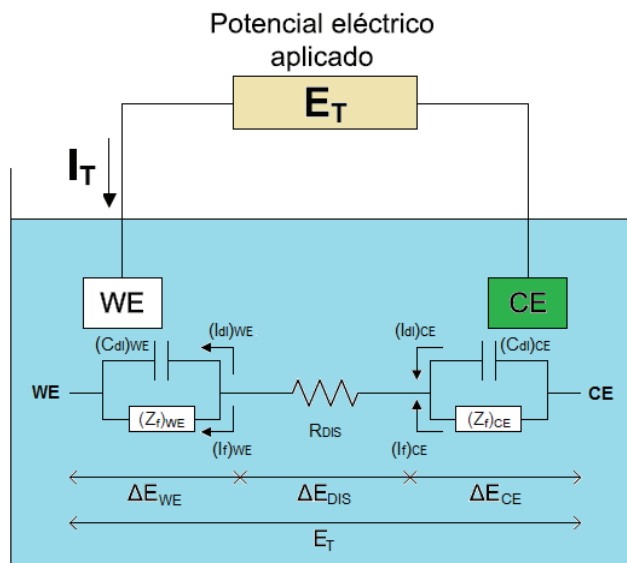


Figura 1.4. Modelo eléctrico simplificado de una celda electroquímica de dos electrodos.

La corriente que circula por la interfaz electrodo-disolución es la suma de la corriente farádica (debida a la transferencia de carga), y la corriente no farádica (debida a la reorganización de cargas en la doble capa eléctrica). La impedancia Z_f representa la relación que existe entre la corriente farádica y la diferencia de potencial aplicada a la interfaz electrodo-disolución, por otro lado C_{dl} representa la relación que existe entre la corriente no farádica y el potencial aplicado. En cambio R_{DIS} es la distancia que existe entre el contra-electrodo y el electrodo de trabajo, el valor de R_{DIS} depende de la conductividad de la disolución.

El modelo representado en la Figura 1.4 es simplificado, ya que Z_f y C_{dl} también dependen de la concentración de soluto y voltaje aplicado, respectivamente, pero para fines prácticos el modelo funciona y permite conocer las relaciones que existe entre el potencial aplicado al electrodo y la corriente que circula por él. Entonces, al momento de aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos existirán tres diferencias de potencial:

- En la interfaz del electrodo de trabajo (ΔE_{WE}).
- En la disolución (ΔE_{DIS}).
- En la interfaz del contra-electrodo (ΔE_{CE}).

La diferencia de potencial ΔE_{DIS} es pequeña y puede ser compensada, pues depende de la conductividad de la disolución. Por otra parte, la diferencia de potencial en el contra electrodo ΔE_{CE} depende de más variables, las cuales se obtienen a lo largo del experimento. Por lo tanto, en una configuración de dos electrodos aunque se aplique un potencial controlado entre el contra electrodo y el electrodo de trabajo, no es posible mantener ni controlar el potencial que realmente se aplica en la interfaz electrodo-disolución en el electrodo de trabajo.

Frente a este problema se requiere una solución, es por tal motivo que se usan tres electrodos además de un potencióstato para controlar la celda. En la Figura 1.5 se muestra la configuración que resuelve el problema anteriormente planteado.

Los tres electrodos que se plantean son:

- Contra-electrodo o electrodo Auxiliar.
- Referencia.
- Trabajo.

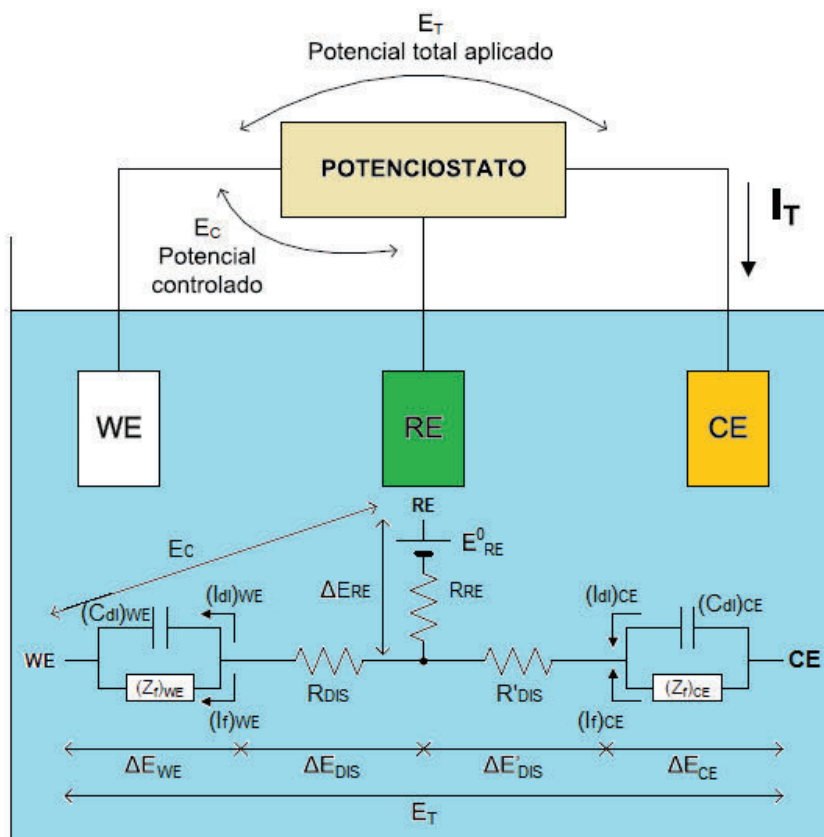


Figura 1.5. Modelo eléctrico simplificado de una celda electroquímica de tres electrodos.

En función de lo explicado se establecen dos condiciones básicas en un potenciostato:

- La conexión del electrodo de referencia debe ser a una entrada de alta impedancia.
- Se debe aplicar un potencial controlado (E_C) entre el electrodo de referencia y el de trabajo que no sea afectado por lo que ocurra en el contra-electrodo o en la solución. Sin embargo, el potencial entre el contra-electrodo y electrodo de trabajo (E_T) sí puede ser afectado en función de los procesos que ocurran en la interfaz del contra-electrodo y el tramo de la disolución que va desde el contra-electrodo hasta el electrodo de referencia.

Bajo las condiciones anteriores el potencial en la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo estará dado por (1.2).

$$\Delta E_{WE} = E_C - E_{RE}^0 - \Delta E_{DIS} \quad (1.2)$$

Donde:

ΔE_{WE} = Potencial en la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo.

E_C = Potencial controlado.

E_{RE}^0 = Voltaje interno del electrodo de referencia.

ΔE_{DIS} = Caída de potencial en la disolución.

Como se explicó anteriormente, escogiendo un electrodo de referencia pertinente es posible considerar E_{RE}^0 como constante. Teniendo en cuenta que la caída de potencial en la disolución es pequeña, es posible controlar el potencial aplicado a la interfaz electrodo-disolución en el electrodo de trabajo. Para lograr esto se debe aplicar un valor de potencial E_C [2].

1.1.4. INESTABILIDADES DEL POTENCIOSTATO

Como cualquier instrumento, un potencióstato presenta distintos problemas, los más comunes son:

- Características no ideales de los amplificadores operacionales.
- Conductividad finita de la disolución.
- Componentes capacitivos de la celda electroquímica.
- Resistencia interna del electrodo de referencia.
- Inestabilidades.
- Resistencia de la disolución.

De estos problemas, el más relevante es el de las inestabilidades, que genera oscilaciones en las señales de voltaje y corriente.

Los problemas de inestabilidad pueden tener su origen tanto en el circuito de control de potencial como en el de medición de corriente, en la Figura 1.6 se muestra un diagrama simplificado del circuito electrónico que se utiliza en la construcción de un potencióstato.

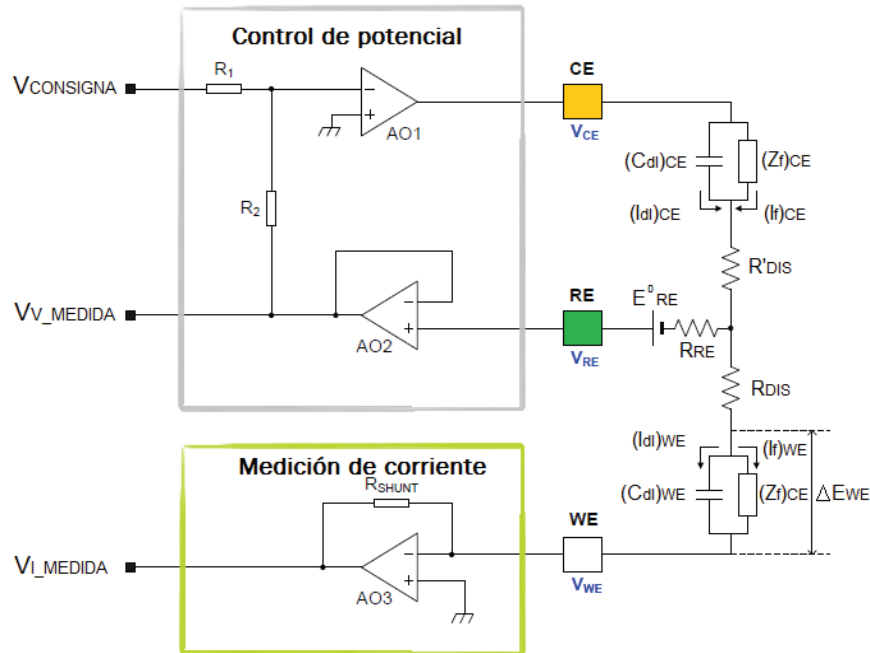


Figura 1.6. Diagrama simplificado de un potenciostato.

En [3] se define una función de transferencia simplificada del bloque de control de potencial. En esta función es posible anular el cociente bajo determinadas condiciones, las cuales dependen de la ganancia del amplificador operacional en bucle abierto, características de la celda electroquímica y la resistencia shunt de medida de corriente. Si el cociente de la función de transferencia total del potenciostato es cero o un valor cercano, provocará que la salida de voltaje se sature o entre en oscilación. Para evitar esto, es recomendable limitar el ancho de banda del circuito de voltaje a través de un capacitor en el bucle de realimentación de dicho circuito.

En [4] se realiza un análisis de inestabilidades del circuito de medición de corriente, la configuración usada es un convertidor de corriente a voltaje. En el modelo propuesto la ganancia considerada en lazo abierto del operacional no es infinita, por tal motivo aparece un componente inductivo. Este componente inductivo entra en resonancia para determinadas frecuencias y valores de la resistencia shunt con la capacitancia de la celda electroquímica, produciéndose una operación en la región inestable. Para evitar estos problemas se deben utilizar resistencias shunt bajas (lo cual no es posible cuando se deben medir

bajos valores de corriente), y un capacitor en paralelo con la resistencia shunt para que compense el componente inductivo.

En [5] y [6] se realiza un análisis de inestabilidades de la celda electroquímica, la cual introduce un desfase que puede provocar que el circuito de control de voltaje entre en la región de inestabilidad. Para evitar esto se propone reducir la impedancia del electrodo de referencia y disminuir el ancho de banda del circuito de control de voltaje, esto se logra añadiendo una resistencia en serie con el electrodo auxiliar o colocando un capacitor en paralelo a la resistencia shunt del circuito de medición de corriente.

La Figura 1.7 muestra el circuito final con las respectivas consideraciones para evitar entrar en la región de inestabilidad.

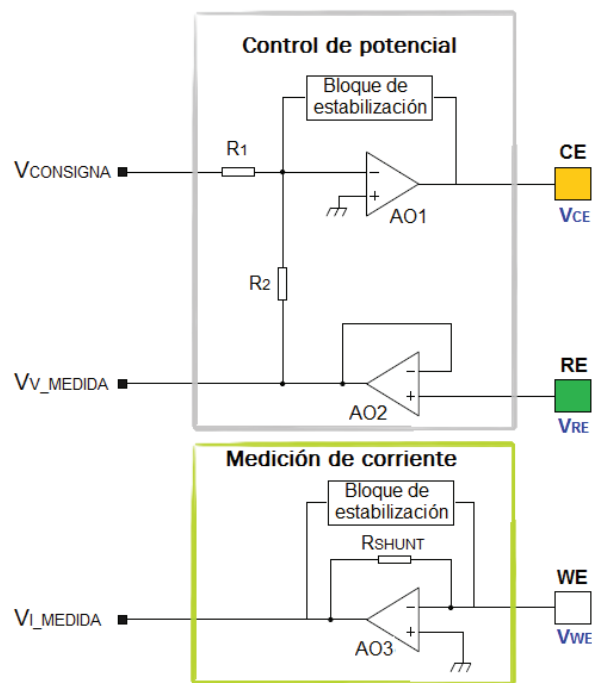


Figura 1.7. Diagrama simplificado de un potenciostato con circuito de estabilización.

Otro problema que se presenta comúnmente en los potenciostatos es el de la resistencia de la disolución, el cual repercute en el potencial que realmente se aplica al electrodo de trabajo. En (1.3) se muestra la relación de potenciales.

$$\Delta E_{WE} = -V_{consigna} - E_{RE}^0 - R_{DIS} * I_{DIS} \quad (1.3)$$

Donde:

ΔE_{WE} = Caída de potencial en el electrodo de trabajo.

$V_{consigna}$ = Voltaje que se desea establecer en el electrodo de referencia.

E_{RE}^0 = Voltaje interno del electrodo de referencia.

R_{DIS} = Resistencia de la disolución.

I_{DIS} = Corriente en la disolución.

Idealmente se debería tener $\Delta E_{WE} = -V_{consigna}$ pero en (1.3) se observa que existe una diferencia de potencial entre el voltaje de consigna y el que se aplica al electrodo de trabajo ($-E_{RE}^0 - R_{DIS} * I_{DIS}$). Este error es generado por el potencial del electrodo de referencia y por la caída de potencial en la disolución, utilizando el electrodo de referencia adecuado (Plata - Cloruro de plata) se tiene el dato del potencial E_{RE}^0 por lo tanto no representa un problema al establecer un voltaje de consigna. Pero la caída de voltaje en la disolución si representa un problema ya que no se puede saber con exactitud, debido a que la conductividad y la corriente varían según avanza el experimento.

Para minimizar este problema, se puede aumentar la conductividad de la disolución añadiendo un electrolito de soporte, otra opción es la de acercar mucho el electrodo de trabajo al electrodo de referencia. Sin embargo, si se desea tener una gran exactitud al momento de aplicar el potencial al electrodo de trabajo, se debería medir el valor de la resistividad de la disolución durante el tiempo de ensayo en intervalos de tiempos cortos y así recalcular a cada instante el valor de consigna de voltaje, tomando en cuenta la corrección.

1.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.2.1. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Existen distintos métodos para realizar análisis electroquímico, se diferencian por que unos se enfocan al estudio de los procesos que se dan en la interfaz electrodo-disolución y otros se aplican en el seno de la disolución.

Dentro de los métodos enfocados al estudio de los procesos que se dan en la interfaz electrodo-disolución, los métodos electroquímicos se sub-clasifican en técnicas estáticas y dinámicas.

Las técnicas estáticas se caracterizan por producirse en un sistema en equilibrio, no existe transferencia de cargas.

Las técnicas dinámicas, por otro lado, pueden estar dirigidas al control de la corriente o al control del voltaje (técnicas voltamétricas) y se clasifican en hidrodinámicas y estacionarias. Las estacionarias son aquellas en donde la disolución permanece en reposo mientras se desarrolla el experimento, en cambio en las hidrodinámicas se produce movimiento en la disolución con el fin de que el proceso de reacción se dé de una manera más fácil.

El movimiento se produce de tres maneras:

- Rotando el electrodo.
- Agitando la disolución.
- Circulando un flujo de disolución por la superficie del electrodo.

Las técnicas dinámicas más utilizadas son la que controlan el voltaje, dentro de estas se encuentran:

- Voltametría de barrido lineal.
- Voltametría cíclica.
- Voltametría de redisolución.
- Voltametría de pulsos.
- Cronoamperometría.
- Culombimetría controlada por tensión.

En la Figura 1.8 se explica de mejor manera la clasificación de los métodos electroquímicos. [2]

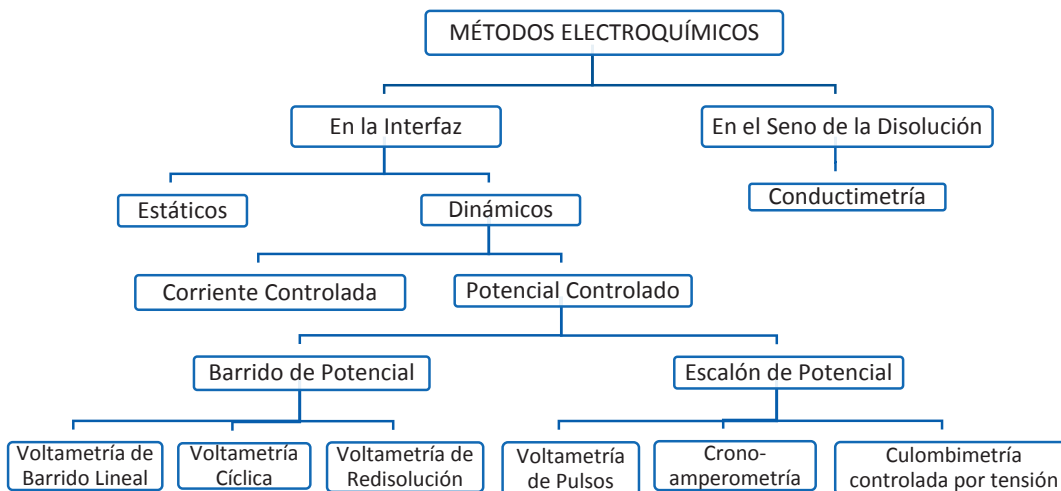


Figura 1.8. Clasificación de los métodos electroquímicos.

1.2.2. TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Como se mencionó anteriormente, las técnicas voltamétricas son aquellas en las que se controla el voltaje. Existe una gran cantidad de técnicas voltamétricas, la siguiente clasificación se hace en base al tipo de potencial que se aplica:

- De barrido
 - Voltametría de barrido lineal.
 - Voltametría de redisolución.
 - Voltametría cíclica.
- De pulsos
 - Voltametría de pulsos de pequeña amplitud.
 - Voltametría de pulsos de gran amplitud.

Voltametría de barrido lineal. En este tipo de experimento se aplica un potencial al electrodo de trabajo que aumenta de manera lineal con una pendiente constante de entre $10 \frac{mV}{s}$ y $10 \frac{V}{s}$, para posteriormente medir la corriente resultante.

Luego de obtener los datos de potencial y corriente se procede a representar la evolución de corriente en función del potencial aplicado, este tipo de gráficas se conoce como voltagrama o voltamograma.

En estas gráficas se logra observar el aumento de corriente que sucede cuando se alcanza el potencial de reacción. Se debe tener en cuenta que cada vez que se alcanza el voltaje de reacción la concentración de las especies que reaccionan disminuye, y si no existe ningún proceso hidrodinámico entonces la corriente empezará a caer. La Figura 1.9 muestra las gráficas características de una voltimetría de barrido lineal.

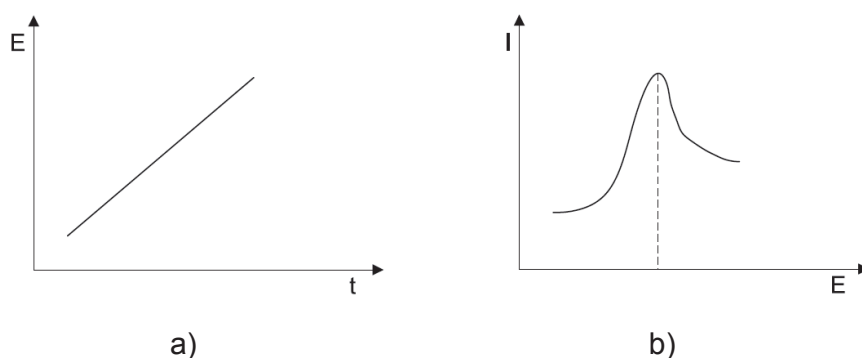


Figura 1.9. Gráficas características de la voltimetría de barrido lineal. a) Potencial aplicado en función del tiempo. b) Voltagrama de barrido lineal.

Voltimetría de redisolución. Esta técnica es muy similar a la anterior con la diferencia de que requiere un proceso adicional, en el que se añade el analito (componente de interés a analizar en una muestra) en la superficie del electrodo a través de una oxidación o de una reducción aplicando un potencial constante. Luego de esto se realiza una etapa de reposo y finalmente se realiza el barrido lineal que producirá la reacción inversa a la desarrollada en la fase de deposición, retirando de esta manera el analito de la superficie del electrodo. Para asegurar una correcta deposición del analito es necesario realizar una agitación o hacer girar el electrodo.

Voltimetría cíclica. Es similar a la voltimetría lineal, pero al momento de alcanzar el potencial máximo se realiza un nuevo barrido en sentido contrario

hasta alcanzar el potencial mínimo. La Figura 1.10 muestra las gráficas características de una voltametría cíclica.

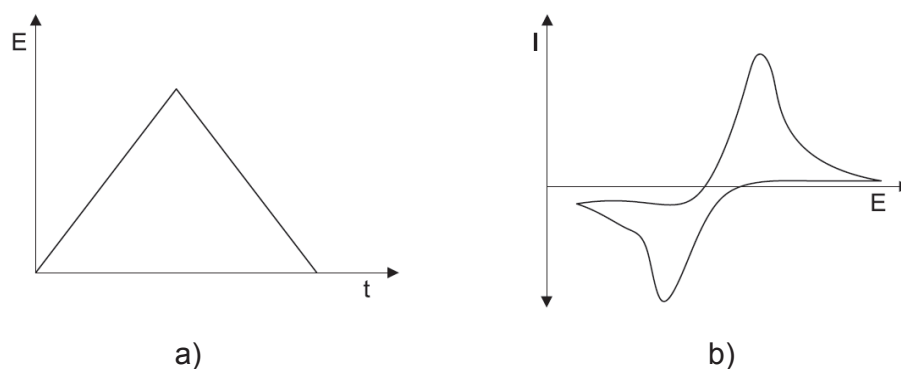


Figura 1.10. Gráficas características de una voltametría Cíclica. a) Potencial aplicado en función del tiempo. b) Voltagrama cíclico.

Voltametría de pulsos de pequeña amplitud. En este grupo están las técnicas en las cuales se incrementa el voltaje aplicado al electrodo en pequeños escalones, o mediante pequeños pulsos cuyo nivel de continua aumenta discretamente, y al mismo se mide la corriente resultante. La Figura 1.11 muestra ejemplos de voltajes aplicados en voltametrías de pulsos de pequeña amplitud.

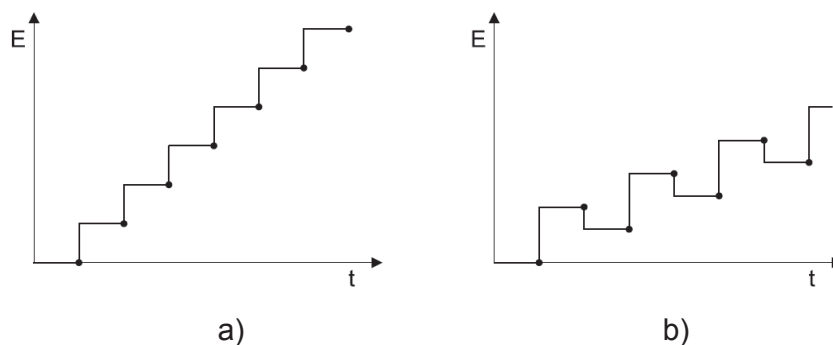


Figura 1.11. Ejemplos de voltajes aplicados en la voltametría de pulsos de pequeña amplitud. a) Escalera. b) Onda cuadrada.

Voltametría de pulsos de gran amplitud. En este caso, como su nombre lo indica, la amplitud del pulso es mayor. Existen dos técnicas: en la primera se aplican pulsos de amplitud creciente y la corriente se mide al final de cada punto, en la segunda técnica se aplica uno o dos pulsos y la corriente se muestrea con

una periodicidad mucho menor que la duración de pulsos externos. La Figura 1.12 muestra las técnicas de voltametrías de pulsos de gran amplitud.

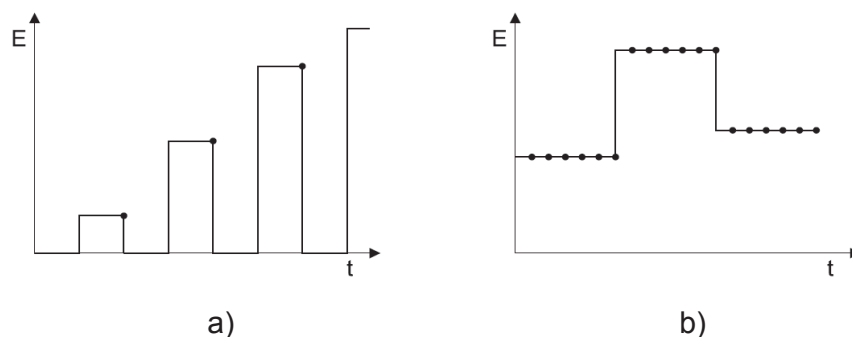


Figura 1.12. Técnicas de voltametría de pulsos de gran amplitud. a) Voltametría de pulsos normal. b) Cronoamperometría.

Cabe mencionar que la meta de la cronoamperometría no es la obtención de un voltagrama, sino estudiar la evolución temporal de la corriente en el electrodo cuando a este se le aplica escalones de potencial.

1.3. TIPOS DE ELECTRODOS

Los electrodos se dividen según su función en tres tipos:

- Referencia.
- Trabajo.
- Auxiliar.

1.3.1. ELECTRODO DE REFERENCIA

En la mayor parte de experimentos electroquímicos es deseable tener un electrodo con un voltaje conocido, constante e invariable frente a la solución que se desea analizar. Este tipo de electrodo se lo conoce como electrodo de referencia. Para lograr satisfacer este conjunto de características en el electrodo, este debe estar constituido por elementos especiales. Los electrodos más comúnmente utilizados para desempeñar esta función son los de Plata-Cloruro de Plata. [7] [2] [8]

- **Electrodo Plata-Cloruro de Plata.** Está formado por un hilo de plata (Ag) sobre el cual se deposita cloruro de plata (AgCl) mediante un proceso electroquímico en una solución de cloruro de potasio (KCl) o cloruro de sodio (NaCl), en el cual el hilo de plata actúa como ánodo. Este electrodo presenta un voltaje de +0.197V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

1.3.2. ELECTRODO DE TRABAJO

El electrodo de trabajo es donde la reacción electroquímica toma lugar. En muchos experimentos electroquímicos el electrodo de trabajo está compuesto de un material inerte como oro, platino o cristal de carbón. En experimentos de pruebas de corrosión, el electrodo de trabajo está compuesto de una muestra de metal que se corroe. [2] [1]

En un potencióstato el electrodo de trabajo se conecta directamente al ánodo o al cátodo de la fuente de alimentación.

Los electrodos de trabajo pueden clasificarse en:

- Electrodos metálicos
 - Primer tipo: aquellos que están en contacto con una disolución que contiene su propio ion.
 - Segundo tipo: cuando el potencial de un electrodo del primer tipo responde al potencial de otro ion que está en equilibrio con el ion del metal.
 - Redox.- es un electrodo cuyo potencial está determinado por una reacción de oxidación/reducción en la cual no participa el ion del metal.
- Electrodos selectivos de iones.
 - Electrodos ISFET.

1.3.3. ELECTRODO AUXILIAR

Este electrodo está formado por un material conductor que completa el circuito eléctrico con el electrodo de trabajo. Generalmente el electrodo auxiliar está compuesto de un conductor inerte como platino o grafito.

1.4. AMPLIFICADORES OPERACIONALES

1.4.1. CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES.

Los amplificadores operacionales son parte fundamental del potencióstato, pues estos permiten amplificar, sumar, restar y acondicionar las señales tanto de entrada como de salida. Un amplificador operacional es un dispositivo con características especiales, idealmente: [9] [10]

- Ganancia lazo abierto → Infinita
- Resistencia de entrada → Infinita
- Resistencia de salida → Nula
- Ancho de banda → Infinita

Pero en la realidad estas características no se cumplen, por lo que antes de adquirir un amplificador operacional se debe tener en cuenta las siguientes características:

- **Ganancia lazo abierto.** Los dispositivos actuales presentan ganancias entre 10^4 y 10^8 , siendo su ganancia típica 10^5 . La ganancia en lazo abierto depende de la frecuencia, dándose que a altas frecuencias la ganancia disminuye, lo cual es un aspecto muy importante a tomar en cuenta.
- **Ancho de banda.** Es la frecuencia máxima a la cual el amplificador operacional mantendrá la ganancia a la cual fue diseñada, si se incrementa la frecuencia entonces la ganancia empezará a disminuir. La frecuencia a la cual la ganancia en lazo abierto se convierte en uno, se conoce como ancho de banda unitario (unity-gain bandwidth). El ancho de banda para amplificadores operacionales de propósito general está entre 5 y 20 MHz. El ancho de banda funcional es aquel que se encuentra uno o 2 magnitudes por debajo del ancho de banda unitario.
- **Tasa de cambio.** Es la tasa máxima de cambio de voltaje en la salida del amplificador operacional como respuesta a una señal pasó de gran amplitud en la entrada. Los valores van desde 100V/s a 1000V/us. El tiempo mínimo necesario

para una transición sobre el máximo valor a la salida debe estar en el orden de 1 a 10 μ s.

- **Tiempo de establecimiento.** Se lo conoce como el tiempo necesario para lograr obtener una salida con un error entre el 0.1 y 0.01% cuando a la entrada se aplica una señal paso ideal.
- **Impedancia de entrada.** La impedancia de entrada en los dispositivos reales esta entre 10^5 y 10^{13} . Se requieren altas impedancias en aplicaciones más exigentes, para no tener pérdidas de voltaje a la entrada del amplificador operacional.
- **Límites de salida.** Los límites de voltaje a la salida del amplificador operacional están determinados por las fuentes de alimentación del amplificador operacional. La corriente a la salida fluye libremente a la carga hasta que se sobrepasan los límites, típicamente estos límites son de +- 5 a 100mA.
- **Offset de Voltaje.** En un amplificador operacional para una entrada igual a cero no se obtiene una salida de cero, al contrario existe un pequeño voltaje a la salida conocido como offset.

1.4.2. CONFIGURACIONES BÁSICAS

Gracias a las características de los amplificadores operacionales se puede notar que cuando existe un pequeño voltaje diferencial a la entrada el amplificador, éste se puede saturar, por tal motivo es imprescindible trabajar con una configuración preestablecida. La manera para estabilizar la salida del amplificador es a través de una realimentación desde la salida hasta la entrada inversora del mismo, la forma en que se realiza esta realimentación dará lugar a propiedades específicas del amplificador. A continuación se presentan las principales configuraciones de un amplificador operacional.

1.4.2.1. Seguidor de corriente

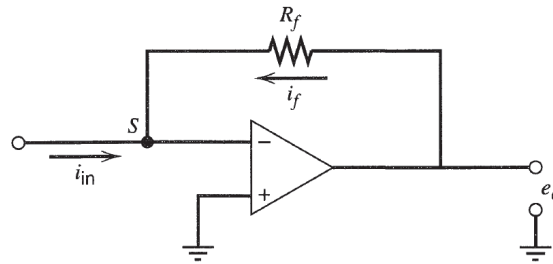


Figura 1.13. Seguidor de Corriente.

Es más conocido como convertidor de corriente a voltaje, y se lo muestra en la Figura 1.13. La resistencia R_f es la que realiza la realimentación desde la salida hasta la entrada no inversora, generando una corriente de realimentación i_f . La señal de entrada es i_{in} . Gracias a la ley de Kirchhoff la suma de corrientes en el punto S debe ser igual a cero, despreciando las corrientes de entrada al amplificador (ya que se presentan en el orden de los pico faradios), se tiene (1.4).

$$i_f = -i_{in} \quad (1.4)$$

Gracias a la ley de Ohm obtenemos (1.5).

$$\frac{e_0 - e_s}{R_f} = -i_{in} \quad (1.5)$$

Donde:

e_0 = Potencial de salida.

e_s = Potencial en el punto S.

Si reemplazamos en (1.4) tenemos como resultado (1.6).

$$e_0 = -i_{in} * R_f \quad (1.6)$$

De esta manera se logra demostrar que el voltaje de salida es proporcional a la corriente de entrada escalada por un factor dado por la resistencia R_f .

1.4.2.2. Amplificador inversor

Este circuito difiere del circuito anterior solo por la resistencia de entrada, la cual controla la corriente de entrada en función del voltaje de entrada. El análisis para

este circuito es igual al del circuito seguidor de corriente. La Figura 1.14 muestra la configuración del amplificador inversor.

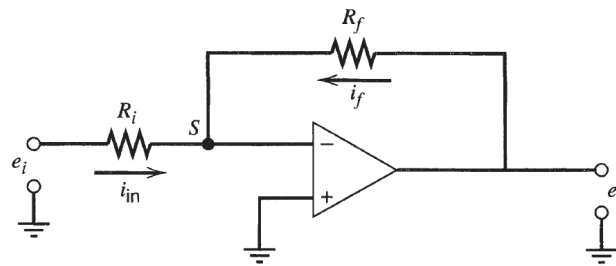


Figura 1.14. Amplificador Inversor.

La ecuación (1.7) describe el funcionamiento de este circuito.

$$e_o = -e_i \left(\frac{R_f}{R_i} \right) \quad (1.7)$$

Donde:

e_o = Voltaje de salida.

e_i = Voltaje de entrada.

R_f = Resistencia de realimentación.

R_i = Resistencia de entrada al amplificador.

Según la relación que se escoja entre las resistencias $\frac{R_f}{R_i}$ se podrá determinar una amplificación o en su defecto un escalamiento de la señal de entrada.

Se debe tener en cuenta que la fuente de voltaje de entrada debe lograr satisfacer la corriente de entrada, por tanto el valor óhmico de las resistencias deberá estar entre valores de 1 a 100KΩ.

1.4.2.3. Amplificador no inversor

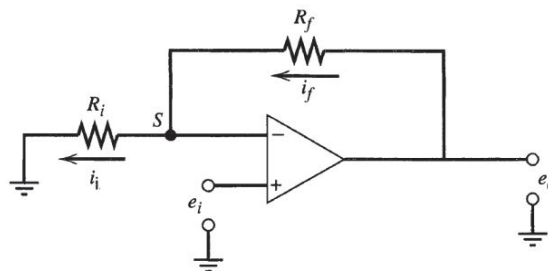


Figura 1.15. Amplificador No Inversor.

Este tipo de amplificador se caracteriza por no desfasar la señal de entrada y además no permitir escalar la señal, solo amplificarla. La Figura 1.15 muestra la configuración de este circuito.

La resistencia de entrada al amplificador es R_i y la resistencia de entrada del amplificador operacional es teóricamente infinita. Si se considera una diferencia de potencial entre los terminales de entrada de cero, se puede suponer que tanto el terminal inversor como el no inversor tienen un potencial de entrada e_i . Con estas consideraciones se logra obtener una corriente de entrada i_i mostrada en (1.8).

$$i_i = \frac{e_i}{R_i} \quad (1.8)$$

La dirección de i_i depende de la polaridad del voltaje de entrada (e_i).

La caída de voltaje en la resistencia de realimentación V_f está determinada por (1.9).

$$V_f = i_f * R_f \quad (1.9)$$

Donde:

R_f = Resistencia de realimentación.

i_f = Corriente de realimentación.

Como la corriente que entra al amplificador operacional es despreciable tenemos (1.10).

$$V_f = \frac{R_f}{R_i} * e_i \quad (1.10)$$

Aplicando la ley de ohm obtenemos la relación entre el voltaje de entrada e_i y el voltaje de salida e_o , mostrado en (1.11).

$$e_o = \left(\frac{R_f}{R_i} + 1 \right) * e_i \quad (1.11)$$

1.4.2.4. Sumador

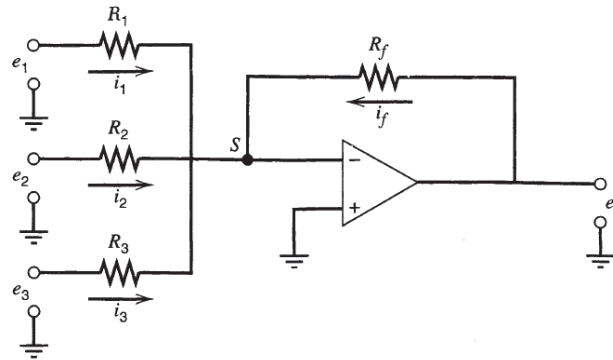


Figura 1.16. Sumador.

Este circuito, al igual que el amplificador inversor, parte del circuito seguidor de corriente, con la diferencia de que a la entrada se tiene más de una fuente. En la Figura 1.16 se tienen tres fuentes de entrada: (e_1, e_2 y e_3), produciendo tres corrientes de entrada (i_1, i_2 y i_3). Estas corrientes según la ley de Kirchhoff se suman en el nodo S. La ecuación que describe el funcionamiento del circuito sumador se muestra en (1.12).

$$e_0 = - \left[e_1 \left(\frac{R_f}{R_1} \right) + e_2 \left(\frac{R_f}{R_2} \right) + e_3 \left(\frac{R_f}{R_3} \right) \right] \quad (1.12)$$

Donde:

R_f = Resistencia de realimentación.

R_1 = Resistencia de la entrada 1.

R_2 = Resistencia de la entrada 2.

R_3 = Resistencia de la entrada 3.

1.4.2.5. Seguidor de voltaje

Este circuito permite obtener a la salida el mismo voltaje de entrada. Su función principal es la de realizar un ajuste de impedancias pues ofrece una alta impedancia de entrada y una muy baja impedancia de salida; siendo así que este circuito puede aceptar como entrada la señal de un dispositivo que no pueda entregar una corriente adecuada (como un electrodo de vidrio) y ofrecer al mismo

tiempo un voltaje a una carga significante. Esta configuración funciona como un intermediario que permite realizar medidas de voltaje sin perturbar el mismo, la Figura 1.17 muestra la configuración del circuito.

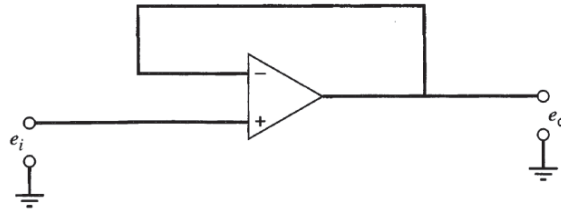


Figura 1.17. Seguidor de Voltaje.

1.4.2.6. Funciones de control

La Figura 1.18 muestra un arreglo en donde el potencial del punto A puede ser controlado. Como la entrada no inversora se encuentra conectada a tierra puede ser considerada como una tierra virtual, de tal forma en el punto A se podrá obtener un voltaje $-e_i$. Para cumplir esta condición el amplificador ajusta su salida e_o , gracias a la realimentación del circuito que pasa por la fuente de voltaje que en este caso es una batería.

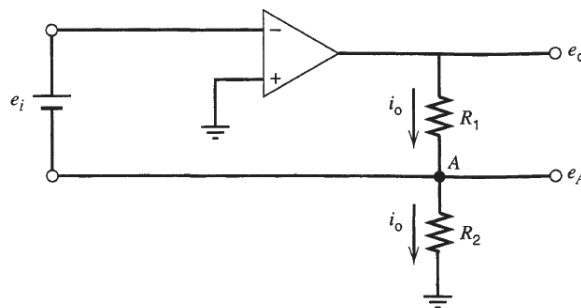


Figura 1.18. Funciones de Control.

1.5. FILTROS ANALÓGICOS

En las palabras de Webster “Un filtro es un dispositivo que deja pasar señales eléctricas a ciertas frecuencias o un rango de frecuencias mientras previene el paso de otras”. [11] [10]

Los filtros son usados en una gran variedad de aplicaciones: en telecomunicaciones, audio, adquisición de datos, etc. Debido a su amplio rango de usos existen distintas configuraciones dedicadas a resolver las necesidades según la aplicación. Una preclasificación de los filtros es:

– Filtros Activos. Utilizan elementos activos (amplificadores operacionales). Mediante este tipo de filtros se puede realizar un sistema complejo de filtrado poniendo en serie distintos filtros simples y además se puede generar una ganancia según sea necesario. Sus desventajas son:

- Requieren una fuente de alimentación para energizar los amplificadores operacionales.
- La respuesta en altas frecuencias es limitada, según las características del amplificador operacional.

– Filtros Pasivos.- Se caracterizan por usar únicamente componentes pasivos, es decir resistencias, capacitores y bobinas. Su implementación y diseño son muy sencillos. Se los utiliza en aplicaciones de altas potencias y altas frecuencias. Las desventajas que presentan son:

- La respuesta en frecuencia es limitada al valor de los componentes pasivos.
- Las inductancias son difíciles de encontrar y los valores se incrementan en bajas frecuencias.
- Su respuesta a la frecuencia puede tener variaciones importantes con respecto a la función ideal.

Un filtro pasivo se usa en altas frecuencias (>1 MHz) y un filtro activo se usa en frecuencias bajas (1Hz a 1MHz).

Las formas más comunes en las que se pueden trabajar los filtros pasivos o activos son:

- Filtros pasa Bajos.
- Filtros pasa Altos.
- Filtros pasa Banda.

1.5.1. FILTROS PASA BAJOS

Las configuraciones más sencillas de un filtro pasa bajos son los circuitos RLC o RC, mostrados en la Figura 1.19.

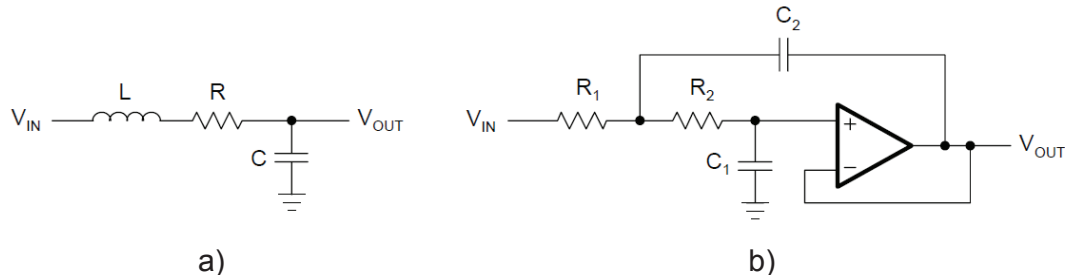


Figura 1.19. Configuraciones de Filtros Pasa Bajos. a) Filtro RLC Pasivo Pasa Bajos. b) Filtro RC Activo Pasa Bajos.

Como su nombre lo dice, es un filtro que permite el paso de frecuencias menores a la frecuencia de corte, su respuesta ideal y real se muestran en la Figura 1.20.

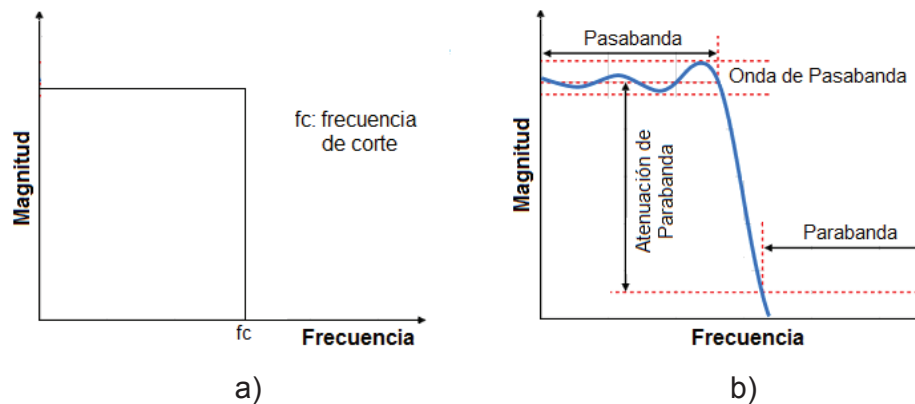


Figura 1.20. Respuestas de un Filtro Pasa Bajos. a) Filtro Pasa Bajos Ideal. b) Filtro Pasa Bajos Real.

Existen algunos tipos de filtros pasa bajos, entre ellos se encuentran:

- Butterworth. Es un filtro pasa bajos que tiene como objetivo disminuir en lo máximo posible las oscilaciones que se presentan en la banda de paso.
- Tschebyscheff. Su transición entre la banda de paso y la banda de rechazo es muy abrupta, pero presenta un rizado en la banda de paso mayor que el filtro anterior.
- Bessel. Es un filtro diseñado para tener una respuesta lineal con respecto a la fase en un amplio rango de frecuencias, es por este aspecto que este filtro no

distorsiona las señales, pero presentan una mayor zona de transición entre la banda de paso y banda de rechazo.

1.5.2. FILTROS PASA ALTOS

En este tipo de filtros la banda de rechazo es para frecuencias menores a la de corte, de tal forma permite el paso de frecuencias superiores a la de corte. En la Figura 1.21 se logra observar su respuesta ideal y real.

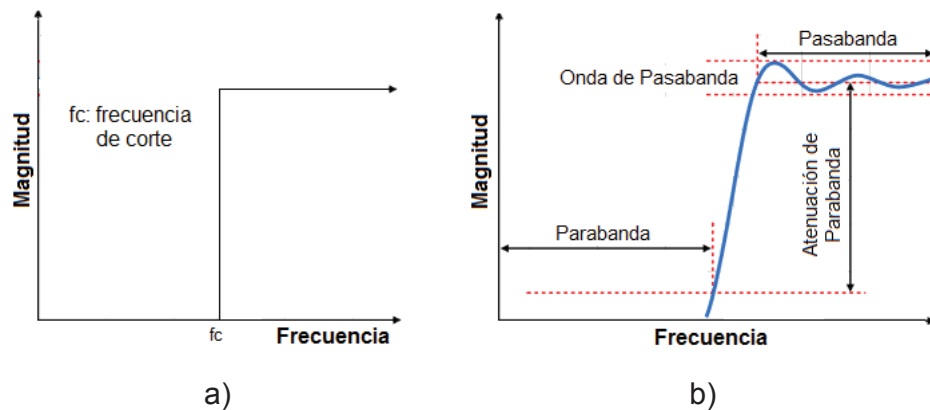


Figura 1.21. Respuestas de un Filtro Pasa Altos. a) Filtro Pasa Altos Ideal. b) Filtro Pasa Altos Real.

1.5.3. FILTROS PASA BANDAS

Se puede decir que es una intersección entre las bandas de paso de un filtro pasa bajo y pasa alto, pues este filtro permite el paso de frecuencias que se encuentren dentro de un determinado rango. En la Figura 1.22 se logra observar su respuesta ideal y real respectivamente.

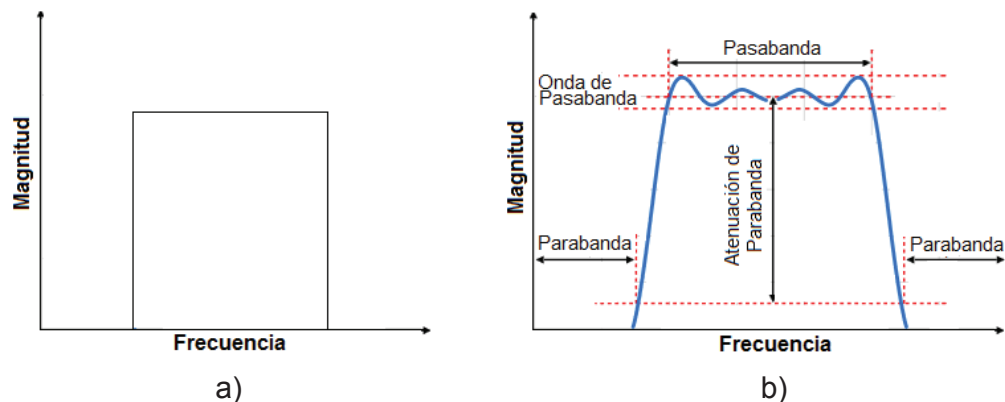


Figura 1.22. Respuestas de un Filtro Pasa Bandas. a) Filtro Pasa Bandas Ideal. b) Filtro Pasa Bandas Real.

1.6. MICROCONTROLADORES

Son dispositivos electrónicos que integran en un espacio muy pequeño un procesador o unidad de procesamiento central (CPU), una memoria y varios periféricos. Gracias a la versatilidad de uso, los microcontroladores son utilizados como cerebro de sistemas embebidos para aplicaciones de robótica, medicina, industria, etc. Las características más comunes de un microcontrolador son:

- Unidad de Procesamiento Central (CPU). Es el corazón del microcontrolador pues se encarga de procesar el código generado por el programador y cumplir tareas específicas. Su presentación típica es de 8 bits pero también puede ser de 16 o 32 bits. Tienen 2 tipos de arquitecturas :
 - Harvard. Bus de datos separado del bus de instrucciones.
 - Von Neumann. Bus de datos compartido con el bus de instrucciones.

La diferencia fundamental entre los microcontroladores de 8, 16 y 32 bits es el número de bits que pueden manejar por instrucción. Si se utiliza un microcontrolador de 8 bits este podrá hacer operaciones matemáticas que den como resultado un número entre 0 y 255. Si se desea hacer operaciones con números más grandes es necesario hacerlo por partes. En cambio con un microcontrolador de 16 bits es posible realizar operaciones que abarcan resultados entre 0 y 65535 y con uno de 32 bits se logran resultados entre 0 y $4.29497 \cdot 10^9$. Además de las ventajas en las operaciones, los microcontroladores de 16 y 32 bits poseen periféricos más avanzados que uno de 8 bits.

- Memoria de programa. Puede ser una memoria ROM, EPROM, EEPROM o Flash que se encargan de almacenar las instrucciones que debe ejecutar el CPU.
- Memoria de datos. Es la memoria que almacena los distintos datos y/o variables que se crean en la ejecución del código, a esta memoria se la conoce como RAM.
- Reloj. Es un cristal de cuarzo o circuitos resonantes RC que generan señales oscilatorias que permiten al CPU sincronizarse con los periféricos y ejecutar las instrucciones.

- Periféricos. Son dispositivos que permiten la interacción entre el CPU y el medio externo, dentro de los periféricos más comunes están:
 - SPI. Periférico de comunicación serial para intercambiar información con otros dispositivos o microcontroladores, este tipo de comunicación es para cortas distancias y velocidades de comunicación muy rápidas.
 - UART. Periférico de comunicación serial universal.
 - Conversor análogo digital. Periférico que permite digitalizar una señal analógica que se encuentra dentro de un rango determinado de voltajes.
 - Conversores digital análogo. Permite establecer un valor de voltaje variable en un rango determinado según un valor digital.
 - Timer's. Permiten establecer contadores basados en el reloj interno del microcontrolador.

Otro aspecto importante en un microcontrolador es la forma en que puede interactuar con el medio externo, es por eso que los pines de los microcontroladores son bidireccionales, es decir pueden enviar y recibir información. Además tienen pines asociados a periféricos para ejecutar actividades especiales según el tipo de interacción que se desea.

A las interacciones con el medio externo se las puede realizar de dos formas, la primera es monitoreando los pines todo el tiempo en el programa principal y si existe un cambio de estado realizar una acción. La segunda es asociando un pin o varios pines a interrupciones para evitar monitorear el o los pines en el programa principal. Si existe un cambio de estado del pin asociado a la interrupción, la ejecución del programa principal se pausa para dar inicio a instrucciones que permitan ejecutar la acción correspondiente.

Se debe tener en cuenta que no todas las interrupciones son utilizadas para interactuar con el medio externo, existen interrupciones internas que permiten una interacción entre el CPU y los periféricos.

1.7. SOFTWARES DE POTENCIOSTATOS COMERCIALES

El software que ofrece un potenciostato comercial es una interfaz de usuario que permite definir los parámetros bajo los cuales se realizan los experimentos, entregando como resultado la gráfica de los datos obtenidos en el experimento.

Dependiendo de la marca y el tipo de potenciostato los parámetros a configurar y la interfaz de usuario varía. Las diferencias entre los softwares de potenciostatos comerciales son más de forma que de contenido, ya que en todo software se encontrarán al menos las siguientes opciones:

- Técnicas electroquímicas disponibles.
- Configuración de parámetros iniciales bajo los cuales se desarrolla el experimento.
- Botones de control del experimento (play, pause, stop).
- Sección de gráficas, lugar en donde se grafican los resultados del experimento.

En la Figura 1.23 y la Figura 1.24 se muestran dos softwares de distintos potenciostatos.

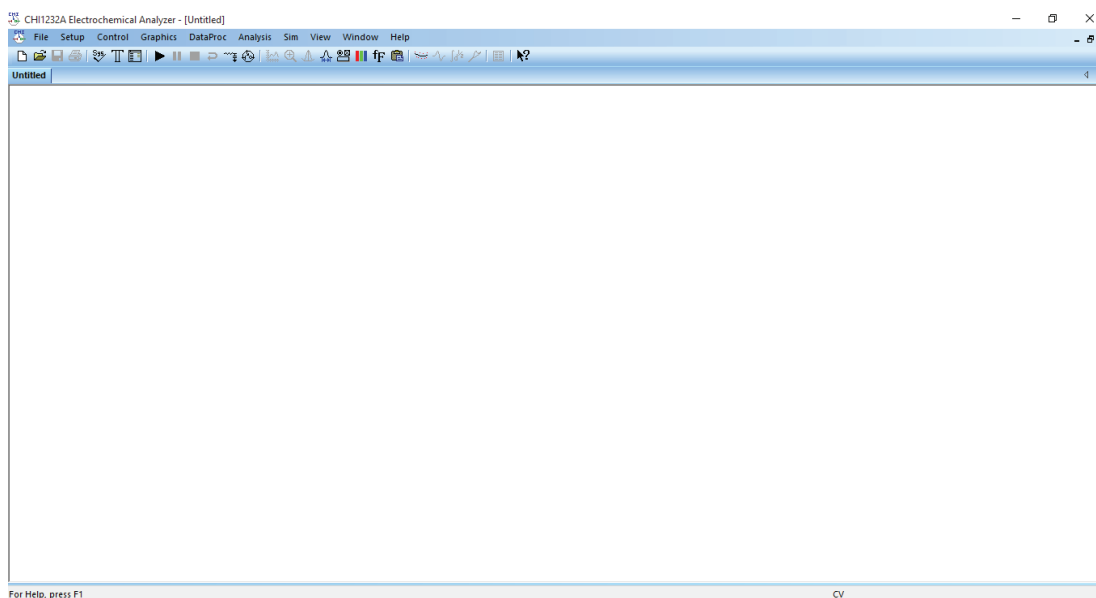


Figura 1.23. Software del potenciostato comercial CHI1232.

En la Figura 1.23 correspondiente al software del potenciostato modelo CHI1232, se puede observar los menús y botones de configuración del experimento, así

como el área correspondiente a la sección de gráficas. Los principales botones y opciones de menú corresponden a la elección de técnica, parámetros, inicio, pausa y continuar. El software permite también abrir y guardar las gráficas de los experimentos realizados, así como exportar los datos de los experimentos a Excel.

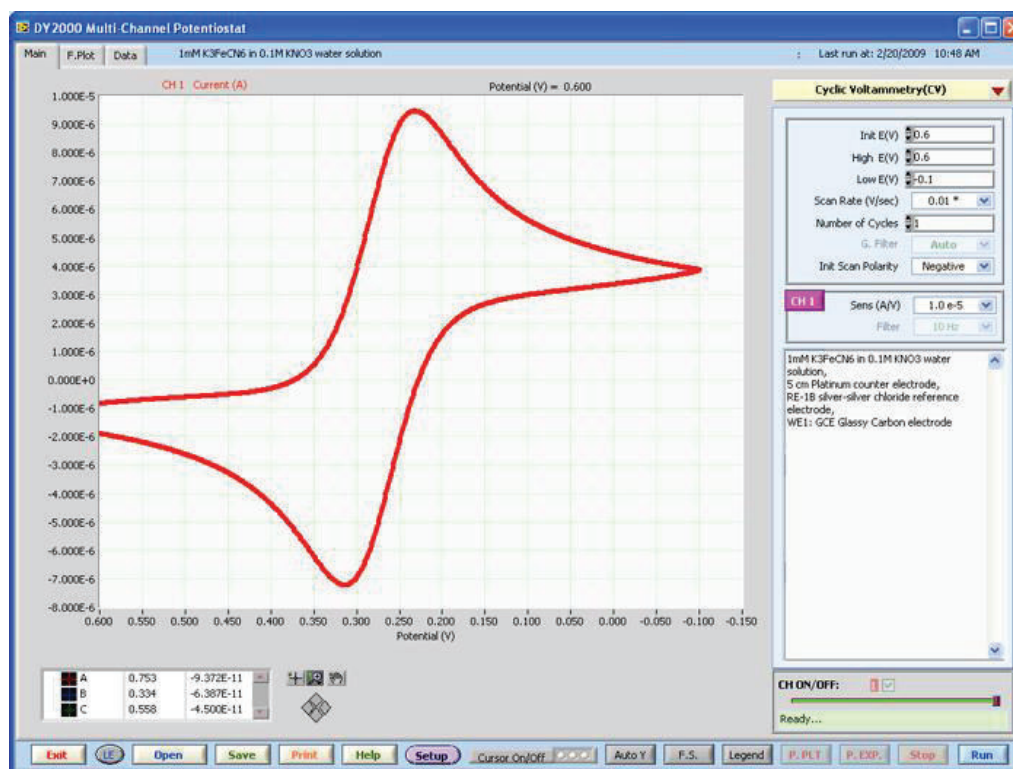


Figura 1.24. Software del potenciostato comercial DY2100.

En la Figura 1.24 se observa la gráfica de un experimento electroquímico realizado con el software del potenciostato comercial DY2100. En la parte derecha de la pantalla se muestran los valores de los parámetros de técnica previamente ingresados.

En base a los elementos comunes entre los softwares de potenciostato se diseñará una interfaz de usuario que contenga como mínimo estos elementos.

Realizado el estudio de los temas pertinentes, se tiene un criterio general del proceso a implementar y el tipo de elementos electrónicos a utilizar en el desarrollo del presente proyecto de titulación.

En la siguiente sección se revisarán los elementos utilizados en la implementación del hardware, así como las configuraciones y diseños realizados.

CAPÍTULO 2

CONSTRUCCIÓN DEL HARDWARE

El hardware del potenciostato es el responsable de la generación, acondicionamiento, control y medición de las señales de voltaje y corriente relacionadas a los experimentos electroquímicos. El diagrama de bloques del hardware del potenciostato se muestra en la Figura 2.1.

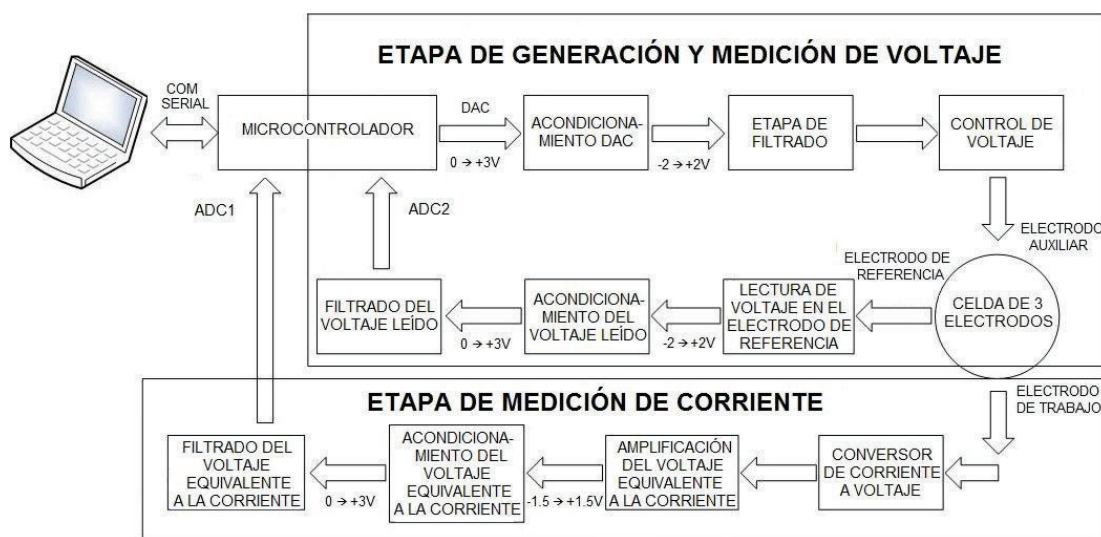


Figura 2.1. Diagrama de bloques del hardware del potenciostato.

En este capítulo se describe la construcción del circuito electrónico del potenciostato, desde la elección de los componentes electrónicos hasta la realización del circuito impreso.

2.1. COMPONENTES ELECTRÓNICOS

Los elementos electrónicos mínimos necesarios para la construcción del potenciostato son:

Activos:

- Amplificador operacional.

- Conversor digital / análogo.
- Conversor análogo / digital.
- Microcontrolador.

Pasivos

- Resistencias.
- Capacitores.

Previo al diseño del hardware del potencioestado, es necesario conocer las técnicas electroquímicas que se van a implementar y sus parámetros.

2.1.1. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS IMPLEMENTADAS

2.1.1.1. Voltametría Cíclica

Requiere la generación de una señal triangular de voltaje. Los principales parámetros de esta técnica se muestran en la Figura 2.2 y se explican a continuación:

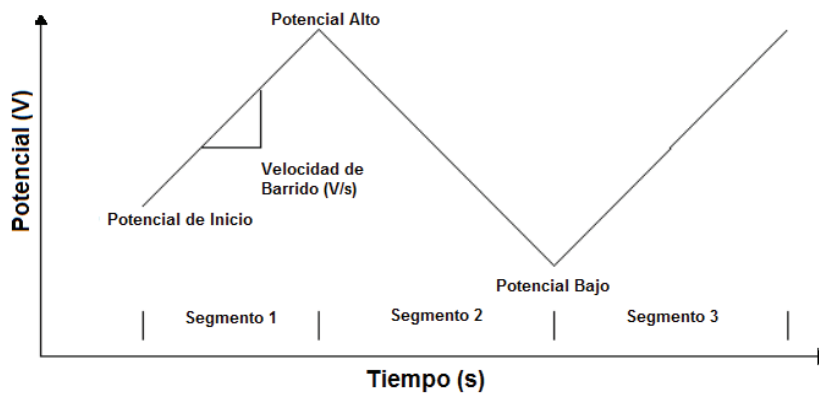


Figura 2.2. Forma de onda y parámetros de la voltametría cíclica.

- Potencial de inicio. Es el primer valor de voltaje de la onda.
- Potencial bajo. Es el mínimo valor de voltaje de la onda.
- Potencial alto. Es el máximo valor de voltaje de la onda.
- Velocidad de barrido. Es la variación de voltaje por unidad de tiempo.
- Número de segmentos. Es la cantidad de semiperiodos de la señal.
- Polaridad de paso inicial. Define si el primer semiciclo de la señal es positivo o negativo.

- Sensibilidad. Determina el valor máximo de corriente que se podrá medir en el experimento.

Los rangos de valores de los parámetros de las técnicas electroquímicas fueron elegidos en base a los rangos de los potenciostatos comerciales; los rangos de trabajo de los parámetros de la voltametría cíclica se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Rangos de trabajo de los parámetros de la voltametría cíclica.

PARÁMETRO	RANGO/CARACTERÍSTICA
Potencial de Inicio	- 2 a 2 (V)
Potencial Bajo	- 2 a 2 (V)
Potencial Alto	- 2 a 2 (V)
Velocidad de Barrido	10 a 1000 (mV/s)
Número de segmentos	1-255
Polaridad de Paso Inicial	Positiva / Negativa
Sensibilidad	$1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ (A/V)

2.1.1.2. Cronoamperometría

En esta técnica se genera una señal cuadrada de voltaje. Los principales parámetros de esta técnica se muestran en la Figura 2.3.

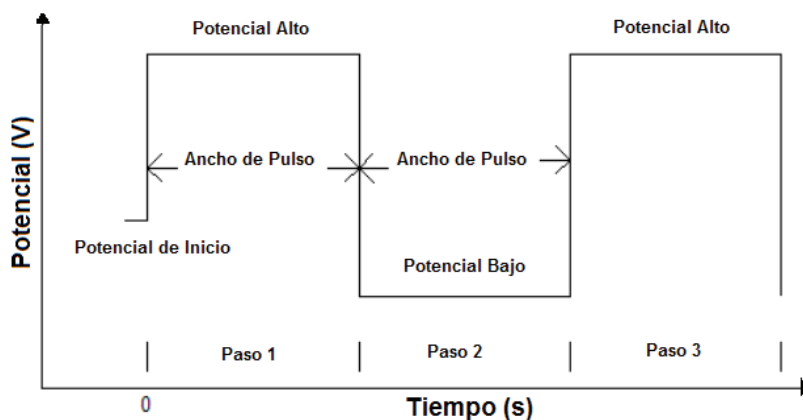


Figura 2.3. Forma de onda y parámetros de la cronoamperometría.

Al igual que en la voltametría cíclica, existe un potencial de inicio, alto y bajo, así como la polaridad de paso inicial y sensibilidad. Los parámetros propios de esta técnica son:

- Número de pasos. Es la cantidad de semiciclos de la onda.

– Ancho de pulso. Ancho (en segundos) de un semiperiodo de la onda.

La Tabla 2.2 muestra los rangos de trabajo de los parámetros de la cronoamperometría.

Tabla 2.2. Parámetros de la cronoamperometría y sus rangos o características.

PARÁMETRO	RANGO/CARACTERÍSTICA
Potencial de Inicio	- 2 a 2 (V)
Potencial Bajo	- 2 a 2 (V)
Potencial Alto	- 2 a 2 (V)
Número de Pasos	1-255
Ancho de Pulsos	1 a 10 (s)
Polaridad de Paso Inicial	Positiva / Negativa
Sensibilidad	$1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ (A/V)

2.1.2. SELECCIÓN DE COMPONENTES

2.1.2.1. Microcontrolador.

Para la generación de las señales de voltaje antes mencionadas, es necesaria la elección de un convertor digital análogo (DAC). Los DAC's pueden ser encontrados en presentaciones de 8, 12 o 16 bits. Entre mayor sea el número de bits mejor será la forma de la señal análoga.

En la actualidad existen muchos microcontroladores que incorporan periféricos como DAC's, ADC's y Timer's. Este es el caso del microcontrolador STM32F407VG, el cual viene montado en una placa de desarrollo que facilita la interconexión de pines. Trabaja a 32 bits y 168 MHz. La Figura 2.4 muestra el aspecto físico de esta placa de desarrollo.

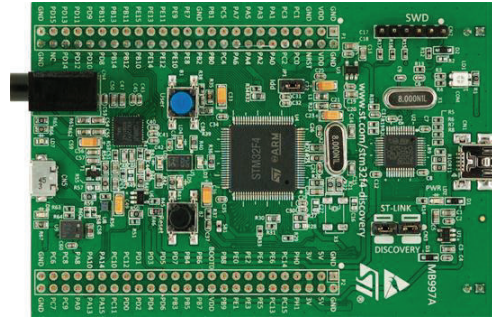


Figura 2.4. Placa de desarrollo del STM32F407VG

Las características principales de esta tarjeta son:

- 1 MB de memoria flash, 192 KB de memoria RAM.
- Conector SWD para su respectiva programación o la depuración del programa.
- Fuente de alimentación a través del USB o una fuente externa de 5V.
- 4 leds para el uso del operador.
- 2 pulsadores, uno de reset y otro para funciones del usuario.
- USB OTG con conector micro-AB.

El microcontrolador presenta las siguientes características:

- Acceso directo a la memoria (DMA).
- Interrupciones externas e internas.
- Conversor análogo digital 12Bits.
- Conversor digital análogo 12Bits.
- Interface para cámara digital.
- Timer's (16 – 32 bits).
- USART.
- USB-OTG.

El STM32F407VG incorpora un conversor digital análogo y un conversor análogo digital, por lo que no es necesario incorporar conversores externos al microcontrolador. Los dos conversores son capaces de trabajar a 12 bits en un rango de voltajes de 0 a 2.9 [V]. A continuación se detallan las principales características de cada conversor.

Conversor análogo digital

- Resolución configurable a 12-bit, 10-bit, 8-bit.
- Generación de interrupción al final de la conversión, final de la conversión inyectada, watchdog análogo o eventos de overrun.
- Activación externa configurable, para los casos de conversión regular o inyectada.
- Modo de conversión dual o triple.
- Acceso directo a la memoria configurable para conversiones duales y triples.

Convertor digital análogo

- 2 DAC's.
- Generación de ondas triangulares.
- Capacidad de uso de DMA para cada canal.
- Detección de errores en el DMA.
- Disparo externo para el inicio de la conversión.

En el Anexo A se presenta la Hoja de datos de la tarjeta de desarrollo STM32F407VG.

2.1.2.2. Amplificadores Operacionales

Para seleccionar los amplificadores operacionales se deben tomar en cuenta los siguientes parámetros:

- Ganancia en lazo abierto.
- Ancho de banda.
- Tasa de cambio.
- Tiempo de establecimiento.
- Impedancia de entrada y salida.
- Offset de voltaje.

Teniendo en cuenta que las reacciones químicas se realizan a velocidades lentas, en el orden de 1mV/s hasta máximo 1V/s, se decidió que en ambas técnicas electroquímicas la frecuencia máxima de trabajo sería 1Hz. Con esta frecuencia es posible realizar las etapas de amplificación y filtrado con un amplificador

operacional de propósito general. En vista de su bajo costo y de sus características se escogió el amplificador operacional TL084, cuya hoja de datos se presenta en el Anexo B.

2.2. ETAPA DE VOLTAJE

Está conformada por dos partes principales: generación de voltaje y medición de voltaje.

2.2.1. GENERACIÓN DE VOLTAJE

Consiste en generar y acondicionar las señales de voltaje características de cada técnica electroquímica.

2.2.1.1. Generación de señales de voltaje

Como ya se mencionó anteriormente, la generación de las señales de voltaje se realiza a través del DAC del microcontrolador.

Como el DAC utilizado genera valores análogos entre 0 y 2.9 V y los valores requeridos por el equipo son de $-2V$ a $+2V$, es necesario el acondicionamiento de la señal. De esta manera, cuando la DAC entregue un valor de 2.9 V el voltaje aplicado al electrodo de referencia debe ser de $+2V$ y cuando la DAC entregue 0V el voltaje en el electrodo de referencia debe ser de $-2V$. La expresión que refleja este comportamiento se muestra en (2.1).

$$V_{E_{REF}} = 1.333 * V_{DAC} - 2 \quad (2.1)$$

Donde:

$V_{E_{REF}}$ = Voltaje en el electrodo de referencia.

V_{DAC} = Voltaje generado por el conversor análogo digital.

Para la implementación de (2.1) primero se debe amplificar el voltaje de la DAC (V_{DAC}) y luego restar $-2V$. Otra manera de obtener el mismo resultado es a través de (2.2).

$$V_{E_{REF}} = (V_{DAC} - 1.5) * K \quad (2.2)$$

Donde:

$V_{E_{REF}}$ = Voltaje en el electrodo de referencia.

V_{DAC} = Voltaje generado por el conversor análogo digital.

K : Representa un valor de ganancia no conocido.

Desde el punto de vista electrónico, implementar (2.2) resulta más sencillo que implementar (2.1), es por esto que en base a (2.2) se realizó la primera etapa del circuito de generación de voltaje, mostrado en la Figura 2.5.

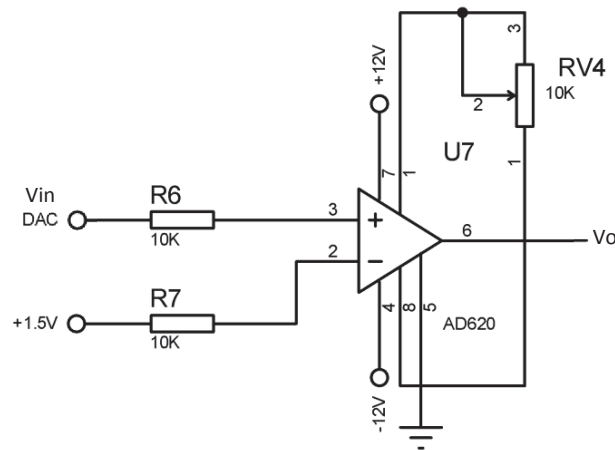


Figura 2.5. Primera etapa del circuito de generación de voltaje.

El amplificador escogido para esta etapa fue el amplificador de instrumentación AD620. Este es un amplificador diferencial, es decir que resta la entrada negativa de la positiva y luego amplifica el resultado. Las principales características de este amplificador operacional son:

- Rechazo en modo común de mínimo 100 dB.
- Ancho de banda de 120 KHz.
- Tiempo de establecimiento de 15us.
- Ganancia variable entre 1 y 10000, mediante una resistencia externa.
- Fuente de alimentación entre +-2.3V y +-18V.

En el Anexo C se presenta la Hoja de Datos del amplificador operacional AD620.

Luego de implementar el circuito, la variable de ganancia K de (2.2) fue ajustada mediante métodos heurísticos a un valor aproximado de 1.33.

La señal resultante de la implementación de la primera etapa de generación de voltaje (que corresponde al DAC y acondicionamiento de las señales), se muestra en la Figura 2.6.

En la Figura 2.6 se observa la existencia de ruido en la señal, el cual es de alta frecuencia. La vulnerabilidad de las señales generadas y medidas a perturbaciones (ruido) se debe a que son señales con variaciones lentas, estas variaciones se encuentran en el orden de los mili-Voltios y de los micro-Amperios, por tanto, el aislamiento y filtrado de las señales es un factor indispensable para obtener medidas correctas.

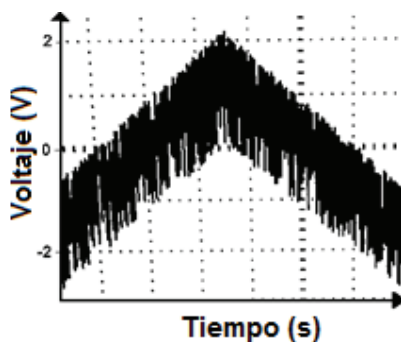


Figura 2.6. Señal obtenida en la primera etapa del circuito de generación de voltaje.

2.2.1.2. Filtrado de la señal

El diseño del filtro se realizó con la ayuda del software FilterPro, desarrollado por Texas-Instruments. Este software permitió que el proceso de diseño, simulación y prueba del filtro se realicen de una manera rápida.

El proceso para el diseño de un filtro en este software se detalla a continuación:

- Escoger el tipo de filtro.
- Ingresar las especificaciones y características del filtro.
- Seleccionar la topología del filtro. Dentro de las topologías se tiene:

- Realimentación múltiple. Es una topología que se usa cuando no se desea implementar demasiados elementos pasivos, además no requiere que las resistencias sean aisladas y presenta una ganancia inversora.
- Sallen-Key. Esta topología no invierte la señal de entrada y su ganancia es configurable. Se usa en fuentes de voltaje y es la topología más usada.
- Realimentación múltiple (Diferencial). Es un filtro diferencial, invierte la señal y no requiere de una gran cantidad de elementos.

Luego de introducir las características y de seleccionar la topología más adecuada, el programa realiza los cálculos correspondientes y muestra varios filtros que se pueden implementar. La diferencia entre estos filtros es el factor de calidad. Este es un parámetro que representa la calidad de los polos y está definido en (2.3).

$$Q = \frac{1}{a_i} \frac{b_i^2}{a_i} \quad (2.3)$$

Donde:

Q = Factor de calidad.

b = Representa los i-ceros de la función de transferencia del filtro.

a = Representa los i-polos de la función de transferencia del filtro.

De (2.3) se puede identificar que entre más alto sea el valor de Q el filtro tenderá más a la inestabilidad.

En base a la teoría del tipo de filtros expuesto en el capítulo 1 y al factor de calidad se escogió el siguiente filtro:

- Tipo de filtro: Pasa Bajo, Bessel.
- Topología: Sallen Key.
- Orden 5.
- Número de etapas: 3.
- Ganancia 1.
- Oscilaciones en la banda de paso: 1 dB.
- Frecuencia de la banda de paso: 10 Hz.

- Atenuación de la banda de rechazo: -45 dB.
- Frecuencia de la banda de rechazo: 50 Hz.

A pesar de que anteriormente se especificó que la frecuencia máxima de trabajo sería de 1 Hz, la frecuencia de corte del filtro se fijó en 10 Hz. Esto debido a que cuando se definió la frecuencia de corte en 1 Hz en el software FilterPro, los filtros presentaban una disminución de su ganancia a partir de los 10 Hz.

La topología del filtro escogida fue Sallen-Key, ya que no invierte la señal filtrada. Esta topología es utilizada en fuentes de voltaje y generadores de señales.

La respuesta de fase y ganancia en frecuencia del filtro se muestra en la Figura 2.7.

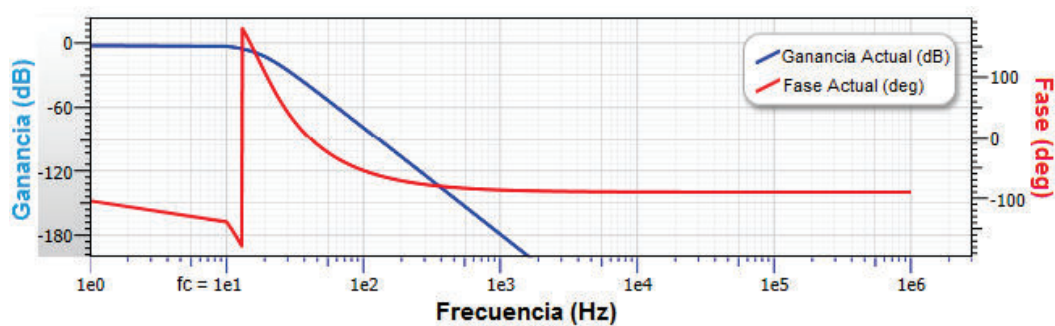


Figura 2.7. Respuesta de ganancia y fase en frecuencia del filtro.

Como se aprecia en la imagen, el filtro presenta una fase lineal hasta la frecuencia de corte de la banda de paso. Esto es de gran ayuda, pues se obtiene un retardo constante de la señal filtrada. El circuito electrónico del filtro se aprecia en la Figura 2.8.

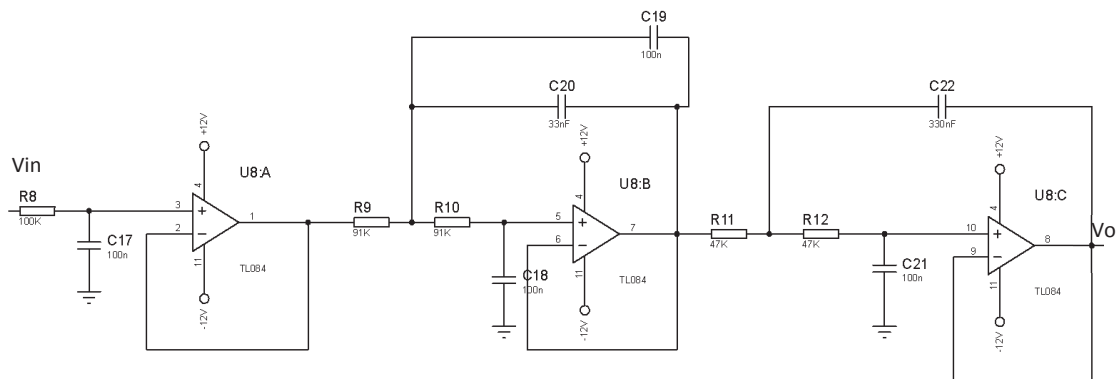


Figura 2.8. Circuito de implementación del filtro.

Una vez implementado este filtro, la señal de voltaje presenta una notable mejoría, como se aprecia en la Figura 2.9.

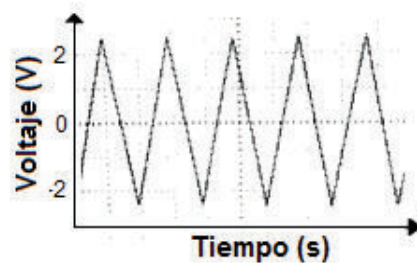


Figura 2.9. Señal de voltaje filtrada.

Luego de la etapa de filtrado se colocó un seguidor de voltaje para realizar un ajuste de impedancias.

2.2.1.3. Control de voltaje

El control de voltaje fue realizado en base a la Figura 1.18 del capítulo 1. A este circuito se le realizaron algunos ajustes para su implementación en el potenciómetro. En la Figura 2.10 se muestra la configuración final del circuito de control de voltaje.

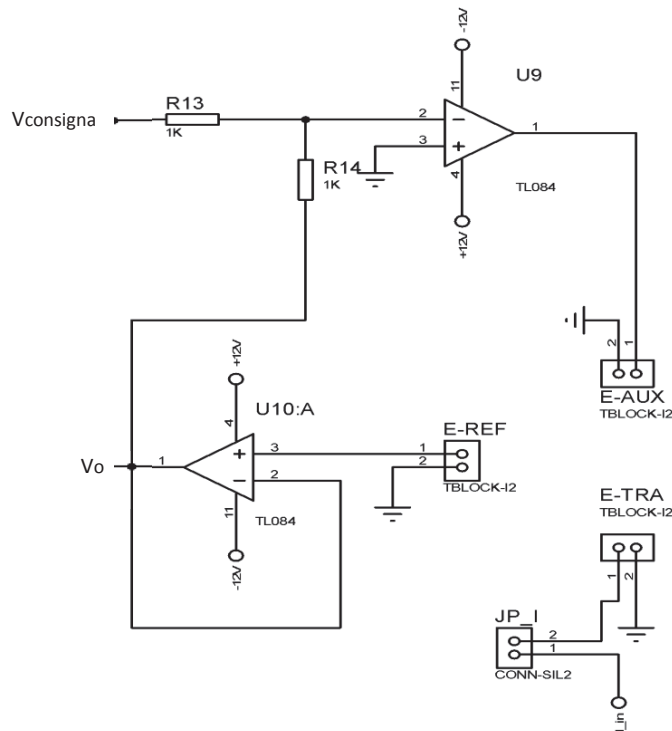


Figura 2.10. Circuito de control de voltaje.

En el capítulo anterior se realizó la descripción del circuito de control de voltaje para el potencióstato. A este circuito se le adicionó un seguidor de voltaje (Amplificador operacional U10:A de la Figura 2.10) en el punto de conexión del electrodo de referencia (Componente TBLOCK-12/E-REF) para evitar que el circuito electrónico se cierre por el electrodo de referencia. El electrodo que cierra el circuito electrónico es el electrodo de trabajo, el cual está conectado a tierra, virtualmente. Este electrodo y su circuito se estudiarán más adelante.

En el circuito de la Figura 2.10 se puede observar que el amplificador U9 está en una configuración parecida a la del amplificador inversor, en donde su realimentación negativa está dada por $R14 + U10:A + E_REF + \text{Disolución}$. Siendo así y teniendo en cuenta que gracias a la alta impedancia de entrada de U10:A no hay circulación de corriente entre E_AUX y E_REF, posteriormente asumimos que la entrada negativa de U9 está conectada a tierra, considerando que existe una diferencia de potencial de cero entre los terminales de entrada positivo y negativo. Gracias a la ley de Kirchhoff se puede decir que se cumple (2.4).

$$\frac{V_{consigna}}{R13} = \frac{V_{E_{REF}}}{R14} \quad (2.4)$$

Donde:

$V_{consigna}$ = Voltaje que se debe establecer en el electrodo de referencia.

$V_{E_{REF}}$ = Voltaje en el electrodo de referencia. (Componente TBLOCK-I2/E-REF de la Figura 2.10).

Entonces si $R13 = R14$ se tiene que $V_{consigna} = V_{E_{REF}}$.

El control sobre el potencial aplicado en el electrodo de referencia (E_{REF}) se realiza a través del amplificador operacional U9. La realimentación del amplificador U9 se realiza a través de R14+U10:A+E_REF+Disolución. Como la impedancia de la disolución no se mantiene constante, la salida del amplificador operacional U9 varía en función de la impedancia de la disolución, controlando el potencial establecido en el electrodo de referencia.

2.2.2. MEDICIÓN DE VOLTAJE

Consiste en medir, acondicionar y filtrar las señales de voltaje del electrodo de referencia.

La medición de voltaje en el electrodo de referencia se realiza a través de un seguidor de voltaje (Amplificador operacional U10:A de la Figura 2.10), el cual evita el flujo de corriente entre el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia.

A continuación, se transforma el voltaje medido de -2V a +2V a un voltaje entre 0V y 2.9V, que es el rango de voltaje aceptado por el conversor análogo digital. Para lograr esto, se suma un voltaje de +2V a la señal de voltaje leída de manera que esta varía entre 0V y 4V. Posteriormente, se realiza la atenuación de la señal en dos etapas: la primera etapa con una ganancia de 0.075 y la segunda etapa con una ganancia de 10. La señal se atenúa en dos etapas para tener un mejor control sobre las ganancias. En la Figura 2.11 se observa la configuración descrita anteriormente.

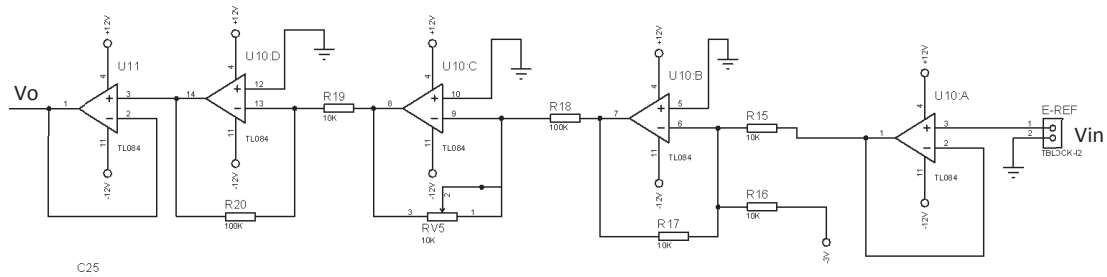


Figura 2.11. Circuito de medición de voltaje.

Finalmente, para mejorar la calidad de la señal acondicionada se implementó el filtro descrito en la Figura 2.8. Este filtro fue utilizado debido que las velocidades del experimento no varían ni se supera la frecuencia de 1Hz. Este filtro al ser pasa bajos y tener una frecuencia de corte de 10 Hz, elimina el ruido de alta frecuencia presente en las señales medidas.

La etapa total de control y medición de voltaje se muestra en la Figura 2.12.

Potencioestado Voltaje

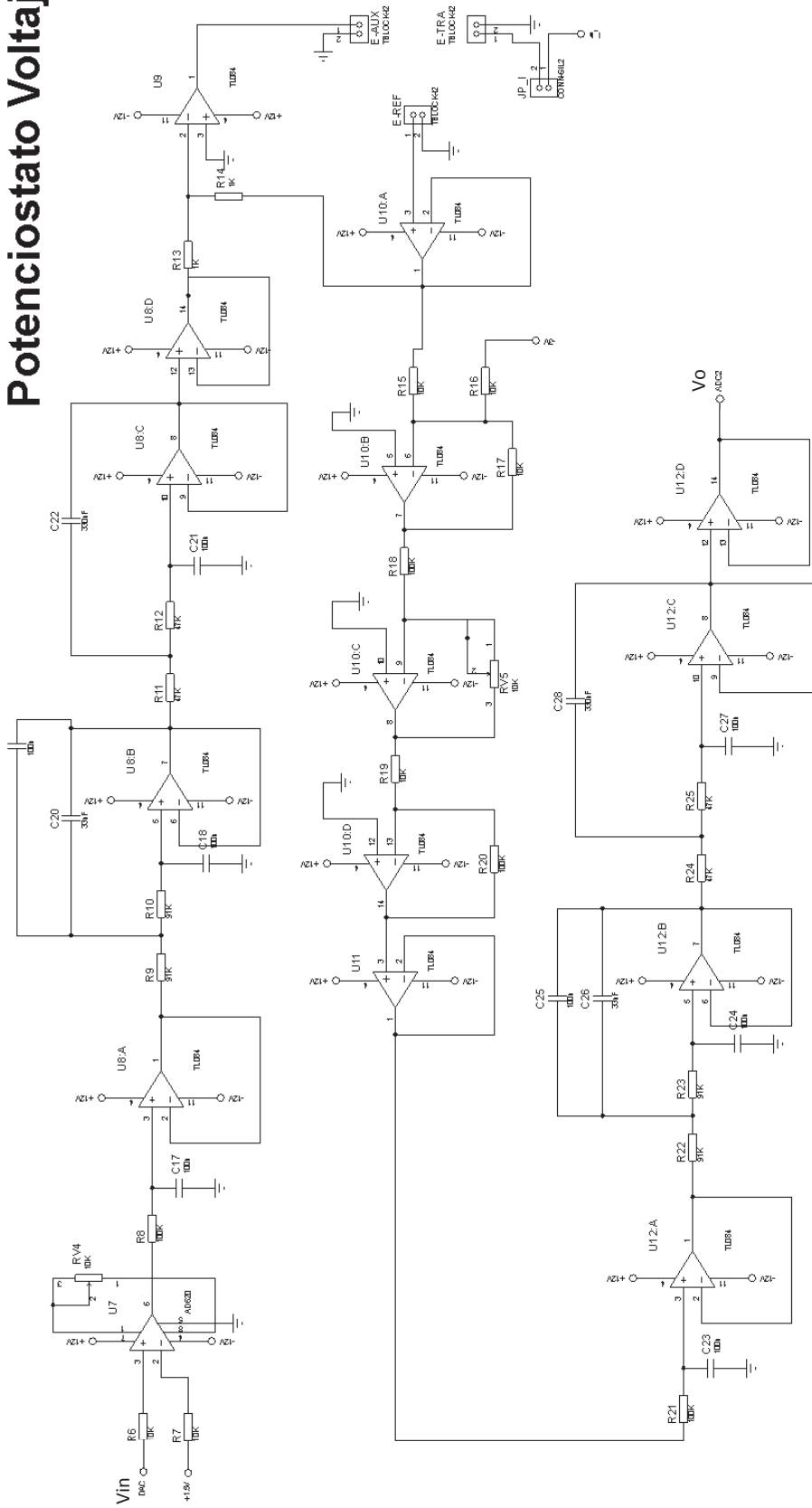


Figura 2.12. Circuito total de la etapa de voltaje.

2.3. ETAPA DE CORRIENTE

Consiste en medir, acondicionar y filtrar la señal de corriente obtenida en el electrodo de trabajo.

2.3.1. MEDICIÓN DE CORRIENTE

La medición de corriente se realiza en la línea que sale desde el electrodo de trabajo, a través de un convertidor de corriente a voltaje. El circuito utilizado es el de la Figura 1.13 del capítulo 1, y se tomaron ciertas consideraciones descritas en [1]. Una de estas consideraciones es la eliminación del efecto capacitivo que se presenta en la realimentación. La Figura 2.13 muestra la configuración para neutralizar este efecto.

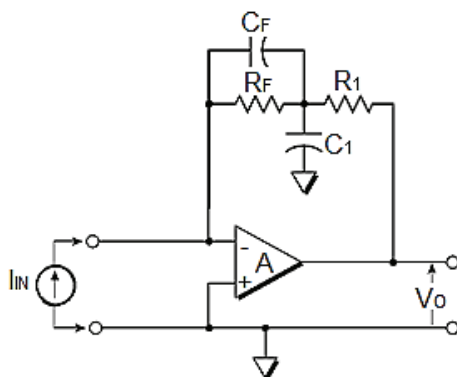


Figura 2.13. Circuito básico para la medición de corriente.

Donde $R_1 * C_1 = R_F * C_F$.

El convertidor de corriente a voltaje permite obtener un valor de voltaje V_0 proporcional a la corriente I_{IN} que se mide. Como se van a realizar mediciones en distintos rangos, es necesario disponer de varias resistencias shunt para poder modificar la ganancia de amplificación. Los rangos entre los cuales la corriente podrá variar van desde 100 nano-Amperios hasta 1 mili-Amperio.

El cambio de la ganancia se realiza a través de switches digitales especiales, los cuales permiten el paso de pequeñas cargas de corriente de hasta 2 pico-Coulombios y presentan una baja resistencia entre los terminales cuando éste se encuentra encendido. En base a estas dos necesidades primordiales el switch digital escogido fue el DG612, cuyas principales características son:

- Conmutación: $t_{ON}=12ns$.
- Carga inyectada: $\pm 2pC$.
- Ancho de banda: 500MHz.
- Baja Resistencia de encendido: 18 ohms.
- Operación con Fuente dual o simple.

En el Anexo D se presenta la hoja de datos del switch digital DG612. Este switch permite tener una correcta equivalencia entre la corriente medida y el voltaje generado. La configuración de conexión del switch para operarlo con una sola fuente de voltaje se muestra en la Figura 2.14.

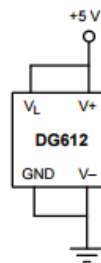


Figura 2.14. Switch digital DG612 en configuración de una sola fuente.

En la Figura 2.15 se muestra el circuito que permite realizar la medición de corriente.

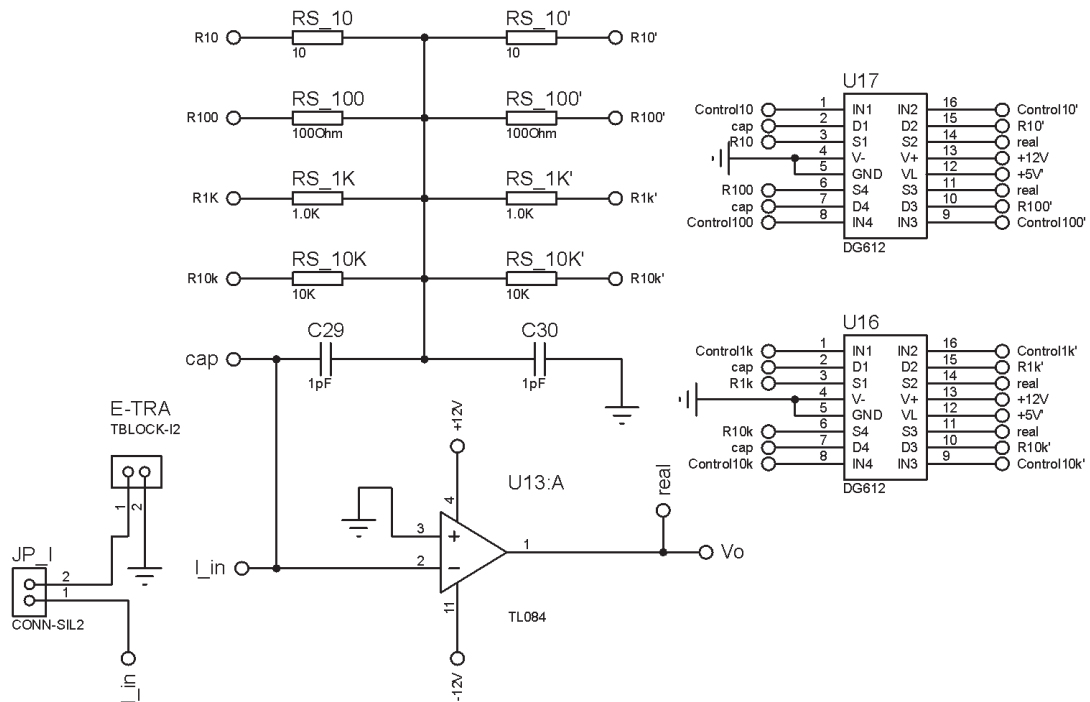


Figura 2.15. Circuito de medición de corriente.

En la Figura 2.15 se aprecia que el electrodo de trabajo (E-TRA) se encuentra conectado directamente al terminal negativo del amplificador operacional U13, y el terminal positivo de U13 se encuentra conectado a tierra. De esta forma, asumiendo que entre el terminal positivo y el terminal negativo no existe diferencia de potencial, se puede decir que el electrodo de trabajo se encuentra conectado a tierra, virtualmente. Este último aspecto es importante, ya que las mediciones de corriente se realizan en la línea que sale de este electrodo.

La ventaja de esta configuración es que permite determinar el equivalente en voltaje de la corriente con mínimas o prácticamente nulas pérdidas. La ganancia de este arreglo viene dada esencialmente por la suma de las resistencias que se encuentran en serie. Esto se justifica mediante (2.5), en donde se representa la función de transferencia del circuito conversor de corriente a voltaje para cuando se utiliza el primer rango, es decir las resistencias de 100K.

$$\frac{V_{out}(s)}{I_{in}(s)} = - \frac{RS_{100K} + RS'_{100K} + [RS_{100K} * RS'_{100K} * (C_{29} + C_{30})]s}{1 + [RS_{100K} * (C_{29} + C_{30})]s} \quad (2.5)$$

Donde:

$V_{out}(s)$ = Voltaje de salida equivalente a la corriente de entrada.

$I_{in}(s)$ = Corriente de entrada al circuito.

RS_{100K} y RS'_{100K} = Resistencias de 100 Kilo-ohm (Figura 2.15).

C_{29} y C_{30} = Capacitores de 1 pico-faradio (Figura 2.15).

A través del teorema del valor final se obtiene que la ganancia DC viene dada por la suma de RS_{100K} y RS'_{100K} . Este teorema dice que idealmente la ganancia DC de una función de transferencia está dada por el límite cuando S tiende a 0. Las ganancias de los rangos de medición se especifican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Ganancias y rangos de medición.

GANANCIA	RANGO DE MEDICIÓN
20000	100 (nA) – 1 (uA)
2000	1 (uA) – 10 (uA)
200	10 (uA) – 100 (uA)
20	100 (uA) – 1 (mA)

Luego del convertidor de corriente a voltaje se colocó un circuito seguidor de voltaje para realizar un acople en las impedancias.

2.3.2. ETAPA DE AMPLIFICACIÓN

En esta etapa, el voltaje equivalente a la corriente medida es amplificado con el objetivo de obtener una señal más legible para el tratamiento y filtrado pertinente. El amplificador usado se encuentra en configuración de amplificador no inversor, cuya ganancia se regula mediante un potenciómetro para obtener un voltaje entre $-1.5V$ y $+1.5V$ en su salida. En la Figura 2.16 se muestra esta etapa.

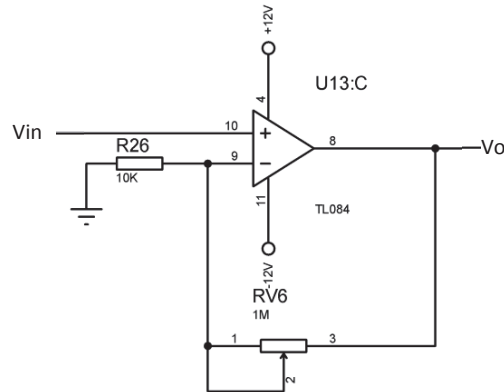


Figura 2.16. Amplificación de la señal de voltaje equivalente a la corriente medida.

En la Figura 2.17 se aprecia la implementación de esta etapa de amplificación, donde la forma de onda superior representa a la señal de voltaje pre-amplificada equivalente a la corriente, y la forma de onda inferior representa la misma señal post-amplificada. Ambas señales presentan una gran cantidad de ruido, por tal motivo es imprescindible la implementación de un filtro.

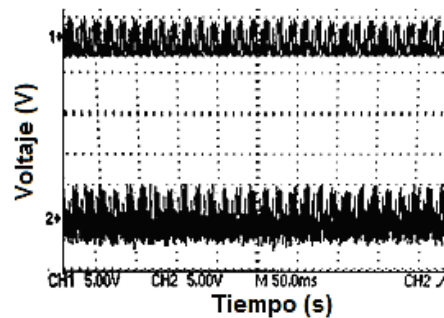


Figura 2.17. Voltaje pre-amplificado y post-amplificado equivalente a la corriente medida.

Como parte final de esta etapa, se realizó un acondicionamiento de la señal para evitar que el voltaje tenga valores negativos o que excedan el valor máximo que el conversor análogo digital pueda soportar. Luego de la amplificación la señal de voltaje equivalente a corriente varía entre $-1.5V$ y $+1.5V$ idealmente, en base a estos valores en la etapa de acondicionamiento se realiza la suma de $+1.5V$,

obteniendo así a la entrada del conversor análogo digital valores de voltaje entre 0 y 3V, que son los que admite este conversor.

En la Figura 2.18 se muestra la etapa de acondicionamiento, la cual se basa en (1.12) del capítulo anterior.

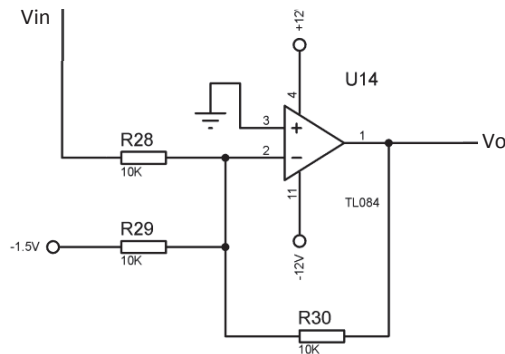


Figura 2.18. Etapa de acondicionamiento del voltaje equivalente a la corriente.

En (2.6) se muestra la ecuación final implementada.

$$V_o = -(V_{in} - 1.5) \quad (2.6)$$

2.3.3. FILTRADO DE LA SEÑAL

El filtro implementado es el mismo que se usó en los circuitos de voltaje (Figura 2.8), ya que las necesidades de filtrado son las mismas que en los circuitos de voltaje. Luego de la etapa de filtrado, la señal de voltaje equivalente mejoró considerablemente.

En la Figura 2.19 se presenta el resultado final de esta etapa, donde la forma de onda superior representa la señal de voltaje equivalente a la corriente luego de la primera etapa del filtro, y la forma de onda inferior representa la misma señal luego de la tercera y última etapa del filtro.

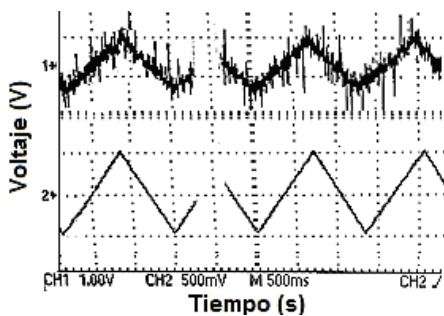


Figura 2.19. Señal filtrada de voltaje equivalente a la corriente medida.

La etapa completa de corriente se muestra en la Figura 2.20.

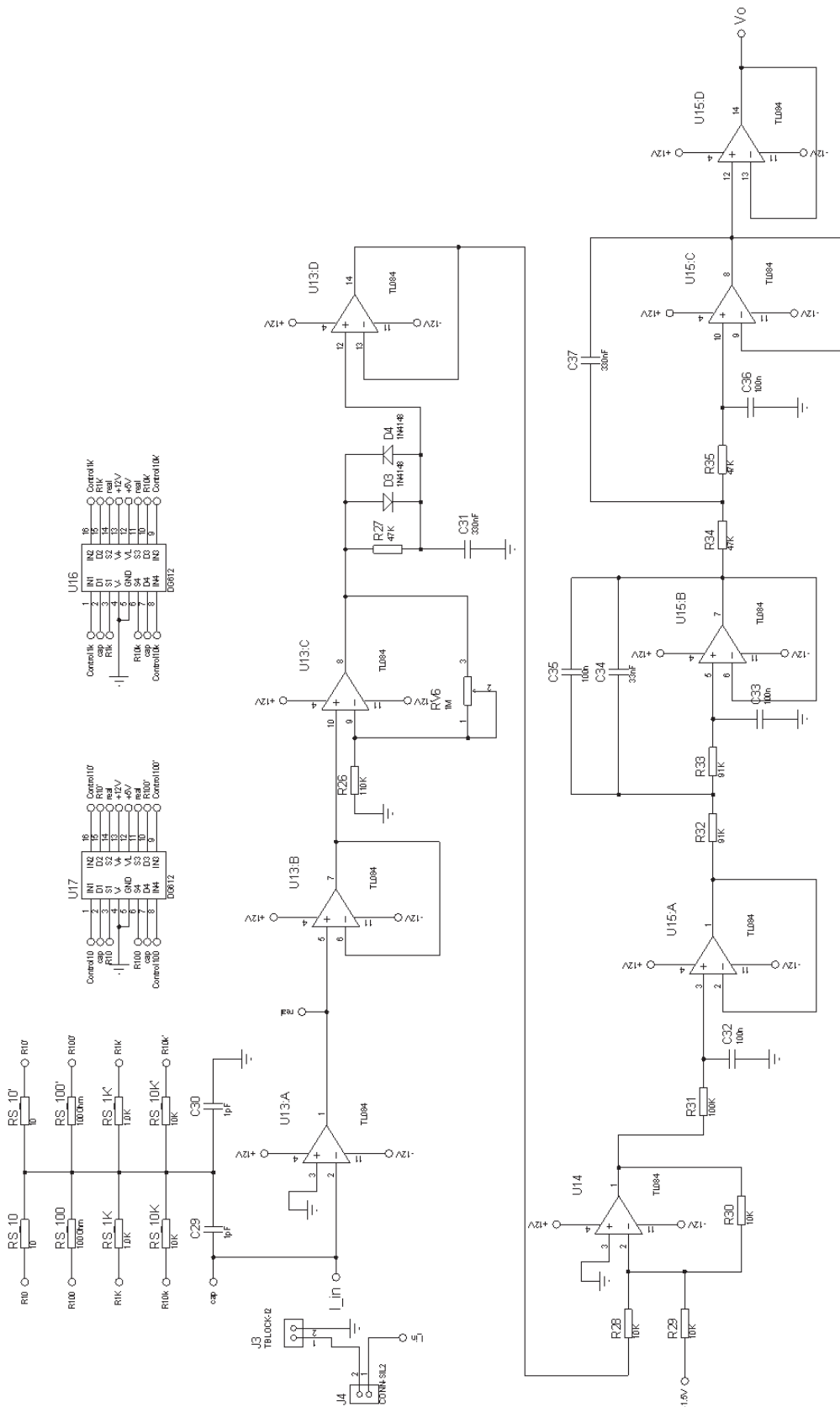


Figura 2.20. Circuito total de la etapa de corriente.

Los datos obtenidos tanto de la medición de corriente como de voltaje se procesan a través de los conversores análogo digitales que presenta la tarjeta STM32F407VG.

2.4. FUENTE DE ALIMENTACIÓN

Para alimentar los elementos electrónicos de las etapas de corriente, voltaje y control se diseñó una fuente de voltaje en base a un transformador y reguladores de voltaje. A través de esta fuente se obtienen también los voltajes de instrumentación, que son los voltajes que se suman o restan en las etapas de acondicionamiento. Las salidas de voltaje necesarias para la alimentación y el acondicionamiento de las señales se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Voltajes de alimentación e instrumentación.

ALIMENTACIÓN	INSTRUMENTACIÓN
+12 (V)	-3 (V)
-12 (V)	+1.5 (V)
+5 (V)	-1.5 (V)

2.4.1. FUENTE DIFERENCIAL DC.

El transformador usado permitió reducir el voltaje de la red hasta $\pm 12\text{V}$ alternos, una vez reducido el voltaje alterno se procedió a rectificarlo. Posteriormente se usó un arreglo de capacitores para obtener un voltaje diferencial DC. En la Figura 2.21 se presenta esta primera etapa de la fuente de voltaje.

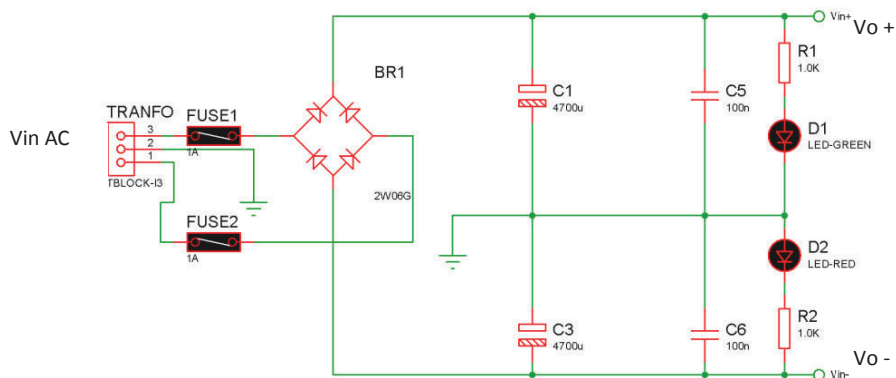


Figura 2.21. Fuente diferencial DC.

En la fuente DC diferencial se obtiene +15V y -15V aproximadamente. Luego de esta etapa se procedió a realizar la regulación de los voltajes.

2.4.2. REGULACIÓN DE VOLTAJES

Para la regulación de voltajes se utilizaron los reguladores LM7812 (+12V), LM7912 (-12V), LM7805 (+5V). Las hojas de datos de los reguladores LM7805 – LM7812 y LM7912 se muestran en los Anexos E y F, respectivamente.

Para implementar los reguladores es necesario colocar un capacitor a la entrada y otro a la salida de cada regulador. El valor de estos capacitores se encuentra en la hoja de datos del regulador según la aplicación. La Figura 2.22 muestra la implementación de esta etapa.

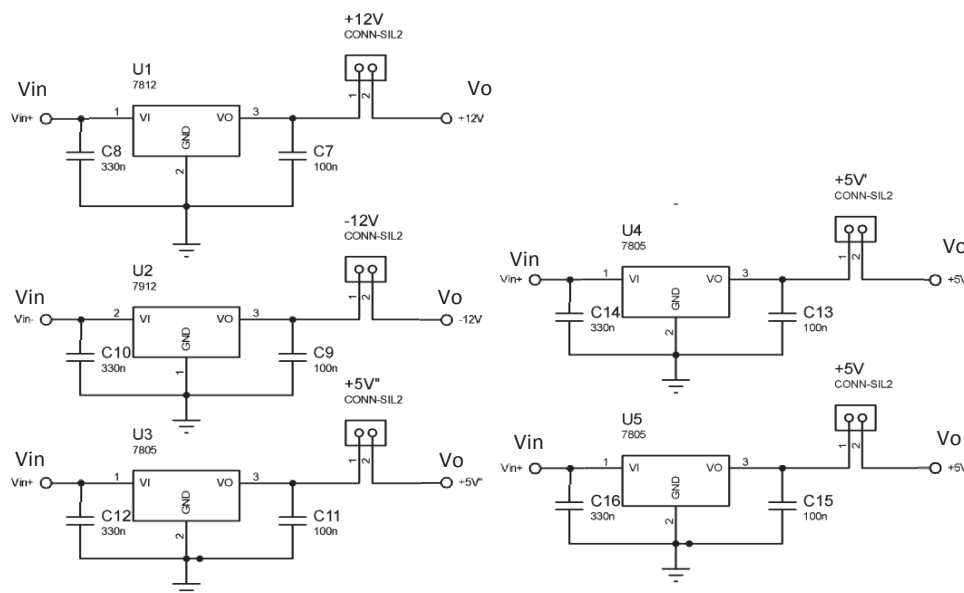


Figura 2.22. Regulación de voltajes de la fuente de alimentación.

Como se puede apreciar en la Figura 2.22, se requirieron 3 reguladores de +5V. Uno de ellos es usado como fuente de alimentación independiente de la tarjeta STM32F407, para evitar interferencias debido a los osciladores internos de la misma. Otro de ellos constituye una fuente independiente para los switches digitales, y el tercero de ellos se usó para generar los voltajes de instrumentación requeridos.

Los voltajes de instrumentación fueron diseñados con el amplificador operacional TL084 en configuración de amplificador inversor, como se muestra en la Figura 2.23.

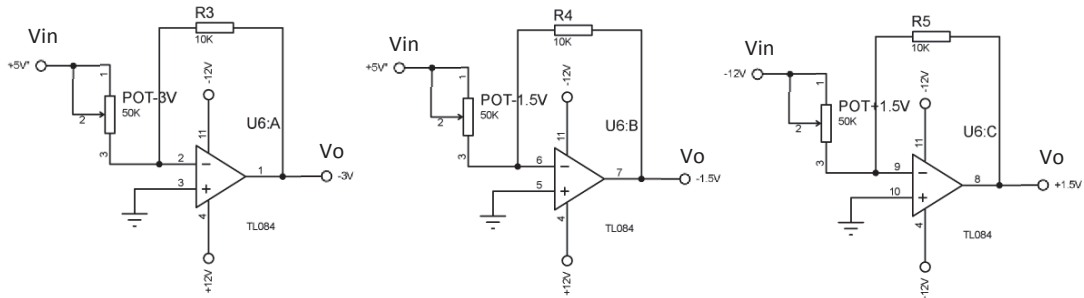


Figura 2.23. Fuentes de voltaje de instrumentación.

El circuito final de la fuente de alimentación se muestra en la Figura 2.24.

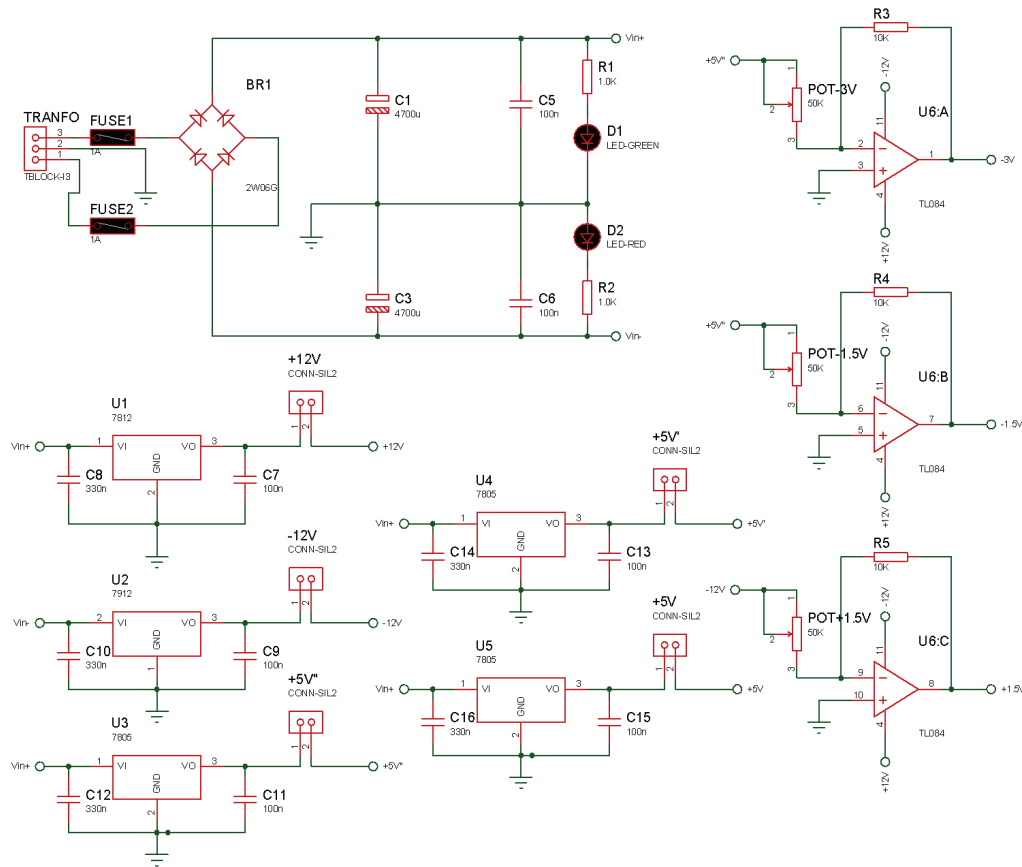


Figura 2.24. Fuente de alimentación.

2.5. DISEÑO DEL CIRCUITO IMPRESO

El diseño del circuito impreso se realizó siguiendo las recomendaciones que se presentan en la hoja de datos de cada circuito integrado, y se consideraron las indicaciones descritas en [1]. Además, se estudiaron los criterios que se debe tomar en cuenta al momento de realizar el diseño de un circuito impreso de [2].

Los principales criterios a tomar en cuenta son:

- Realizar el diseño de la manera más simple posible, procurando obtener una distribución sencilla de componentes y pistas cortas.
- Realizar el diseño de las pistas en una hoja cuadrículada en décimas de pulgada, de tal modo que las pistas coincidan con las líneas de la cuadrícula o formen con éstas un ángulo de 45 grados.
- No realizar pistas con ángulos de 90 grados, los giros de las pistas se deberán realizar en ángulos de 135 grados. Si existe una bifurcación en una pista se debe realizar un suavizamiento en la bifurcación.
- Los puntos de suelda se realizarán en círculos, cuyo diámetro será por lo menos el doble del ancho de la pista.
- El ancho de la pista dependerá de la corriente que circulará por ésta. Se debe tener en cuenta que aproximadamente 0.8mm pueden soportar 2 amperios, 2mm 5 amperios y 4.5mm 10 amperios, aunque también depende del espesor de la lámina de cobre.
- La distancia entre pistas próximas y entre una pista y un punto de suelda dependerá de la diferencia de potencial que exista entre ellas, como norma general se deja un espacio de 0.8mm como mínimo y en diseños complejos se podrá reducir esta distancia a 0.4mm.
- La distancia entre el borde de la placa y las pistas será como mínimo 5mm.
- Todos los elementos se colocan de forma paralela a los bordes de la placa.
- No se recomienda colocar pistas entre los bordes de la placa o los puntos de soldadura de terminales de entrada, salida o alimentación a excepción de las pistas de tierra.

- No se debe trazar pistas entre 2 terminales de un componente activo.
- Las pistas deben colocarse de forma perpendicular sobre los nodos y no de manera tangencial.
- Para lograr una buena soldadura, se debe evitar áreas excesivas de cobre.
- Para unir dos nodos próximos se debe trazar un mínimo de pista.
- En la unión de varios nodos se debe evitar la formación de ángulos agudos entre los nodos en común.
- El montaje de los elementos debe ser realizado con una orientación definida, pues facilita la producción y soldadura de los componentes.
- Debe existir una separación mínima entre los elementos, además se deben separar los circuitos digitales de los circuitos analógicos.
- Al momento de trazar las pistas no se debe dejar componentes aislados.
- Se deben realizar cruces mediante puentes de hilo conductor solo de ser necesario.

Para evitar interferencias electromagnéticas se debe tener en cuenta:

- No usar zócalos para los circuitos integrados y en caso de ser necesarios usar zócalos de bajo perfil.
- Utilizar planos de masa.
- Emplear tarjetas multicapas
- Diseñar pistas lo más cortas posibles, las pistas de “clock” siempre deben estar rodeadas de pistas de masa.

Para evitar los acoplamientos electromagnéticos (Crosstalk) se debe tomar en consideración:

- Las pistas deben tener un ancho de 0.5mm.
- Utilizar placas de fibra de vidrio, con una baja constante dieléctrica.
- Nunca colocar una pista de “Clock” junto a pistas portadoras de líneas de control del microprocesador.

- No trazar pistas digitales junto a pistas de señal analógicas.

En base a los criterios anteriormente descritos, se procedió a realizar el diseño de las pistas del potencióstato. El diseño final del circuito impreso se encuentra en la Anexo G.

El circuito impreso fue manufacturado por una empresa especializada cuyo producto final presenta características profesionales. El montaje de los elementos se realizó a través de una estación de soldadura, la cual permite el control de temperatura del elemento soldador. Dicho control de temperatura permitió verificar que los máximos límites de temperatura que pueden soportar los circuitos integrados no sean superados. En la Figura 2.25 se presenta el circuito impreso final.



Figura 2.25. Circuito impreso.

2.6. CALIBRACIÓN DEL POTENCIÓSTATO

Luego de tener el circuito electrónico completo y funcional se realizó la calibración de las distintas etapas. Las etapas a calibrar fueron: Generación de voltajes, medición de voltaje y medición de corriente.

2.6.1. CALIBRACIÓN DE LA ETAPA DE GENERACIÓN DE VOLTAJE

Para verificar el funcionamiento de esta etapa, se procedió a generar una señal triangular que varíe entre 0V y 3V, para así obtener en el electrodo de referencia un voltaje entre -2V y +2V, respectivamente. La calibración de esta etapa se logró

realizando un ajuste tanto de la ganancia como de los voltajes de instrumentación aplicados en el acondicionamiento.

Para establecer la ecuación que rige el control de potencial en el electrodo de referencia, se incorporó un pequeño programa de prueba, el cual establecía un valor en la DAC de la STM32F407VG. Con ayuda del depurador incluido en la tarjeta, se procedió a incrementar el valor de la DAC de 100 en 100 hasta llegar a 4095. En cada cambio que se realizaba se tomaba la medida de voltaje del electrodo de referencia con respecto al electrodo de trabajo (tierra virtual). Este proceso se realizó diez veces por cada valor para obtener una muestra considerable de datos y así calcular un promedio de los mismos.

En la Figura 2.26 se muestra la curva característica que rige el control de potencial en el electrodo de referencia.

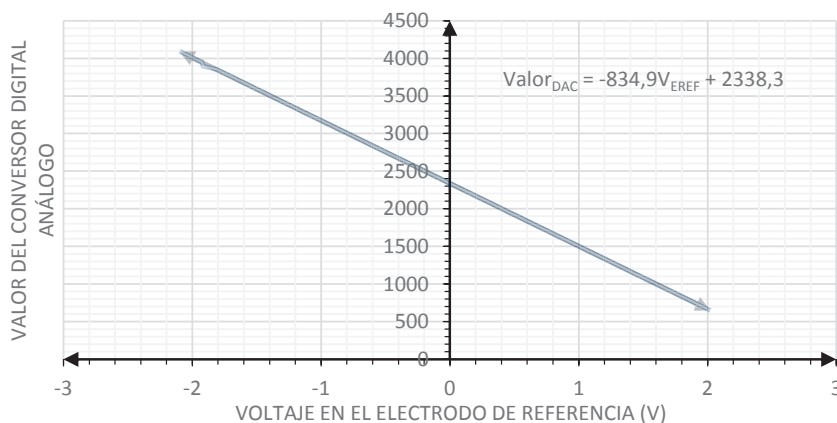


Figura 2.26. Relación entre el valor del convertor digital análogo y el voltaje en el electrodo de referencia.

La ecuación (2.7) describe la relación entre el valor de la DAC y el potencial aplicado al electrodo de referencia.

$$\text{Valor}_{DAC} = -834.9 * V_{EREf} + 2338.3 \quad (2.7)$$

Como se observa en la Figura 2.26, existe una correspondencia lineal entre el valor establecido en la DAC y el potencial aplicado al electrodo de referencia.

2.6.2. CALIBRACIÓN DE LA ETAPA DE MEDICIÓN DE VOLTAJE

Una vez calibrada la etapa de generación de voltaje, fue posible calibrar la etapa de medición de voltaje. Para lograrlo, se cortocircuitó el terminal que va al electrodo de referencia con el terminal que va al electrodo auxiliar, generando de esta manera una señal triangular que varíe entre -2V y +2V en el electrodo de referencia. Se observó la forma de onda en la entrada del ADC de la tarjeta STM32F407VG y se confirmó si para -2V correspondía un valor de 0V y en +2V un valor de 3V. La calibración se logró modificando la ganancia y los voltajes de instrumentación respectivos hasta lograr una señal deseada.

Para la determinación de una ecuación que establezca la relación entre el voltaje medido y el valor ADC se fue tomando el valor de voltaje establecido y el valor digital producido por el ADC. Con la ayuda de un programa implementado en la tarjeta STM32F407VG se realizó un muestreo de 1000 datos, los cuales fueron promediados automáticamente, para así poder establecer la ecuación.

La Figura 2.27 muestra la relación entre el potencial medido en el electrodo de referencia y el valor ADC.



Figura 2.27. Relación entre el voltaje medido en el electrodo de referencia y el valor del convertidor análogo digital.

En (2.8) se describe la relación entre el voltaje medido en el electrodo de referencia y el valor ADC.

$$V_{REF} = -0.0012 * Valor_{ADC} + 2.4539 \quad (2.8)$$

2.6.3. CALIBRACIÓN DE LA ETAPA DE MEDICIÓN DE CORRIENTE

Para la calibración de la medición de corriente se usaron distintas resistencias en serie las cuales permitieron establecer una corriente conocida según el voltaje aplicado. Es decir que al aplicar un voltaje de 1 Voltio a un conjunto de resistencias en serie cuya resistencia equivalente es 1 Mega Ohmio, teóricamente se tiene una corriente circulante de 1 micro Amperio (el valor teórico fue contrastado con un multímetro). El banco de resistencias utilizado permite obtener una corriente entre 100 nano-Amperios y 1 mili-Amperio cuando se le aplica un potencial de 1V.

Conociendo la corriente circulante en el circuito se procedió a conectar la etapa de medición de corriente y realizar las lecturas de los datos generados por el conversor análogo digital para establecer la relación entre la corriente medida y el valor del ADC y así realizar los ajustes pertinentes según sea el caso. La relación de los valores de corriente con los valores ADC para los distintos rangos de corrientes se muestra en (2.8) – (2.11). La Figura 2.28 muestra la relación de estos valores para el rango de corriente de 100 micro-amperios a 1 mili-amperio.

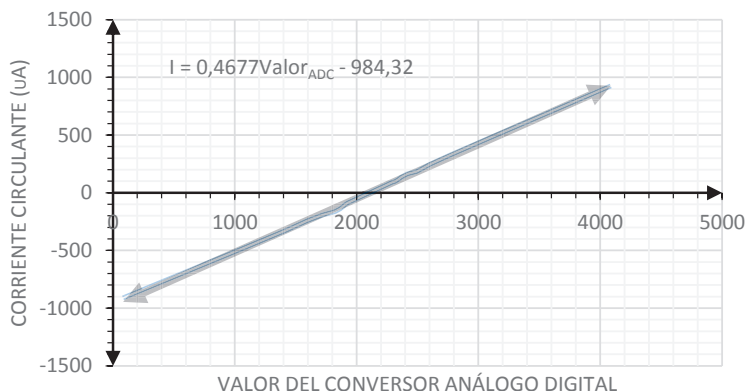


Figura 2.28. Relación entre la corriente circulante de 100 micro-amperios a 1 mili-amperio y el valor del conversor análogo digital.

La ecuación (2.9) describe la relación entre la corriente (I) y el valor ADC (Valor_{ADC}) para el rango de 100 micro-amperios a 1 mili-amperio.

$$I = 0.4677 * \text{Valor}_{ADC} - 984.32 \quad (2.9)$$

La ecuación (2.10) describe la relación entre la corriente (I) y el valor ADC ($Valor_{ADC}$) para el rango de 10 micro-amperios a 100 micro-amperios.

$$I = 0.0705 * Valor_{ADC} - 146.3 \quad (2.10)$$

La ecuación (2.11) describe la relación entre la corriente (I) y el valor ADC ($Valor_{ADC}$) para el rango de 1 micro-amperio a 10 micro-amperios.

$$I = 0.007 * Valor_{ADC} - 14.568 \quad (2.11)$$

La ecuación (2.12) describe la relación entre la corriente (I) y el valor ADC ($Valor_{ADC}$) para el rango de 100 nano-amperios a 1 micro-amperio.

$$I = 1.3264 * Valor_{ADC} - 2781.5 \quad (2.12)$$

Una vez calibradas las etapas de voltaje y corriente se puede proceder a implementar el software que manejará las señales de voltaje de acuerdo a los parámetros que ingrese el usuario. El desarrollo del software se presenta en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE SOFTWARE

3.1. DESARROLLO DEL SOFTWARE DE LA TARJETA STM32F407VG

La tarjeta STM32F407VG es la encargada de:

- Generar el potencial en el electrodo referencia.
- Realizar las mediciones de voltaje y corriente.
- Enviar y recibir datos de la interfaz de usuario para la posterior realización de las gráficas de los experimentos.

Debido a las funciones que cumple, la tarjeta STM32F407VG es el principal componente del potenciostato. En la Figura 3.1. Se puede observar el diagrama de bloques del software de la tarjeta STM32F407VG.

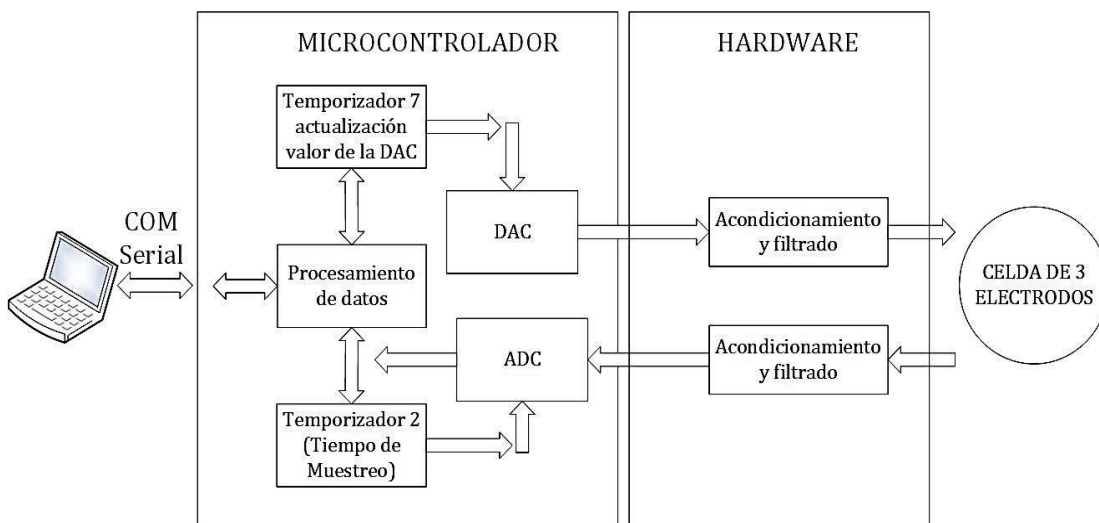


Figura 3.1. Diagrama de bloques del software de la tarjeta STM32F407VG.

3.1.1. LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN DE LA TARJETA STM32F407VG

Al igual que cualquier otro microcontrolador, existen varios lenguajes y métodos de programación de la tarjeta STM32F407VG, que van desde un bajo hasta un

alto nivel. En función de las diferentes ventajas y facilidades que presenta trabajar con un lenguaje de alto nivel, se decidió trabajar con el lenguaje C.

3.1.1.1. Lenguaje C

Permite escribir programas con un bajo nivel de abstracción y proporciona acceso a localidades de la memoria de bajo nivel. Fue desarrollado por Dennis M. Ritchie entre 1969 y 1972. Este lenguaje de programación genera códigos más limpios y con menor tiempo de ejecución que el lenguaje “Basic”. Posee un alto soporte debido que es el lenguaje favorito entre las diferentes comunidades de programadores.

La programación en lenguaje C puede ser realizada a través de diferentes Entornos de Desarrollo Integrados (IDEs), los cuales poseen funciones y métodos generalizados y estandarizados según el microcontrolador a utilizar. Su selección depende de las facilidades y necesidades del programador.

3.1.2. PROGRAMA PARA EL DESARROLLO DEL SOFTWARE DE LA TARJETA STM32F407VG.

3.1.2.1. Coide

COIDE es un IDE de la empresa COOCOX que permite el desarrollo de programas para una amplia lista de microcontroladores tipo ARM de 32 bits. Dentro de los microcontroladores que soporta COIDE se encuentra el microcontrolador de la tarjeta de desarrollo STM32F407VG. Entre las principales ventajas del uso de este entorno de desarrollo se encuentran:

- Es gratuito.
- Es simple y personalizado.
- Posee función de autocompletado.
- Realiza simulación en tiempo real (Debug).
- Contiene ejemplos del uso de periféricos.
- Utiliza funciones integradas para el uso de los periféricos.
- Soporta programación en lenguaje de alto nivel (C).

En la Figura 3.2 se muestra una captura del entorno de desarrollo de COIDE.

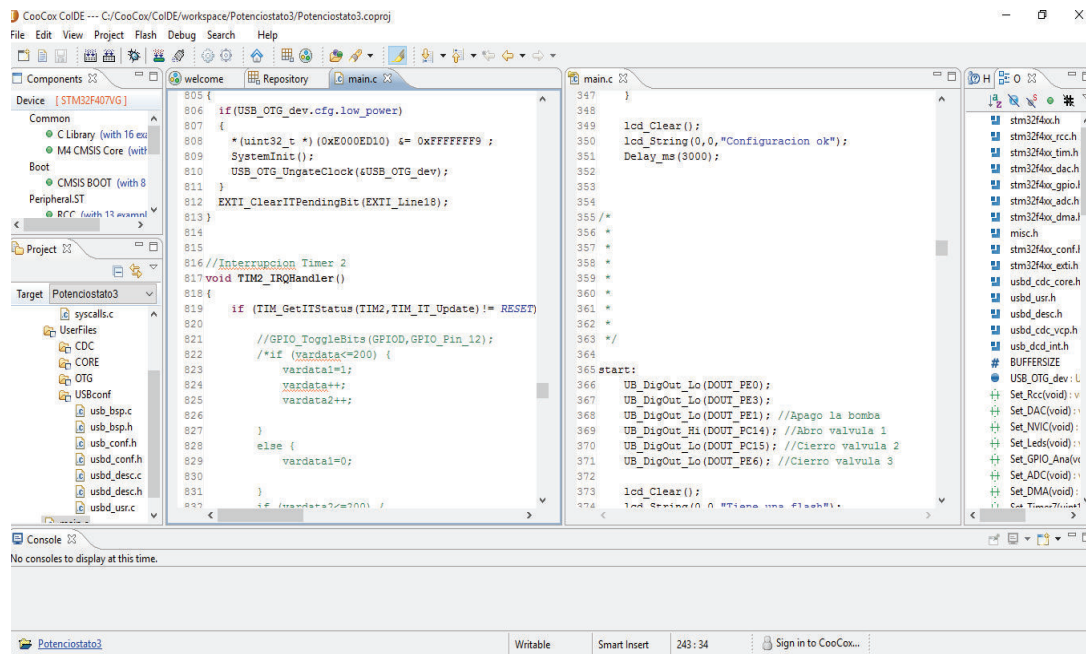


Figura 3.2. Entorno de desarrollo integrado COIDE.

COIDE permite la interacción entre desarrolladores a nivel mundial, de tal manera que si se encuentra un problema al desarrollar el código o el programa implementado funciona erróneamente, es posible ponerse en contacto con la comunidad de desarrolladores y dar una solución al problema.

3.1.3. DESARROLLO DEL PROGRAMA

Como se mencionó al inicio del capítulo, la tarjeta STM32F407VG está encargada de resolver 3 necesidades principales:

- Generar el potencial en el electrodo referencia.
- Realizar las mediciones de voltaje y corriente.
- Enviar y recibir datos de la interfaz de usuario para la posterior realización de las gráficas de los experimentos.

Estas necesidades se logran resolver mediante el uso y la configuración adecuada de distintos periféricos. Los periféricos son módulos de un microprocesador los cuales le permiten al procesador interactuar con el medio

externo. La configuración de cada periférico se detallara en el transcurso de este capítulo.

En base a las funciones que debe cumplir la tarjeta STM32F407VG, es posible realizar el algoritmo general del programa, el cual se muestra a continuación:

1. Recibir los datos enviados desde el HMI.
2. Procesar los datos recibidos desde el HMI.
3. En base a los datos recibidos realizar las configuraciones necesarias.
4. Ejecutar el experimento.
5. Medir los voltajes y enviar los valores medidos al HMI.
6. Finalizar el experimento.

3.1.3.1. Recepción de datos

Es la primera parte del programa y consiste en leer los datos enviados por la interfaz de usuario. Estos datos constituyen los parámetros del experimento elegidos por el usuario, según los cuales se debe realizar el experimento.

El envío y recepción de datos se realizó a través de comunicación serial, dentro de la cual existen diferentes protocolos de comunicación. Para elegir el protocolo usado fue necesario tomar las siguientes consideraciones:

- Velocidad de transmisión de datos
- Distancia de trabajo
- Tipo de conectividad que permite la tarjeta STM32F407VG.

De esta manera, se decidió realizar la comunicación entre el puerto USBmicro tipo B de la tarjeta STM32F407 y el puerto USB de la computadora. El puerto USBmicro de la tarjeta STM32f407 es controlado mediante el periférico USB-OTG. La descripción de este periférico se realiza a continuación:

- USB-OTG. Es un periférico con un rol dual, como esclavo o maestro, es compatible con el suplemento On-The-Go del USB 2.0. Este periférico puede ser configurado únicamente como master o solo como esclavo, como master el periférico soporta 12Mbits/s en full-speed y en low-speed 1.5Mbits/s, en modo

esclavo solamente soporta transferencias a 12Mbits/s. Las características principales son:

- Certificación por el Universal Serial Bus Specifications Rev 2.0
- Características de ahorro de energía.
- RAM dedicada de 1.25 Kbytes con un control avanzado FIFO
- Garantiza el máximo ancho de banda para el USB

Para configurar este periférico es necesario utilizar librerías especiales proporcionadas por los desarrolladores de ST-Electronics, las cuales se muestran a continuación.

```
#include "stm32f4xx_conf.h"
#include "stm32f4xx_exti.h"
#include "usbd_cdc_core.h"
#include "usbd_usr.h"
#include "usbd_desc.h"
#include "usbd_cdc_vcp.h"
#include "usb_dcd_int.h"
```

Tomando en cuenta que el tiempo de respuesta de un computador es mayor que el de un microcontrolador, se decidió que la tarjeta STM32F407VG debía trabajar como esclavo. Adicionalmente, para que el computador reconozca a la tarjeta STM32F407VG como un dispositivo con el cual puede comunicarse, fue necesaria la configuración de este periférico con la propiedad de ser reconocido como puerto de comunicación virtual (VCP). El código para su configuración es el siguiente:

```
void Set_USB(void) {
    /* Setup USB */
    USBD_Init(&USB_OTG_dev,
              USB_OTG_FS_CORE_ID,
              &USR_desc,
              &USBD_CDC_cb,
              &USR_cb);
}
```

La configuración de los parámetros de comunicación serial como baudios, paridad y bits de parada se realiza en el archivo `usb_cdc_vcp.c`. A continuación se muestra la configuración de estos parámetros.

```
LINE_CODING linecoding = {
    115200, /* baud rate*/
    0x00, /* stop bits-1*/
    0x00, /* parity - none*/
    0x08 /* nb. of bits 8*/
```

```
};
```

Una vez culminada la configuración del periférico USB-OTG, es posible enviar y recibir datos. Las funciones para el envío y recepción de datos son:

```
void VCP_put_char(uint8_t buf); // Envio Char
void VCP_send_str(uint8_t* buf); // Envio string
int VCP_get_char(uint8_t *buf, uint32_t Len); //Recibo char
int VCP_get_string(uint8_t *buf); // Recibo char
```

La recepción y envío de datos es realizado en bajo nivel, es decir que se envían y reciben bytes. Dependiendo del tamaño de los valores que la interfaz de usuario envía, cada dato puede ser recibido en diferente número de bytes. La trama de datos que se recibe desde la interfaz gráfica se muestra en la Figura 3.3.

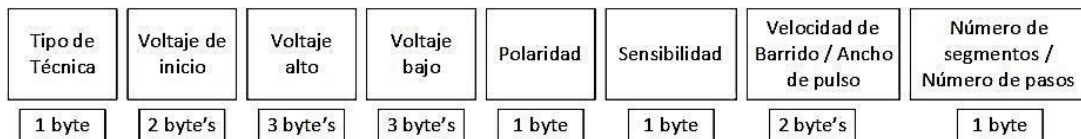


Figura 3.3. Trama de datos enviada del computador hasta el microcontrolador.

Los datos recibidos son almacenados en un vector de carácter local, por tal razón posteriormente todos los datos deben ser en almacenados en variables globales. En la Figura 3.4 se presenta el diagrama de flujo de la recepción de datos.

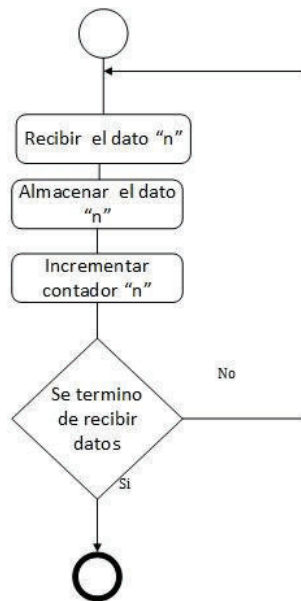


Figura 3.4. Diagrama de flujo de la recepción de datos.

3.1.3.2. Generación de las formas de onda

La generación de las señales se las realiza a través del DAC el cual generara un valor analógico de voltaje equivalente a un valor digital entero previamente establecido.

El DAC es un periférico propio de la tarjeta STM32F407VG, y su configuración no requiere de librerías externas. Tiene dos formas de activación: automático y manual. Además, posee generación de ondas de forma automática. El código para configurar este periférico se muestra a continuación:

```
void Set_DAC(void) {
    DAC_InitTypeDef DAC_InitStructure;
    DAC_InitStructure.DAC_Trigger=DAC_Trigger_None;
    DAC_InitStructure.DAC_WaveGeneration = DAC_WaveGeneration_None;
    DAC_InitStructure.DAC_OutputBuffer = DAC_OutputBuffer_Enable;
    DAC_Init(DAC_Channel_1, &DAC_InitStructure);
    DAC_Cmd(DAC_Channel_1, ENABLE); //Habilito DAC
```

De esta manera, se configura el DAC con activación manual, desactivando las opciones de activación manual y generación automática. La instrucción que permite establecer un valor en el DAC y por lo tanto permite variar el valor analógico a su salida es:

```
DAC_SetChannel1Data(DAC_Align_12b_R,DacSignal);
```

El primer criterio que se debe tomar en cuenta para generar las señales de voltaje es la técnica, pues ésta determina la forma de onda de la señal. Como ya se explicó anteriormente, en el caso de la ciclovoltamperometría la forma de onda de la señal generada debe ser triangular, y en el caso de la cronoamperometría deber ser cuadrada.

Para crear la forma de onda es necesario modificar los valores del DAC periódicamente. Esto se realiza a través de una interrupción generada por el Timer 7, en la cual se actualiza el valor del DAC. Las principales características del Timer 7 son:

- Contador ascendente de 16-bits
- Preescalador programable de 16-bits.
- Circuito de sincronización para el disparo del DAC.

- Generación de interrupción/DMA en la actualización de un evento como el desborde del contador.

La configuración del Timer 7 no requiere librerías especiales. El código para su configuración se muestra a continuación:

```
void Set_Timer7(uint16_t Prescaler, uint16_t Period){
    TIM_TimeBaseInitTypeDef TIM_TimeBaseStructure;
    TIM_TimeBaseStructInit(&TIM_TimeBaseStructure);
    TIM_TimeBaseStructure.TIM_Period=Period;
    TIM_TimeBaseStructure.TIM_Prescaler=Prescaler;
    TIM_TimeBaseStructure.TIM_ClockDivision=TIM_CKD_DIV1;
    TIM_TimeBaseStructure.TIM_CounterMode=TIM_CounterMode_Up;
    TIM_TimeBaseInit(TIM7, &TIM_TimeBaseStructure);
    TIM_ITConfig(TIM7, TIM_IT_Update, DISABLE);
    TIM_Cmd(TIM7, DISABLE);
}
```

La configuración del tiempo que determina cada cuanto ocurre la interrupción se realiza a través de los valores Prescaler y Period en la función Set_Timer7 mostrada en el código anterior. Estos valores son determinados en base a la velocidad de barrido en la ciclovoltamperometría, o el ancho de pulso en la cronoamperometría además su cálculo se basa primordialmente en el mínimo valor de voltaje que es posible generar, en este caso es de 10mV.

El cálculo de la frecuencia del Timer 7 para la ciclovoltametría y para la cronoamperometría se muestra en (3.1) y (3.2), respectivamente.

$$Frecuencia\ Timer\ 7 = \frac{84 * 10^6 * Velocidad_de_Barrido}{84 * 10000} \quad (3.1)$$

$$Frecuencia\ Timer\ 7 = \frac{84 * 10^6}{84 * (Ancho\ de\ pulso) * 100000} \quad (3.2)$$

Una vez obtenida la frecuencia del Timer 7 es posible obtener los parámetros de Prescale y de Period a través de (3.3), que a su vez permite determinar la frecuencia de cualquier Timer de la tarjeta STM32F407VG.

$$Frecuencia\ Timer = \frac{84 * 10^6}{Prescale * Period} \quad (3.3)$$

Para que se generen los voltajes análogos establecidos por el usuario, es necesario determinar el rango de valores digitales entre los cuales puede variar el DAC. Este rango viene dado por los parámetros de voltaje máximo y mínimo que ingresó el usuario, los cuales corresponden a los valores máximo y mínimo que se deben cargar en el DAC.

El parámetro voltaje de inicio determina el valor con el cual inicia el DAC. Todos estos parámetros son considerados en la interrupción del Timer 7, la cual modifica los valores del DAC. Para determinar el valor digital equivalente al voltaje que se desea generar se utiliza la ecuación (2.6) mostrada en el capítulo anterior en la sección 2.6.1.

La interrupción del Timer 7, a más de actualizar los valores en el DAC, permite dar fin al experimento según los parámetros: número de segmentos (ciclovoltamperometría) o número de pasos (cronoamperometría). Esto se realiza a través de dos contadores, uno designado para el número de segmentos y otro para el número de pasos. Si el contador iguala al parámetro establecido, una variable se encera, indicando que el experimento llegó a su fin.

El otro parámetro que se toma en cuenta dentro de la interrupción es la polaridad de paso inicial, con la cual se determina si el inicio de la forma de onda para cualquier técnica es positiva/ascendente o negativa/descendente.

El diagrama de flujo de la interrupción (generada por el Timer 7) que permite modificar valores del DAC se muestra en la Figura 3.5.

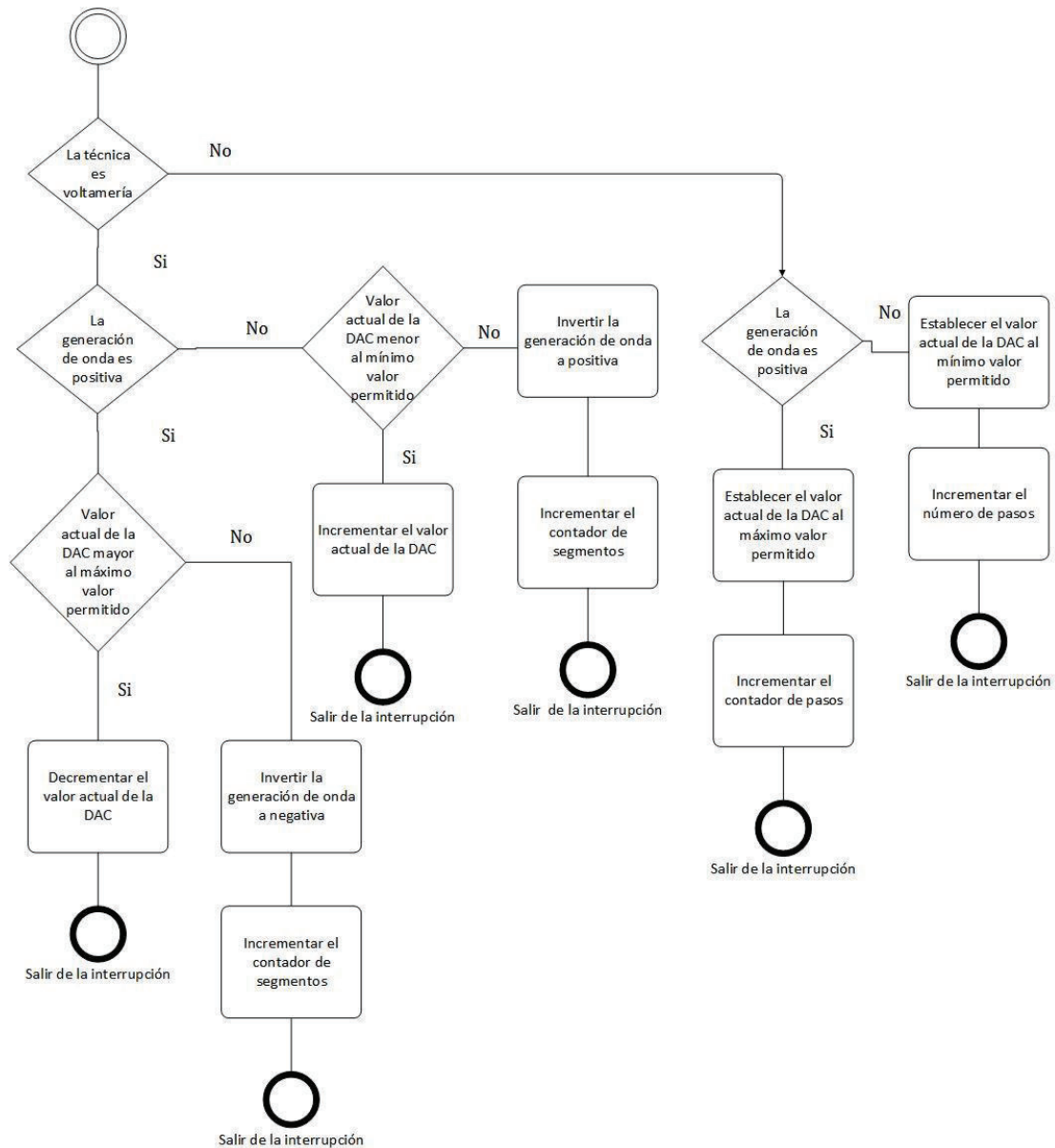


Figura 3.5. Diagrama de flujo de la interrupción que actualiza los valores en el DAC.

El último parámetro a tomar en cuenta dentro del programa es la sensibilidad de la medición de corriente. Dependiendo de la sensibilidad escogida por el usuario, la tarjeta STM32F407VG cierra el switch digital correspondiente a una de las ganancias del conversor de corriente a voltaje revisado en el capítulo anterior.

Una vez ya configurados el DAC y el Timer 7, es posible dar inicio al experimento. Esto se hace iniciando el Timer 7. De esta manera se genera periódicamente la interrupción que modifica los valores del DAC, lo que significa establecer distintos valores de voltaje en el electrodo de referencia dando como resultado un voltaje variable en el tiempo con la forma de onda deseada.

3.1.3.3. Medición de voltaje y corriente

Se realiza a través de los periféricos ADC, los cuales permiten calcular el valor digital equivalente a una señal análoga de voltaje. Las señales que se obtienen a través de las ADC son las señales medidas en el hardware descrito en el capítulo anterior, correspondientes al voltaje y al voltaje equivalente a la corriente del experimento.

Para que las mediciones de corriente y voltaje se realizaran al mismo tiempo evitando retrasos entre medición, se utilizaron dos ADCs, cuyas principales características se describieron en el capítulo anterior. La configuración del ADC se presenta realiza en la función Set_ADC(void) del programa principal.

Esta configuración permite a los conversores análogo digital trabajar de forma dual simultánea, con una resolución de 12 bits. La activación del ADC (para realizar una nueva conversión análogo-digital) se ejecuta a través del Timer 2, en el cual se define el tiempo de muestreo para la lectura de las medidas de voltaje y corriente. Este tiempo de muestreo es variable y depende de los parámetros ingresados por el usuario.

El Timer2 es un temporizador de propósito general de 16-bits o 32-bits, con un preescalador programable. Este temporizador es completamente independiente y no comparte ningún recurso. Su configuración es similar a la del Timer 7. Las características principales del Timer 2 son:

- Contador ascendente, descendente o ascendente/descendente de 32-bits.
- Preescalador programable de 16 bits.
- Hasta 4 canales independientes para:
 - Comparación de salidas

- Generación de PWM
- Modo de salida de un pulso.
- Captura de tiempos.
- Circuito de sincronización para controlar el timer con señales externas e interconectar varios temporizadores.
- Generación de interrupciones/DMA para distintos eventos.

La frecuencia del Timer 2 se determina en base a la velocidad de barrido (ciclovoltamperimetría) o en base al ancho de pulso (cronoamperimetría), las ecuaciones que permiten calcular el tiempo de muestreo son (3.4) y (3.5).

$$Frecuencia\ Timer = \frac{84 * 10^6 * Velocidad_de_Barrido}{84 * 10000} \quad (3.4)$$

$$Frecuencia\ Timer\ 2 = \frac{84 * 10^6 * (Ancho\ de\ pulso)}{4200 * 100} \quad (3.5)$$

Aplicando (3.4) y (3.5) en conjunto con (3.3) se puede determinar los valores de Prescaler y Period que se deben ingresar en la configuración del Timer 2 para obtener la frecuencia o tiempo de muestreo deseado.

Luego de la configuración de los ADC y del Timer 2, se puede iniciar el proceso de medición de voltaje y corriente.

El almacenamiento de las conversiones de los ADC puede realizarse de 3 formas. La primera es a través de código en el programa principal, revisando periódicamente si se realizó o no una conversión, lo cual implica incorporar retardos en el programa y en la ejecución de sus actividades. La segunda forma es utilizando una interrupción que lee el dato al culminarse una conversión, para lo cual el programa debe pausar los procesos que se están llevando a cabo. La tercera y última forma es a través del periférico de Acceso Directo a la Memoria o DMA, el cual permite realizar la lectura de la conversión sin que intervenga el procesador principal, es decir que no se requiere código en el programa principal ni interrupciones.

Luego de este análisis, se decidió optar por el DMA para realizar la lectura de las conversiones. A continuación se hace una descripción general de este periférico.

El DMA o acceso directo a la memoria es un periférico que provee una alta velocidad para la transferencia de datos entre los periféricos y las memorias (Flash, RAM) y entre las memoras Flash y RAM. Los datos pueden ser transferidos rápidamente sin ninguna acción del CPU, manteniéndolo libre de cualquier instrucción.

En el DMA se configura los canales mediante los cuales se realiza la lectura de cada ADC, se especifica en qué localidad de memoria se desea guardar los datos leídos de cada ADC y la dirección o el periférico de donde se desea obtener el dato. El código para la configuración del DMA se muestra en la función Set_DMA del programa principal.

Para que los ADC permitan que cada lectura sea transferida por el DMA es necesario incluir en la configuración de los ADC el comando `ADC_MultiModeDMARequestAfterLastTransferCmd(ENABLE)`, el cual se encuentra en la función Set_ADC(void) del programa principal.

Gracias al trabajo conjunto entre el ADC y DMA no se debe recurrir a ninguna instrucción para leer los valores medidos del ADC, los valores de las mediciones se guardan directamente en localidades de memoria del programa principal.

3.1.3.4. Envío de valores medidos a la HMI

Una vez que los valores de las mediciones se encuentran en las localidades de memoria el programa, se inicia el envío de datos. Esto se realiza a través del periférico USB-OTG, el cual fue configurado en el punto 3.1.3.1 de este capítulo.

El envío de datos termina paralelamente al culminar el experimento. Como ya se explicó, el fin del experimento viene dado por interrupción del Timer 7 según el número de segmentos o el número de pasos ingresados por el usuario en la HMI.

Para notificar a la HMI que todos los datos han sido enviados, el programa envía a la HMI una condición de fin o “tail” de comunicación, para que la interfaz proceda a realizar las gráficas correspondientes.

El diagrama de flujo para el envío de datos se presenta en la Figura 3.6.



Figura 3.6. Diagrama de flujo para el envío de datos medidos a la HMI.

La trama de datos que envía la tarjeta STM32F407 al computador se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7. Trama de datos desde la STM32F407VG al computador.

Cada dato medido en el experimento es enviado en dos bytes. Esto se debe a que los conversores análogo digital (ADCs) realizan la conversión con una resolución de doce bits, y en la comunicación serial se puede enviar hasta ocho bits.

En el caso de la ciclovoltamperometría, los datos que se envían corresponden a voltaje y corriente, en el caso de la cronoamperometría se envían datos de corriente y tiempo. Los datos de tiempo necesarios para la cronoamperometría se generan en el programa, los intervalos de tiempo son determinados por el tiempo de muestreo previamente configurado en el Timer 2 en función del ancho de pulso.

3.1.3.5. Configuraciones generales

Cada periférico que se utiliza debe ser sincronizado con el reloj principal. Esta sincronización se realiza a través de buses y funciones específicas de cada periférico.

Mediante la función `RCC_AHB1PeriphClockCmd` se logra sincronizar los periféricos de entrada y salida, el acrónimo RCC describe el reloj principal y el acrónimo AHB1 describe el bus que interconecta la señal del reloj con el periférico.

Según el bus con el cual se sincronice el periférico se tendrá una frecuencia de reloj específica, esto se debe a que cada bus tiene un preescalador configurable. Los preescaladores de los buses no fueron modificados. Para mayor información se puede referir a la Hoja de Datos de la tarjeta STM32F407VG del Anexo A.

Para utilizar los pines de los periféricos es necesario configurarlos como entradas o salidas, que a su vez pueden ser análogas o digitales. Las funciones `Set_GPIO_Dig(void)` y `Set_GPIO_ANA(void)` del programa principal permiten realizar la configuración de los pines de entrada y salida.

Adicionalmente se debe configurar el periférico NVIC, este periférico controla y habilita los buses de datos o canales de cada interrupción, y entrega un valor de prioridad a cada interrupción según lo desee el usuario. Su configuración se la realiza en la función `NVIC_Config(void)` del programa principal.

3.1.4. PROGRAMA FINAL

La unificación de todas las partes del software de la tarjeta STM32F407VG se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 3.8.

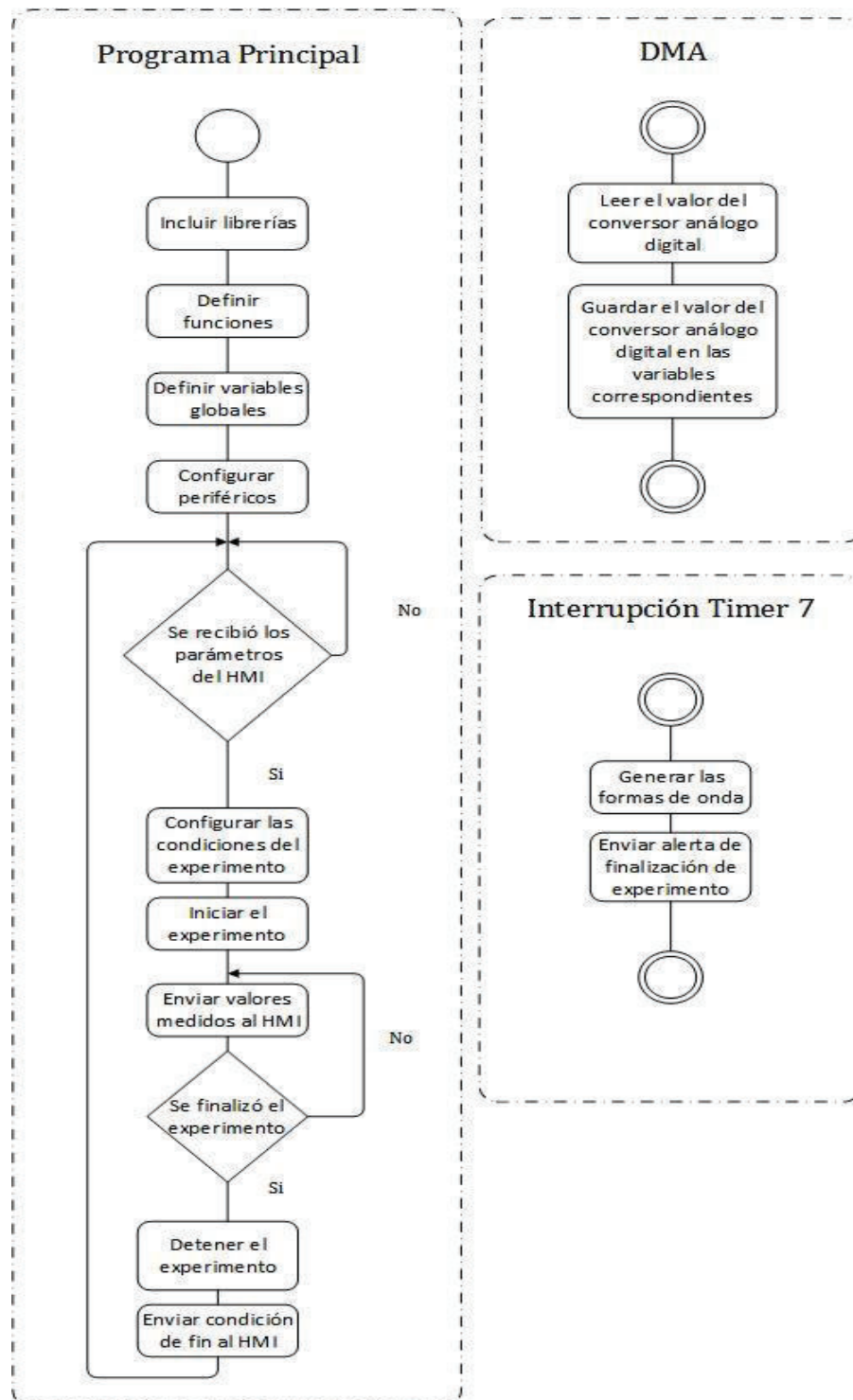


Figura 3.8. Diagrama de flujo general del programa final implementado.

3.2. DISEÑO DE LA HMI

Uno de los objetivos finales de un potenciostato es la visualización de las gráficas obtenidas a partir de los datos generados en los experimentos. Esto se realiza básicamente a través de la interfaz hombre-máquina diseñada, la cual además incluye las opciones de técnicas y parámetros que el usuario debe escoger antes de iniciar el experimento.

La HMI permite una comunicación con el potenciostato, de manera que se puedan enviar y recibir los datos necesarios para realizar todo el proceso. Adicionalmente, se han implementado otras utilidades extra que podrían ser muy beneficiosas para un analista electroquímico. El diagrama bloques de la HMI diseñada se muestra en la Figura 3.9.

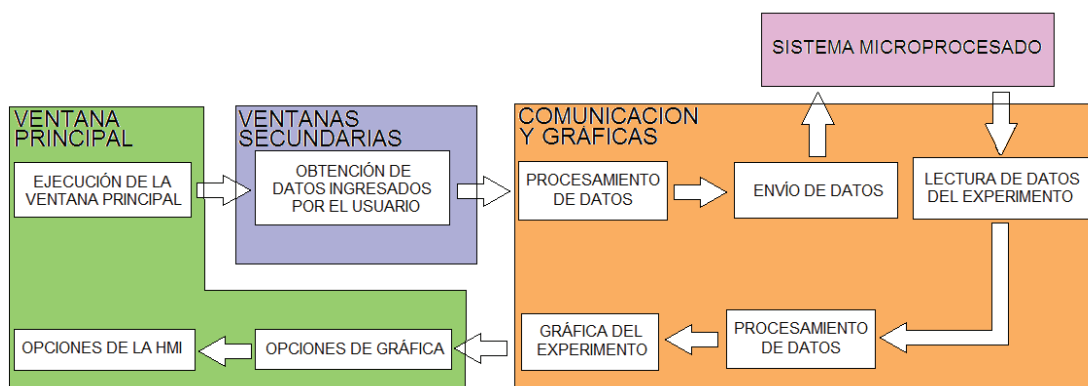


Figura 3.9. Diagrama de bloques de la HMI.

3.2.1. LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN DE LA HMI

3.2.1.1 Java

Java es un lenguaje de programación orientada a objetos que permite a los desarrolladores de software escribir programas fáciles de entender, corregir y modificar. Fue desarrollado en base al lenguaje C++ por James Gosling, en el año de 1991. Actualmente es el lenguaje de programación orientada a objetos más empleado en el mundo [12].

Java se usa principalmente para desarrollar aplicaciones empresariales a gran escala, mejorar la funcionalidad de los servidores Web, y crear aplicaciones para

teléfonos celulares, radiolocalizadores y asistentes digitales personales, entre otros propósitos.

3.2.1.1.1. Clases, Métodos y Objetos de Java

Para crear una aplicación en Java, lo primero que se hace es crear una unidad de aplicación conocida como clase, la cual aloja métodos y variables que realizan tareas [12].

Para la ejecución de dichas tareas se deben crear objetos, una clase puede tener varios objetos que realicen diferentes tareas. Cada objeto tiene atributos, es decir datos asociados el que se especifican como parte de la clase.

Los programadores pueden crear sus propias clases, o bien pueden utilizar las clases existentes en las Bibliotecas de Clases de Java. Éstas últimas son conocidas como APIs (Interfaces de Programación de Aplicaciones) y la mayoría de programadores las aprovechan. El crear clases y métodos propios pueden presentar varias ventajas, como saber su funcionamiento, conocer su estructura y examinar el código de manera más rápida, con la desventaja de que requieren mayor tiempo y esfuerzo.

3.2.1.1.2. Edición y ejecución de programas

Para crear un programa se debe escribir el código fuente en Java, utilizando un editor. Los IDEs o Entornos de Desarrollo Integrados, proporcionan herramientas para desarrollo de software, como editores para escribir y modificar el código, y depuradores para localizar errores lógicos. Los principales IDEs son: Eclipse, NetBeans, JBuilder, JCreator, entre otros [12].

Cuando se termina de editar el programa, éste debe ser almacenado en el disco duro con la terminación `.java`, la cual indica que es código fuente.

El compilador de Java traduce el código fuente en códigos de bytes y los almacena en disco, en un archivo con la terminación `.class`. El cargador de clases toma los archivos `.class` y los coloca en la memoria principal [12].

A medida que los archivos se cargan, el verificador de código de bytes se encarga de revisar que los archivos .class sean válidos y no violen las restricciones de seguridad de Java.

Finalmente, para ejecutar el programa, la JVM (Máquina Virtual de Java) lee los códigos de bytes y el compilador “Justo a Tiempo” (JIT) los transforma a código de máquina; es decir, los traduce en un lenguaje que la computadora pueda entender.

3.2.2. PROGRAMA PARA EL DESARROLLO DE LA HMI.

3.2.2.1. Eclipse

Eclipse es un programa compuesto por un conjunto de herramientas que facilitan la programación. Incluye un editor de código, un compilador de tiempo real, un depurador y un constructor de interfaz gráfica (GUI). Actualmente es uno de los IDEs más populares entre los programadores.

Entre algunas de sus ventajas están:

- Utiliza programación orientada a objetos
- Es portable (no requiere instalación)
- Es gratuito (código abierto)
- Es más ligero que otros IDEs como Netbeans
- Incluye un depurador de código
- Es multiplataforma (funciona en diferentes plataformas)
- Soporta varios lenguajes de programación incluyendo C/C++, Python y Java.

3.2.2.1.1. Constructor de Ventanas de Eclipse.

El constructor de Ventanas de Eclipse facilita considerablemente la creación de aplicaciones GUI de Java, evitando pasar demasiado tiempo escribiendo código. Es un diseñador visual que crea desde formas simples a ventanas complejas, generando automáticamente el código necesario de Java [13].

Gracias al constructor de ventanas, se puede añadir un sinnúmero de componentes como botones, contenedores de texto, listas, tablas, editores de texto, sliders, botones check, entre otros.

Adicionalmente, se puede crear eventos relacionados a estos componentes gráficos, así como cambiar sus propiedades usando el editor de propiedades. En la Figura 3.10 se observa el constructor de ventanas de Eclipse.

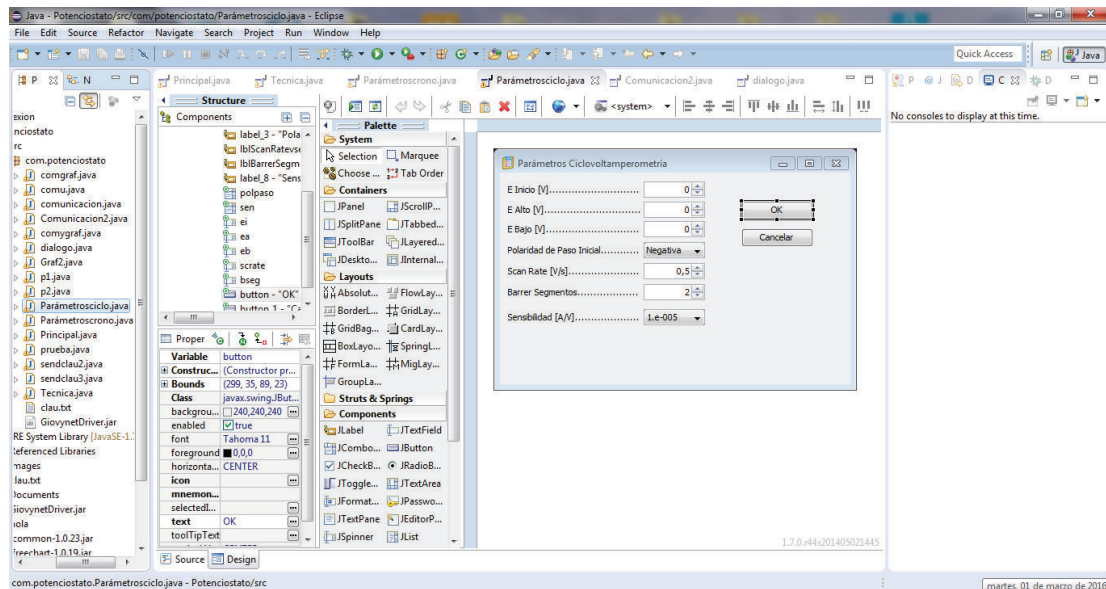


Figura 3.10. Constructor de ventanas de Eclipse.

Eclipse, a través de la librería Swing permite crear algunas clases visuales que usa el constructor de ventanas, entre las principales tenemos:

- JFrame. Esta clase crea una ventana clásica de cualquier sistema operativo con entorno gráfico (Windows, OS X, Linux etc.). Esta ventana incluye un contenedor al que se le puede añadir componentes a elección. JFrame constituye la ventana principal de un proyecto.
- JPanel. Crea un contenedor de componentes, dichos componentes son tratados como un solo conjunto, de manera que ciertas propiedades pueden ser modificadas globalmente.
- JDialog. Crea una ventana de diálogo. Se utilizan principalmente como ventanas secundarias para desplegar mensajes.

3.2.2.2. Librerías utilizadas

El API de Java proporciona un sinnúmero de librerías que pueden ser usadas por los programadores para realizar diferentes tareas. Existen librerías que se cargan automáticamente, ya que constituyen parte fundamental del lenguaje de Java. Por otra parte, se encuentran las librerías que deben ser importadas dependiendo del uso que se le va a dar al programa. Para esto, deben ser cargadas mediante el comando import en la cabecera del programa.

Para los efectos de la HMI desarrollado, se han usado diferentes librerías de código abierto, o más específicamente de software libre, las cuales se detallan a continuación.

– Librería AWT (ABSTRACT WINDOW TOOLKIT).

Contiene clases que permiten realizar interfaces gráficas, así como dibujar algunas figuras e imágenes. Esta librería proporciona elementos básicos de interacción con el usuario como botones, contenedores de texto, menús, barras de desplazamiento, ventanas de diálogo, selectores de archivos, entre otros. Constituye un conjunto de clases muy simples, pero muy necesarias [13].

– Librería UTIL (UTILITIES).

Sus clases permiten el manejo de colecciones, modelo de eventos, opciones de fecha y hora, internacionalización y otras diversas utilidades como separadores de cadenas, generadores de números aleatorios y una matriz de bits [14].

– Librería IO (INPUT-OUTPUT)

Contiene clases que posibilitan la entrada y salida de datos. Permite, además, el uso de todos los comandos relacionados con la generación (escritura) e importación (lectura) de archivos [15].

– Librería SWING

Al igual que la librería AWT, permite realizar una interfaz gráfica. Constituye una versión moderna y mejorada de AWT, ya que suple muchas de las deficiencias de ésta. Abarca componentes como botones, menús, listas, barras, contenedores de texto, editores de texto, tablas, etc. [16].

- Librería JFREECHART

Ofrece las herramientas necesarias para mostrar gráficas y tablas de datos. Proporciona soporte para muchos tipos de salida, incluyendo componentes Swing, archivos de imagen (como PNG y JPEG) y vector formatos de archivo de gráficos (incluyendo PDF, EPS y SVG) [17].

- Librería GYOVINET SERIAL PORT

Esta librería permite establecer comunicación serial con un circuito externo al PC. Contiene clases que envían y reciben datos a través del manejo de los puertos seriales. Admite, además, la configuración de los diferentes parámetros de comunicación con los que se desea trabajar [18].

3.2.3. ESTRUCTURA DE LA HMI

La aplicación está constituida por 3 partes fundamentales:

- Ventana principal.
- Ventanas secundarias.
- Comunicación y gráficas.

3.2.3.1. Ventana Principal

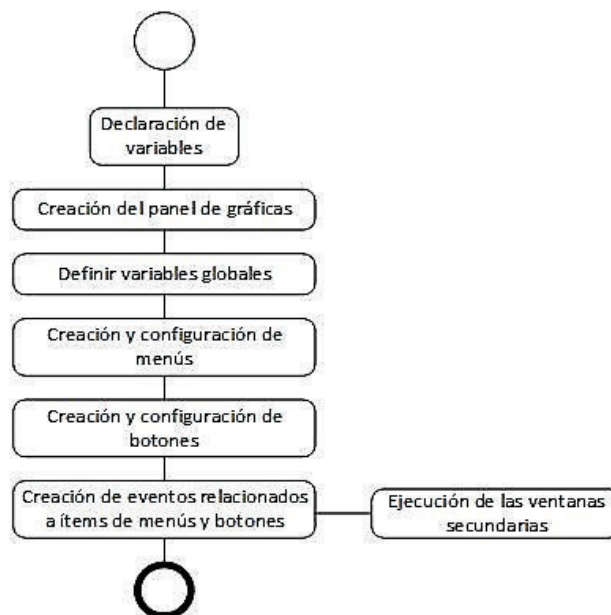


Figura 3.11. Diagrama de flujo de la Ventana Principal.

Es la clase visual a través de la cual se ejecuta toda la aplicación. Contiene el código necesario para crear y ejecutar las funciones de los diferentes botones que comandan la interfaz, así como el panel contenedor donde se muestran las gráficas.

Permite, además, ejecutar las ventanas secundarias a manera de hilos multitareas o threads. Es decir que al abrirlas, estas ventanas se ejecutan paralelamente al programa principal y pueden ser cerradas en cualquier momento si así el programa principal lo dicta. En la Figura 3.11 se puede observar el diagrama de flujo de esta ventana.

3.2.3.2. Ventanas secundarias.

Dentro de la aplicación existen 3 ventanas secundarias:

– Ventana Técnica. Permite elegir la técnica electroquímica con la que se desea trabajar, que en este caso puede ser Ciclovoltamperometría o Cronoamperometría. Si ya se ha escogido la técnica, esta ventana despliega automáticamente a manera de hilo la ventana de parámetros de la técnica correspondiente. En la Figura 3.12 se muestra el diagrama de flujo de esta ventana.

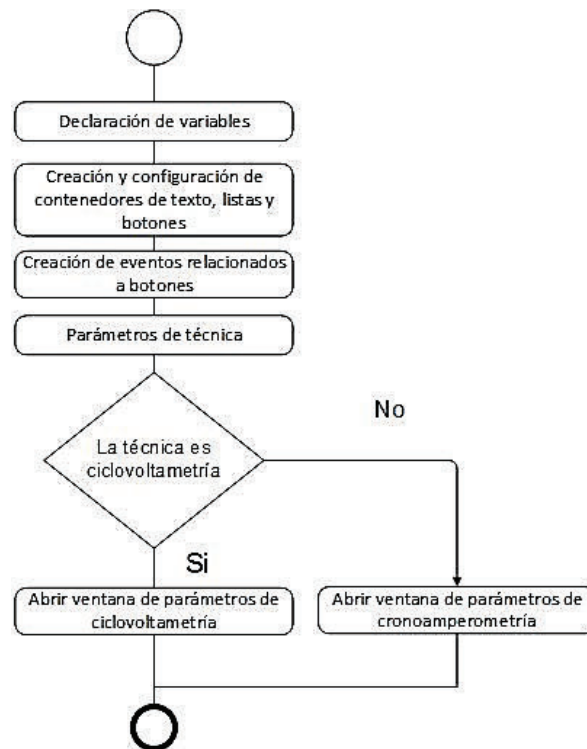


Figura 3.12. Diagrama de flujo de la ventana Técnica.

- Ventana Parámetros de Ciclovoltamperometría. Permite configurar los parámetros principales de una Ciclovoltamperometría. Si los parámetros ingresados son los correctos, se da inicio al programa de comunicación y gráficas.
- Ventana Parámetros de Cronoamperometría. Es muy similar a la ventana de Parámetros de Ciclovoltamperometría, con la diferencia de unos cuantos parámetros propios de la Cronoamperometría. De la misma manera, al concluir la selección de los parámetros, se ejecuta el programa de comunicación y gráficas.

El diagrama de flujo correspondiente a las Ventanas de Parámetros de Ciclovoltamperometría y Cronoamperometría se muestra en la Figura 3.13.

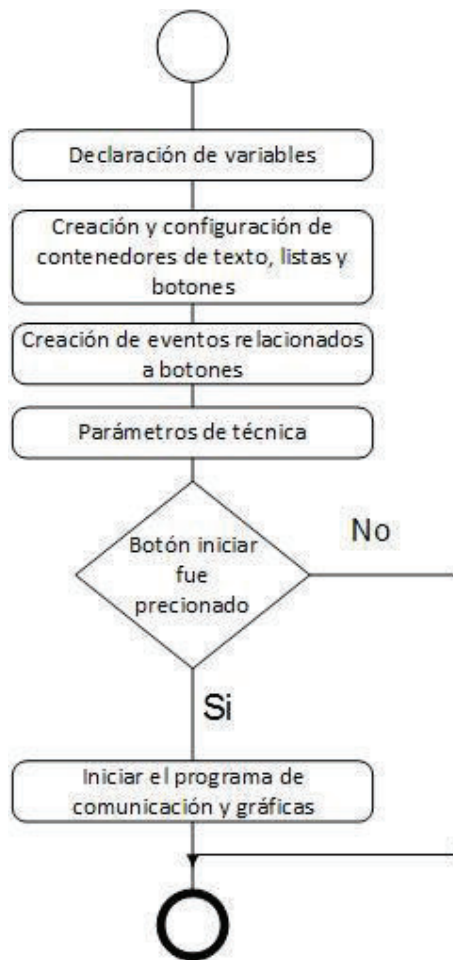


Figura 3.13. Diagrama de flujo de las Ventanas Parámetros de Ciclo Voltamperometría y Cronoamperometría.

3.2.3.3. Comunicación y gráficas.

A diferencia de las ventanas, esta parte de la interfaz no está formada por una clase visual. Es un programa que constituye el corazón de la aplicación, ya que realiza todo el procesamiento de datos medidos.

Dentro de las funciones principales de este programa se tiene:

Comunicación serial:

- Configuración del puerto serial.
- Preparación de datos previo al envío.
- Envío de datos.

- Lectura de datos.
- Procesamiento de datos.

Gráfica de datos:

- Generación de serie XY de datos.
- Creación de Gráfica XY.
- Configuración de Parámetros de Gráfica.

3.2.3.3.1. Configuración del puerto serial

Para configurar el puerto serial se debe crear un objeto tipo Parameter, el cual por defecto está configurado de la siguiente manera [18]:

- port = COM1
- baudRate = 9600
- byteSize = 8
- stopBits = 1
- parity = NO

Para modificar los parámetros por defecto se utiliza el método set del objeto Parameter, así:

```
Parameters parametro = new Parameters();  
parametro.setPort("COM6");  
parametro.setBaudRate(Baud._57600);  
parametro.setParity("Y");  
parametro.setStopBits("2");  
Com com = new Com(parametro);
```

De esta manera, se estaría configurando el puerto COM6 a una velocidad de 57600 bps, con bit de paridad y dos bits de parada. Finalmente se crea un objeto tipo Com con el objeto Parameter como constructor.

3.2.3.3.2. Preparación de datos previo al envío

Los datos de interés que la HMI debe enviar al potencióstato son:

- Técnica
- Voltaje de Inicio
- Voltaje Alto
- Voltaje Bajo
- Polaridad de Paso Inicial
- Sensibilidad

En el caso de Ciclovoltamperometría:

- Velocidad de barrido
- Barrido de Segmentos

En el caso de Cronoamperometría:

- Número de pasos
- Ancho de pulso

Todos estos datos son ingresados por el usuario a través de las ventanas, y representan un valor numérico propio o asignado.

El conjunto de datos ingresados por el usuario son agregados a un vector de bytes, el mismo que es enviado al potencióstato.

3.2.3.3.3. Envío de datos

La librería Gyovinet Serial Port dispone de tres métodos para el envío de datos dependiendo de su tipo:

- `SendArrayChar`: envía arreglos de datos tipo char.
- `SendSingleData`: envía datos individuales ya sean tipo char, string, int o hex.
- `SendString`: envía un string de datos.

El envío de datos se realiza a través del método `SendSingleData`, utilizando un bucle que carga uno a uno los elementos del vector de datos.

```
com.sendSingleData(vector_datos[x]);
```

3.2.3.3.4. Lectura de datos

Dependiendo de la técnica escogida por el usuario, los datos que el potencióstato debe enviar a la HMI corresponden a:

Ciclovoltimetría

- Voltaje
- Corriente

Cronoamperimetría

- Corriente
- Tiempo

La librería Gyovinet Serial Port proporciona cinco métodos para la recepción de datos:

- ReceiveSingleChar: recibe un dato ASCII y lo almacena como char.
ReceiveSingleCharAsInteger: recibe un dato ASCII como int
- ReceiveSingleString: recibe un string de datos
- ReceiveToString: recibe varios elementos ASCII y los almacena como string
- ReceiveToStringBuilder: recibe varios string y los almacena en un StringBuilder

El método usado para la recepción de datos fue ReceiveSingleCharAsInteger, ya que los datos recibidos por la HMI son de tipo char pero deben ser convertidos a números para su procesamiento.

El proceso de lectura se realiza a través de un bucle de recepción que inicia justo al finalizar el envío de datos. El número de datos a recibir no está definido, debido a que dicho número varía según los parámetros que el usuario escogió y solo puede ser determinado por el potencióstato. Es por esto que el potencióstato envía un tail de comunicación, indicando que ya envió todos los datos que debía enviar, permitiendo así la terminación del bucle de recepción.

Los datos recibidos representan valores muy pequeños, por lo que deben ser muy precisos. En consecuencia, el potencióstato envía a la HMI dos bytes por cada dato, y la HMI une los enteros equivalentes a dichos bytes para obtener el dato final correcto.

En la Figura 3.14 se puede observar de manera resumida las variables que intercambian la HMI y el potencióstato durante su comunicación.



Figura 3.14. Variables en la comunicación de la HMI y el Potencióstato.

En la Figura 3.15 se presenta el diagrama de flujo de la comunicación serial del programa Comunicación y Gráficas.

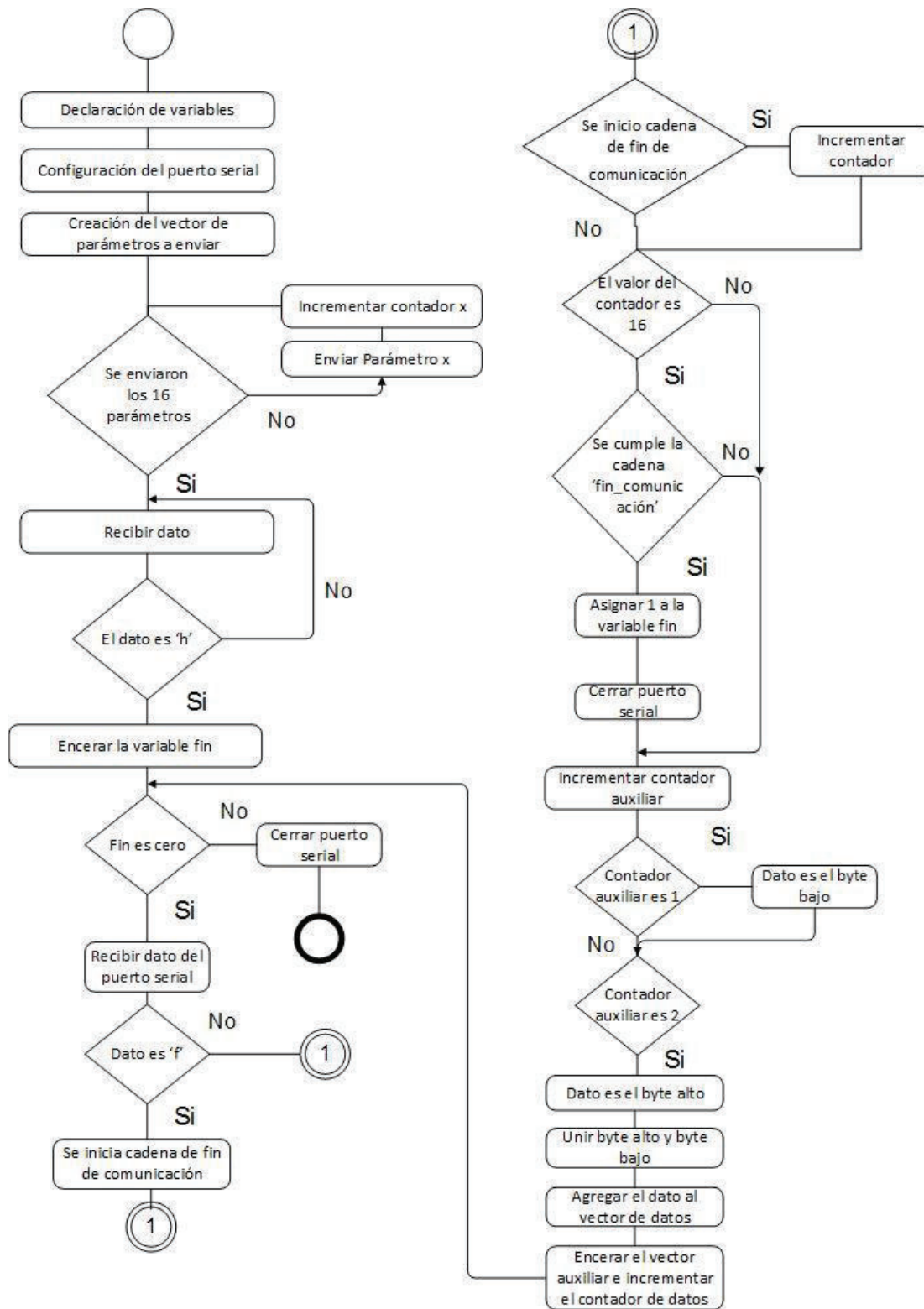


Figura 3.15. Diagrama de flujo de la comunicación serial.

3.2.3.3.5. *Procesamiento de datos*

Los datos recibidos por el HMI son valores de 12 bits, entonces para lograr graficar valores de potencial, corriente y tiempo según sea el caso es necesario realizar una conversión de los datos recibidos a valores de voltios, amperios y milisegundos.

El voltaje se obtiene a través de (2.7), y la corriente para sus cinco rangos a través de (2.8) – (2.12). En el caso del tiempo el sistema microprocesado envía directamente el valor en milisegundos.

Como se mencionó, los datos recibidos representan valores muy pequeños, los cuales a pesar de la implementación de numerosas etapas de filtrado aún son afectados por ruido. Con el objetivo de mejorar la calidad de la gráfica de los datos se decidió implementar en la interfaz de usuario un filtro digital, el cual fuera capaz de modificar los datos de una manera correctiva pero no muy significativa para que dichos datos se aproximen a la realidad.

De entre los diferentes filtros digitales investigados, se decidió usar el filtro de Kalman. Entre las razones por las cuales se optó por este método se encuentran: el gran número de datos a procesar, su facilidad de implementación y sus óptimos resultados.

El filtro de Kalman es óptimo para conjuntos de valores donde se pretende eliminar el impacto de los elementos irregulares. Consiste en crear un pronóstico considerando el valor real anterior y el pronóstico anterior, cada uno con una ponderación constante. La ecuación (3.6) describe el pronóstico del filtro de Kalman. [19]

$$P(t) = P(t - 2) + k [u(t) - P(t - 2)] \quad (3.6)$$

Donde:

$P(t)$ = Pronóstico actual

$P(t - 2)$ = Penúltimo pronóstico

k = Ponderación

$u(t)$ = Valor real actual

Para la implementación del filtro de Kalman, el vector tipo int obtenido en la lectura de datos es convertido a un vector de datos tipo double, con el objetivo de poder operar sus valores con los números decimales del filtro de Kalman. Los valores de la ponderación K fueron determinados mediante métodos heurísticos en el software matemático Matlab para la corriente y voltaje.

3.2.3.3.6. Generación de serie XY de datos

Se realiza a través de la librería JFreeChart. Consiste en añadir en una serie los datos XY que se desean graficar, para luego ser cargados en la gráfica.

Para establecer una nueva serie, se debe crear un objeto tipo XYSeries, de la siguiente manera:

```
XYSeries series = new XYSeries("TÍTULO DE SERIE");
```

Los valores del vector resultante del procesamiento de datos son agregados en la serie creada a través de un bucle. Para agregar un punto XY en la serie se usa el método add del objeto XYSeries, así:

```
series.add(elemento_x, elemento_y);
```

Finalmente se crea un objeto XYDataset con la serie obtenida, así:

```
XYDataset juegoDatos = new XYSeriesCollection(series);
```

Este objeto XYDataset ya puede ser usado para la creación de la gráfica.

3.2.3.3.7. Creación de Gráfica XY

Se realiza a través de la creación de un objeto tipo JFreeChart, en donde los parámetros de la gráfica se configuran usando el método createXYLineChart. La creación de la gráfica se realiza de la siguiente manera:

```
JFreeChart Grafica = ChartFactory.createXYLineChart("Título", "Título eje X", "Título eje Y", datos, Orientación, Leyenda, ToolTip, URLs);
```

Los títulos de las gráficas se configuran de acuerdo a la técnica electroquímica escogida. El parámetro "datos" de la gráfica corresponde al objeto XYDataset (juegoDatos) creado en el punto anterior.

3.2.3.3.8. Configuración de Parámetros de Gráfica

Luego de la creación del objeto correspondiente a la gráfica, se procedió a modificar algunos de sus parámetros. Entre los principales parámetros modificados se encuentran: la ubicación de la leyenda, el color de fondo, el color de línea, la cuadrícula y el color de cuadrícula.

Finalmente, en base al objeto correspondiente a la gráfica, se creó un objeto tipo `ChartPanel` con el objetivo de cargarlo en la ventana principal de la interfaz.

```
ChartPanel Panel = new ChartPanel(Grafica);
```

Para mostrar la gráfica en la ventana principal se utilizó el método `add`, que agrega la gráfica en la ventana y el método `update` para actualizar la ventana, así:

```
Principal.Ventana.add(Panel);
```

```
Principal.Ventana.updateUI();
```

El Manual de Usuario del equipo se puede encontrar en el Anexo I.

En la Figura 3.16 se puede observar el diagrama de flujo de gráfica de datos del programa comunicación y gráficas.

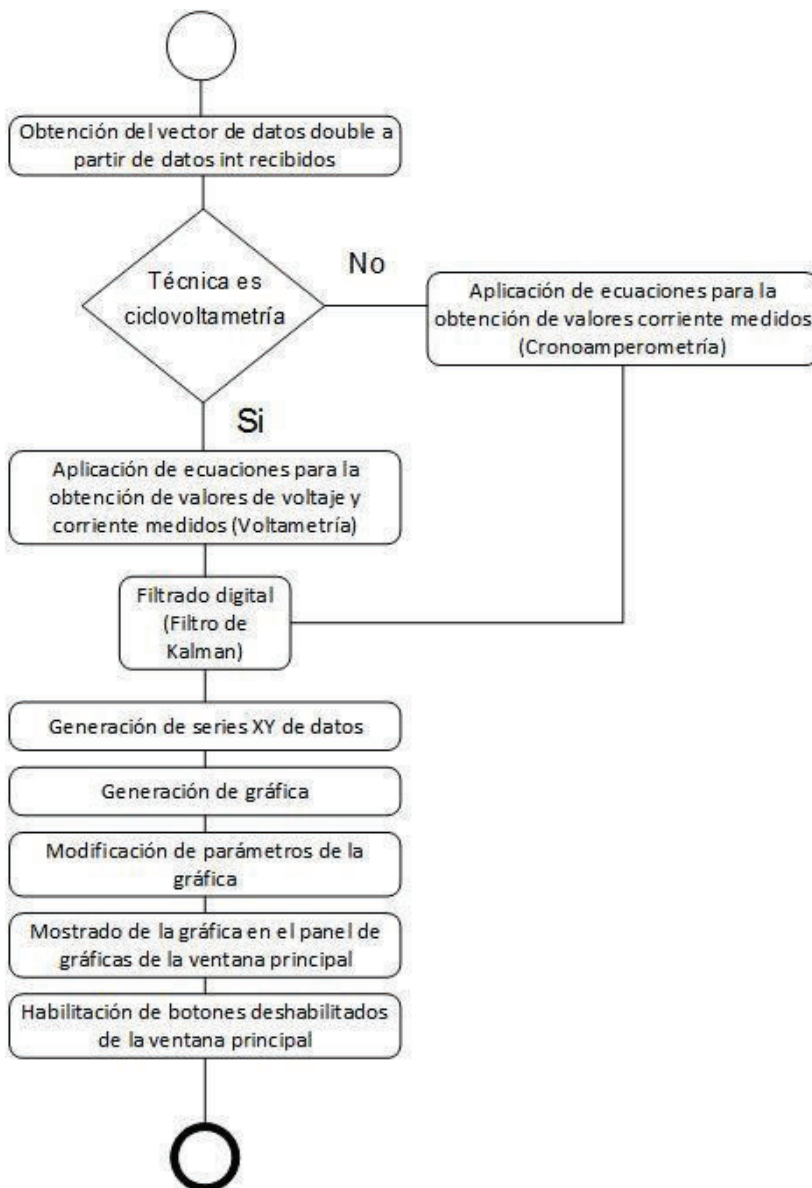


Figura 3.16. Diagrama de flujo de la Gráfica de Datos.

El desarrollo del software tanto para el microcontrolador STM32F407VG y para el computador permitió poner en funcionamiento el potencióstato e interfaz de usuario permitiendo realizar las primeras pruebas, las cuales evidenciaron errores tanto en el hardware como en el software.

En base a los errores encontrados se realizaron las correcciones correspondientes, para así continuar con el capítulo de Pruebas y Resultados.

CAPÍTULO 4

REALIZACIÓN DE PRUEBAS Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON UN EQUIPO COMERCIAL.

Para verificar el funcionamiento del potencióstato implementado se realizaron un conjunto de pruebas, las cuales permitieron comprobar el correcto funcionamiento del equipo. Los resultados de los experimentos pueden ser verificados a través de las gráficas de los valores medidos en los experimentos. Cabe mencionar que para la ejecución de estas pruebas se utilizaron los siguientes electrodos:

- Electrodo Auxiliar de Grafito.
- Electrodo de Referencia de Plata-Cloruro de Plata.
- Electrodo de Trabajo de Platino.

Es importante recalcar que el electrodo de trabajo, siendo el electrodo en el cual se desarrollan las reacciones electroquímicas, determina la ventana de trabajo del experimento según su material (Platino). En otras palabras, el material del electrodo establece los valores de voltaje mínimo y máximo dentro de los cuales el electrodo puede trabajar y realizar mediciones. Para el caso del electrodo de Platino la ventana de trabajo se encuentra entre -2 y 2 (V).

Todas las pruebas del equipo se realizaron con Ferricianuro ($(FeCN_6)^{-3}$) con una concentración 0.17 Molar. Esta disolución tiene sus potenciales de oxidación y reducción dentro de la ventana de trabajo del electrodo de Platino, lo cual es necesario para que la gráfica resultante no se recorte ni se deforme. Las gráficas de los experimentos electroquímicos tienen características distintas según la solución utilizada.

El contraste de resultados se realizó con el Potencióstato Comercial DY2100B. Las principales características de este equipo son:

- Configuración para tres electrodos.
- Medición de corriente desde 20 nano Amperios hasta 2 mili Amperios.
- Potencial de trabajo entre +- 2 Voltios.
- Potencial mínimo 76 micro Voltios.

En el Anexo H se detallan las características del Potenciostato DY2100B.

Ambas técnicas electroquímicas (ciclovoltamperometría y cronoamperometría) fueron probadas bajo las condiciones detalladas anteriormente. En el caso de la ciclovoltamperometría se variaron las velocidades de escaneo y el número de segmentos, y en el caso de la cronoamperometría se variaron el ancho de pulso y número de pasos.

4.1. PRUEBAS Y RESULTADOS DE LA VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

Las pruebas de la voltamperometría cíclica se realizaron a través de tres experimentos. La gráfica teórica resultante de una ciclovoltamperometría con Ferricianuro se muestra en la Figura 4.1.

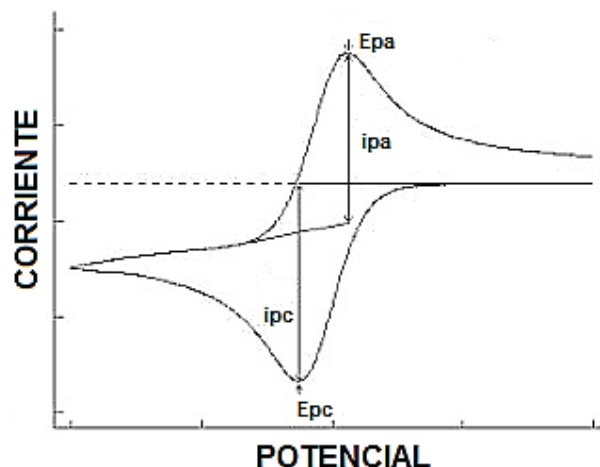


Figura 4.1. Gráfica teórica de una ciclovoltamperometría con Ferricianuro.

En la Figura 4.1 se pueden observar dos picos de corriente: uno superior y uno inferior. El pico superior de corriente corresponde a una reacción de oxidación, por lo que se lo conoce como pico anódico de corriente (ipa). El pico inferior de corriente por otra parte, se debe a una reacción de reducción y se lo conoce como pico catódico de corriente (ipc). Los potenciales a los cuales se producen estos picos se conocen como potencial de pico anódico (Epa) y potencial de pico catódico (Epc), respectivamente.

En base a los picos de corriente y a los potenciales en los que estos se producen, es posible determinar el tipo de materia orgánica o inorgánica presente en la solución con la cual se trabaja. Los potenciales de los picos de corriente indican el tipo de materia orgánica o inorgánica y los picos de corriente indican la concentración de la misma.

4.1.1 Primer experimento de ciclovoltamperometría

Los parámetros de este experimento fueron:

- Potencial de inicio: 0.2 (V).
- Potencial Alto: 0.8 (V).
- Potencial Bajo: -0.3 (V).
- Polaridad de paso inicial: Negativa.
- Sensibilidad: $1 \cdot 10^{-4}$ (A/V).
- Velocidad de barrido: 0.05 (V/s).
- Número de segmentos: 4.

Los resultados del equipo desarrollado para este experimento se muestran en la Figura 4.2.

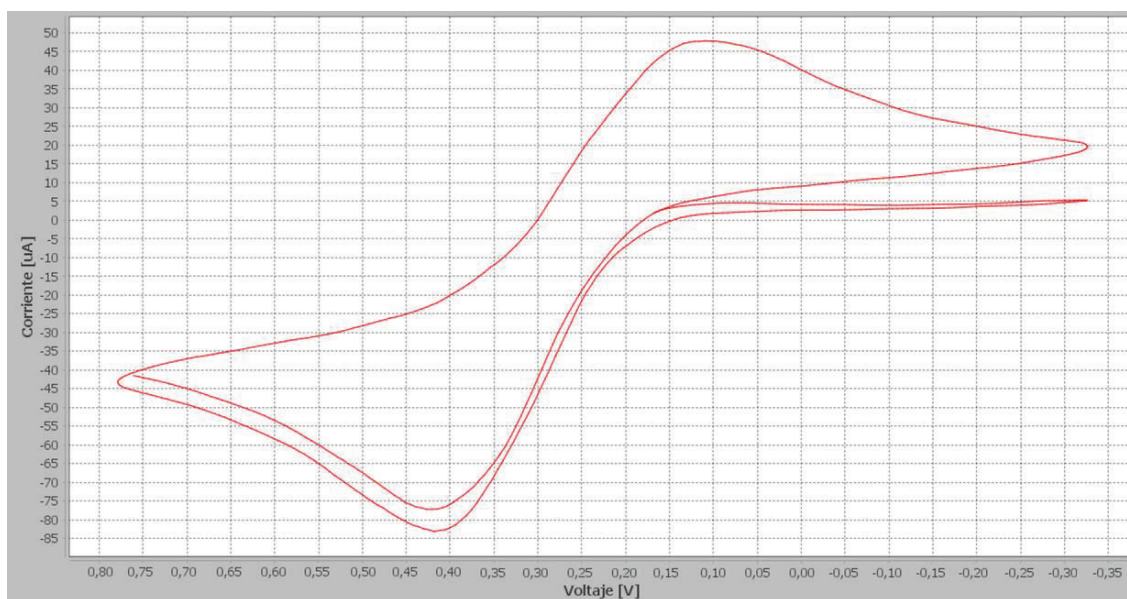


Figura 4.2. Primer experimento de voltametría cíclica con el potenciostato implementado.

El resultado del experimento con el equipo comercial se muestra en la Figura 4.3.

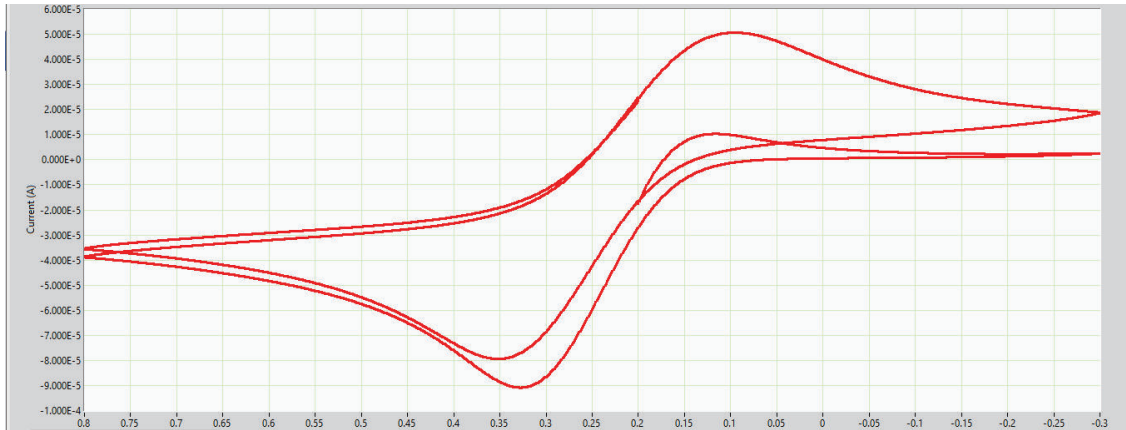


Figura 4.3. Primer experimento de voltametría cíclica con el potenciostato comercial.

En el potenciostato desarrollado el pico anódico se genera a un voltaje entre 0.05 V y 0.15 V y el pico catódico se encuentra entre 0.35 V y 0.45 V. En cambio, en el potenciostato comercial el pico anódico se genera a un voltaje entre 0.05 V y 0.15V y el pico catódico entre 0.3V y 0.4V.

En la Tabla 4.1 se muestran los errores de potencial para el pico anódico y catódico, considerando los valores de potencial generados por el potenciostato comercial como valores ideales. El error fue calculado mediante (4.1).

$$|Error_{\%}| = \frac{|Valor_{Real} - Valor_{Ideal}|}{Valor_{Ideal}} * 100 \quad (4.1)$$

Tabla 4.1. Error de potenciales anódicos y catódicos del primer experimento de ciclo voltamperometría.

	Potencial anódico Ideal	Potencial Anódico Real	Error %
Inicio del pico	0.05	0.05	0
Fin del pico	0.15	0.15	0
	Potencial catódico Ideal	Potencial Catódico Real	Error %
Inicio del pico	0.4	0.45	12.5
Fin del pico	0.28	0.35	25

En la Tabla 4.2 se muestran los errores de los picos anódicos y catódicos de corriente. Para el cálculo del se utilizó (4.1).

Tabla 4.2. Errores de picos de corriente anódicos y catódicos del primer experimento de ciclovoltamperometría.

Corriente máxima pico anódico Ideal	Corriente máxima pico anódico Real	 Error %
50 μA	48 μA	4
Corriente mínima pico catódico Ideal	Corriente mínima pico catódico Real	 Error %
-90 μA	-84 μA	6.66

A excepción del error en el potencial catódico (durante la oxidación o pérdida de electrones de la disolución), las Tablas 4.1 y 4.2 muestran valores de errores aceptables.

Los errores de la Tabla 4.2, correspondientes a los errores de los picos de corriente, pueden ser justificados debido a que es imposible replicar las condiciones exactas de temperatura, concentración de soluto o área de contacto de la disolución en ambos experimentos, lo cual influyó directamente en los valores de corriente de los picos anódicos y catódicos.

Para la justificación de los errores en los potenciales anódicos y catódicos de la Tabla 4.1 debemos tomar en cuenta los siguientes aspectos:

- Los amplificadores operacionales son de propósito general, las resistencias son de tipo think film resistor (las más comunes) con una tolerancia del 10% al igual que los capacitores. Las únicas resistencias de film metálico son las utilizadas para la medición de corriente, en donde el error de medición no es alto.
- Debido a la complejidad del proceso, no se realizó una corrección de la caída de potencial en la disolución.
- Se implementó un filtro digital tipo Kalman, este filtro se caracteriza por ser un filtro predictivo correctivo con orígenes estadísticos. Este filtro desplaza los valores de los potenciales anódicos y catódicos. Para el caso del potencial anódico el filtro lo aproximó al valor ideal, y en el caso del potencial catódico lo alejó.

En base a las consideraciones anteriores que puede decir que el desplazamiento del potencial catódico se debe principalmente a una resistencia parásita mayor o igual a 1 Kilo Ohmio. Esta resistencia parásita crea un desfase en la generación de los picos catódicos y anódicos. El filtro de Kalman permite realizar una corrección en el potencial anódico pero no en el catódico.

La resistencia parásita se debe a la tolerancia de las resistencias utilizadas. Debido a que los valores de estas resistencias se encuentran entre 100 Kilo Ohmios y 1 Mega Ohmio, es posible que se genere el valor de resistencia parásita antes mencionado. Adicionalmente, al ser estas resistencias de propósito general no permiten una alta calidad en las mediciones, tienen una baja estabilidad y son propensas al ruido. En la Figura 4.4 se presenta el resultado de un experimento en donde se incorporó una resistencia parásita al potenciómetro comercial.

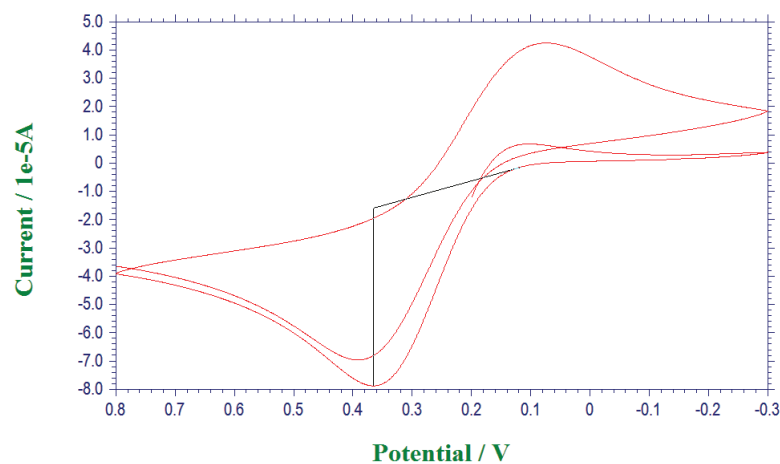


Figura 4.4. Gráfica del primer experimento de voltametría cíclica con el potenciómetro comercial incorporando una resistencia parásita.

Al incorporar en el experimento una resistencia parásita es posible visualizar como los valores de los potenciales anódicos y catódicos varían, permitiendo confirmar las aseveraciones antes mencionadas.

Es importante recalcar que el potenciómetro implementado tiene fines estrictamente académicos, es decir que los análisis y estudios realizados a través del mismo serán demostrativos, permitiendo aceptar errores menores al 30%.

Por otra parte, implementar un potenciómetro en el país constituye un paso significativo a favor de la desagregación económica, siendo el primer instrumento

para análisis electroquímico implementado a nivel del Ecuador y motivando el desarrollo de nuevos instrumentos para análisis electroquímico.

4.1.2 Segundo experimento de ciclovoltamperometría

Los parámetros de este experimento son:

- Potencial de inicio: -0.2 (V).
- Potencial Alto: 0.8 (V).
- Potencial Bajo: -0.3 (V).
- Polaridad de paso inicial: Positiva.
- Sensibilidad: $1 \cdot 10^{-4}$ (A/V).
- Velocidad de barrido: 0.2 (V/s).
- Número de segmentos: 7.

En la Figura 4.5 y 4.6 se presenta los resultados del potenciostato implementado y del potenciostato comercial respectivamente para este experimento.

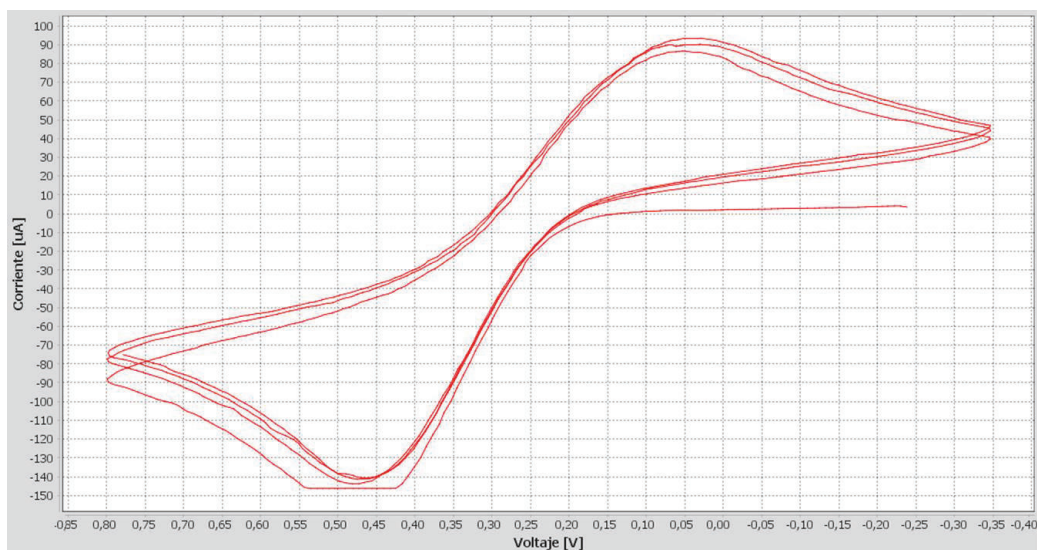


Figura 4.5. Segundo experimento de voltametría cíclica con el potenciostato implementado.

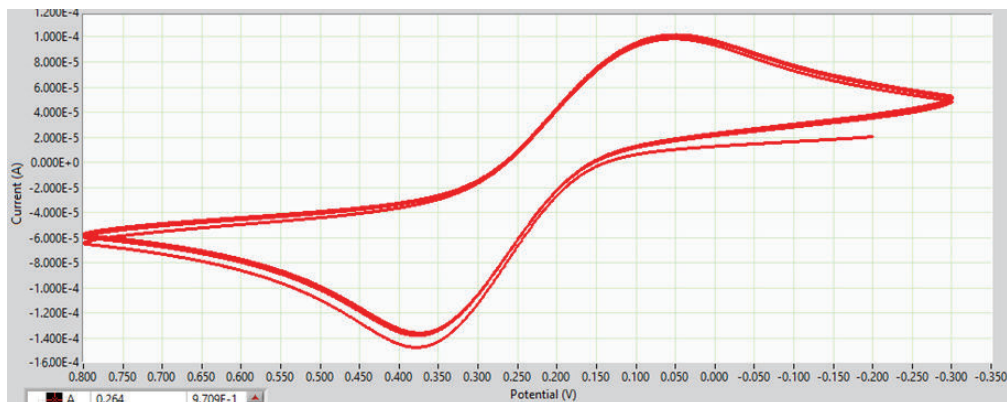


Figura 4.6. Segundo experimento de voltametría cíclica con el potenciostato comercial.

En la Tabla 4.3 se muestran los errores para los potenciales anódicos y catódicos y para los picos anódicos y catódicos del segundo experimento.

Tabla 4.3. Errores del segundo experimento de ciclo voltamperometría de potenciales y picos anódicos y catódicos.

	Potencial anódico Ideal	Potencial Anódico Real	 Error %
Inicio del pico	-0.05	-0.05	0
Fin del pico	0.15	0.15	0
	Potencial catódico Ideal	Potencial Catódico Real	Error %
Inicio del pico	0.45	0.55	22.22
Fin del pico	0.33	0.4	21.21
Corriente máxima pico anódico Ideal	Corriente máxima pico anódico Real	 Error % 	
100 μ A	90 μ A	10	
Corriente mínima pico catódico Ideal	Corriente mínima pico catódico Real	Error %	
-148 μ A	-140 μ A	5	

De manera similar al primer experimento ejecutado, los resultados de este experimento no reflejan errores en los potenciales anódicos. En los potenciales catódicos se presentan los mayores errores, y al no ser éstos mayores al 25% se consideran aceptables. En el caso de los picos de corriente, los errores son menores a los de los potenciales catódicos, con un error máximo de 10%. Las

justificaciones de los errores explicadas en el primer experimento aplican también para el presente experimento.

4.1.3 Tercer experimento de ciclovoltamperometría

Las condiciones para el tercer experimento son:

- Potencial de inicio: 0.1 (V).
- Potencial Alto: 0.8 (V).
- Potencial Bajo: -0.3 (V).
- Polaridad de paso inicial: Negativa.
- Sensibilidad: $1 \cdot 10^{-3}$ (A/V).
- Velocidad de barrido: 0.5 (V/s).
- Número de segmentos: 5.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados para el tercer experimento con el potenciostato implementado y en la Figura 4.8 los resultados con el potenciostato comercial.

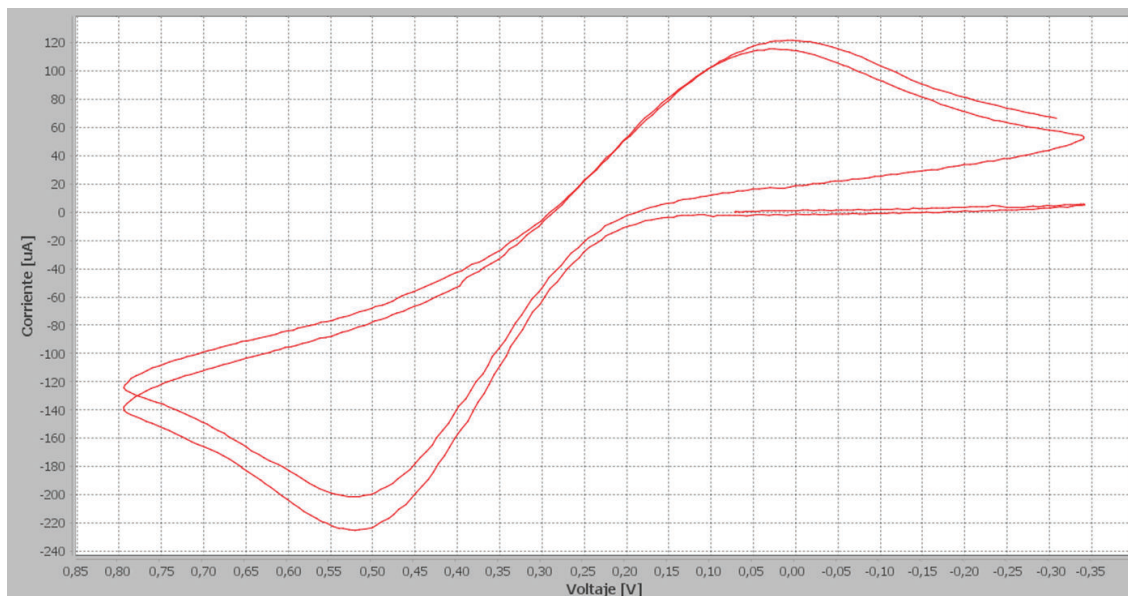


Figura 4.7. Resultado del tercer experimento de voltametría cíclica con el potenciostato implementado.

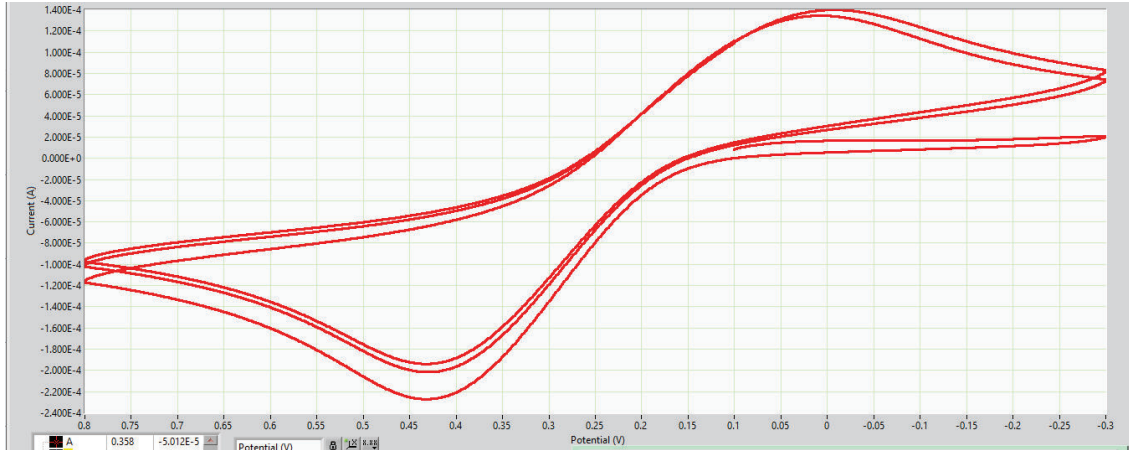


Figura 4.8. Resultado del tercer experimento de voltametría cíclica con el potenciostato comercial.

En la Tabla 4.4 se muestran los errores para los potenciales anódicos y catódicos y para los picos anódicos y catódicos del tercer experimento.

Tabla 4.4. Errores del tercer experimento de ciclo voltamperometría de potenciales y picos anódicos y catódicos.

	Potencial anódico Ideal	Potencial Anódico Real	 Error %
Inicio del pico	0.13	0.13	0
Fin del pico	-0.1	-0.07	0
	Potencial catódico Ideal	Potencial Catódico Real	Error %
Inicio del pico	0.35	0.45	28.6
Fin del pico	0.5	0.6	20
Corriente máxima pico anódico Ideal	Corriente máxima pico anódico Real	 Error % 	
140 uA	120 uA	14.3	
Corriente mínima pico catódico Ideal	Corriente mínima pico catódico Real	Error %	
-223 uA	-221 uA	0.9	

Al igual que en el primer experimento, los errores del segundo y del tercer experimento son menores al 30% en los potenciales de oxidación, indicando un correcto funcionamiento del potenciostato implementado.

A pesar que el potenciostato implementado no ofrece la alta calidad de resultados de un potenciostato comercial, refleja excelentes resultados considerando el presupuesto (menor a doscientos dólares americanos) y elementos utilizados.

4.2. PRUEBAS Y RESULTADOS DE LA CRONOAMPEROMETRÍA

Para comprobar el funcionamiento de la cronoamperometría se ejecutaron dos experimentos. El parámetro más importante a considerar en una cronoamperometría es el tiempo, ya que éste se usa para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos, mecánicos, entre otros.

En la Figura 4.9 se puede observar la gráfica teórica de una cronoamperometría (cronoamperograma) de ferricianuro para un paso.

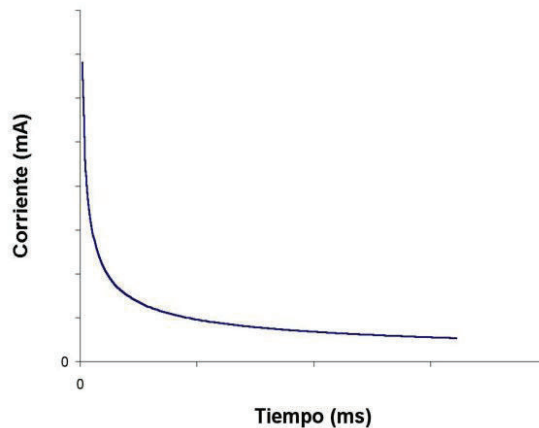


Figura 4.9. Cronoamperograma de ferricianuro para un paso.

Como se puede observar en la Figura 4.9, el transitorio de corriente idealmente tiende al infinito en el punto de cambio, lo que también se podrá observar en las gráficas de cronoamperometría del equipo comercial. En el potenciostato desarrollado, estos picos no son idealizados y muestra el máximo valor de pico medido de corriente.

4.2.1 Primer experimento de cronoamperometría

Los valores de los parámetros utilizados en el primer experimento fueron:

- Potencial de inicio: 0.2 (V).
- Potencial Alto: 0.8 (V).
- Potencial Bajo: -0.3 (V).
- Polaridad de paso inicial: Negativa.
- Sensibilidad: $1 \cdot 10^{-3}$ (A/V).
- Ancho de pulso: 2 (s).
- Número de pasos: 6.

En la Figura 4.10 y 4.11 se muestran los resultados obtenidos por el potenciostato implementado y el potenciostato comercial, respectivamente para este experimento.

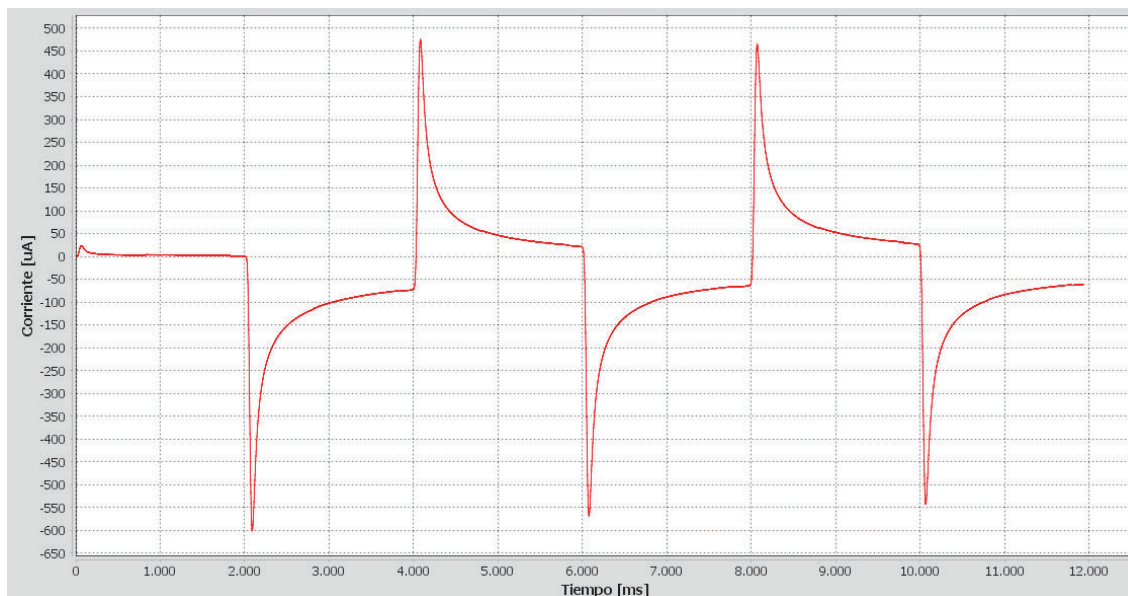


Figura 4.10. Gráfica del primer experimento de cronoamperometría con el potenciostato implementado.

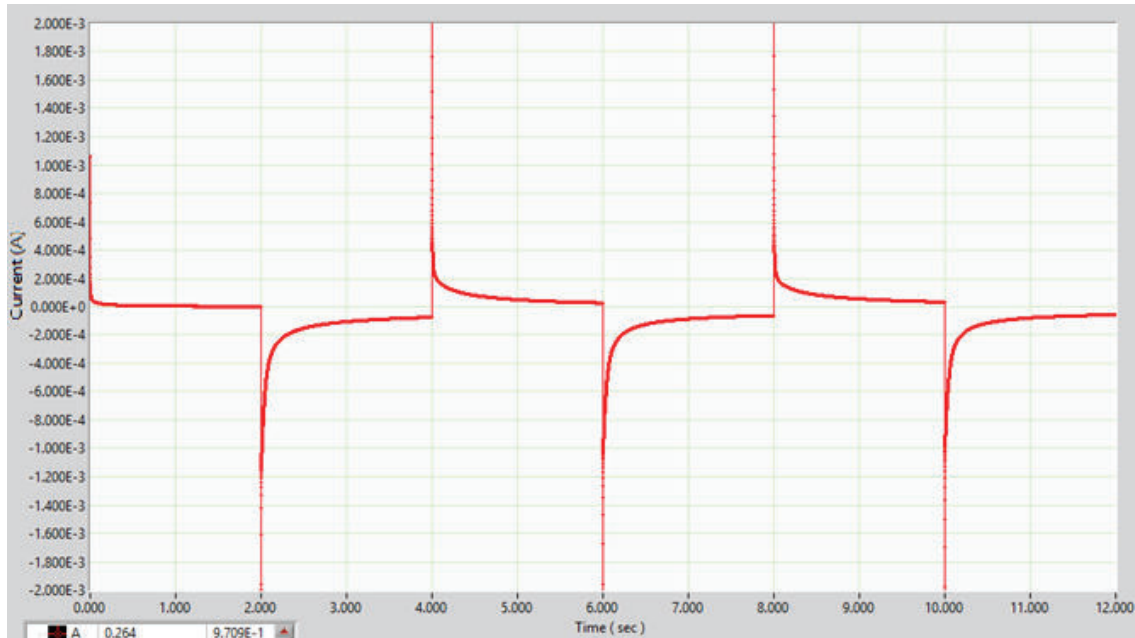


Figura 4.11. Gráfica del primer experimento de cronoamperometría con el potenciostato comercial.

Como se puede observar en las Figuras 4.10 y 4.11, las gráficas de cronoamperometría del potenciostato desarrollado y el comercial son similares, siendo la diferencia más notable que en el caso del potenciostato comercial los picos de corriente son idealizados, creciendo al valor máximo permitido (2 mili-Amperios). Por esta razón, las escalas de corriente de las gráficas del potenciostato comercial y del potenciostato implementado son diferentes.

En la Tabla 4.5 se muestran los errores de corriente (calculados con 4.1) de este experimento, tomando como valores reales los valores del potenciostato comercial.

Tabla 4.5. Errores de corriente medida en el primer experimento de cronoamperometría.

ERRORES DE CORRIENTE MEDIDA			
Tiempo (s)	Valor corriente Ideal (uA)	Valor corriente Real (uA)	 Error %
0.4	10	12	20
0.8	6	5	16.66667
1.2	4	4	0
1.6	3	3	0
2	- Inf.	---	NA
2.4	-170	-165	2.94118
2.8	-120	-118	1.66667
3.2	-100	-98	2
3.6	-83	-80	3.61446
4	+ Inf.	---	NA
4.4	91	95	4.395604
4.8	60	62	3.333333
5.2	42.5	41	3.529412
5.6	34	32	5.882353
6	- Inf.	---	NA
6.4	-140	-145	3.57143
6.8	-96	-100	4.16667
7.2	-80	-76	5
7.6	-68	-65	4.41176
8	+ Inf.	---	NA
8.4	95	100	5.263158
8.8	65	63	3.076923
9.2	50	47	6
9.6	40	38	5
10	- Inf.	---	NA
10.4	-130	-140	7.69231
10.8	-88	-90	2.27273
11.2	-70	-68	2.85714
11.6	-62	-60	3.22581
12	+ Inf.	---	NA

La Tabla 4.5 muestra que los errores más notables se presentan en las proximidades del transitorio generado por el cambio de polaridad de la onda cuadrada. Cuando la señal se aleja del transitorio y entra en la zona de estabilidad, los errores se disminuyen considerablemente. En este caso, el mayor error tuvo un valor del 20%.

4.2.2 Segundo experimento con cronoamperometría

Las condiciones para este experimento fueron:

- Potencial de inicio: 0 (V).
- Potencial Alto: 0.5 (V).
- Potencial Bajo: -0.5 (V).
- Polaridad de paso inicial: Negativa.
- Sensibilidad: $1 \cdot 10^{-3}$ (A/V).
- Ancho de pulso: 1 (s).
- Número de pasos: 5.

En la Figura 4.12 se observa el resultado del segundo experimento de cronoamperometría con el potencióstato implementado.

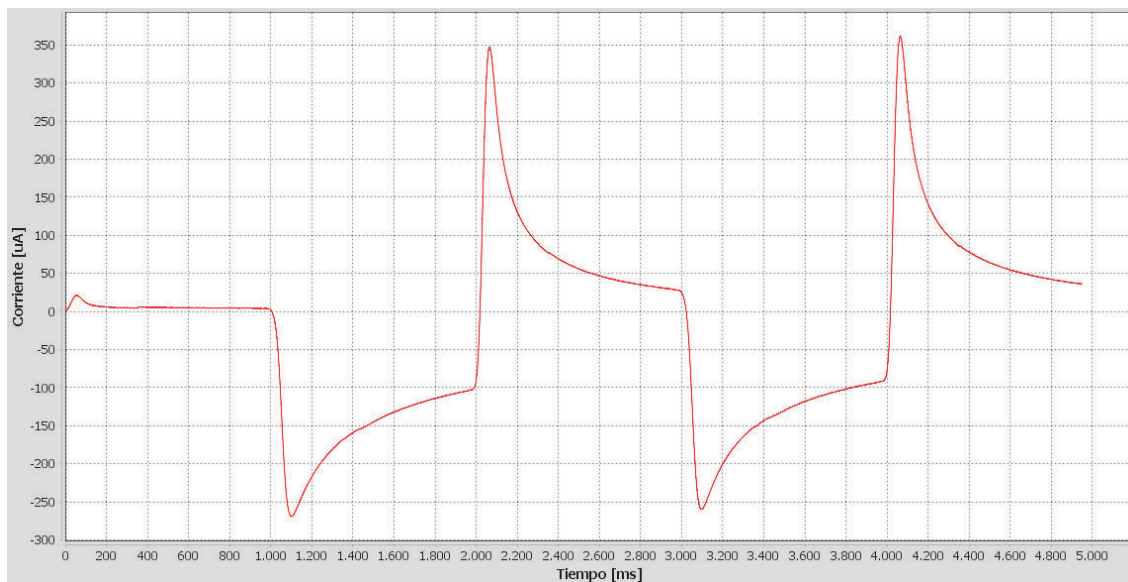


Figura 4.12. Segundo experimento de cronoamperometría con el potencióstato implementado.

En la Figura 4.13 se observa el resultado del segundo experimento de cronoamperometría con el potenciostato comercial.

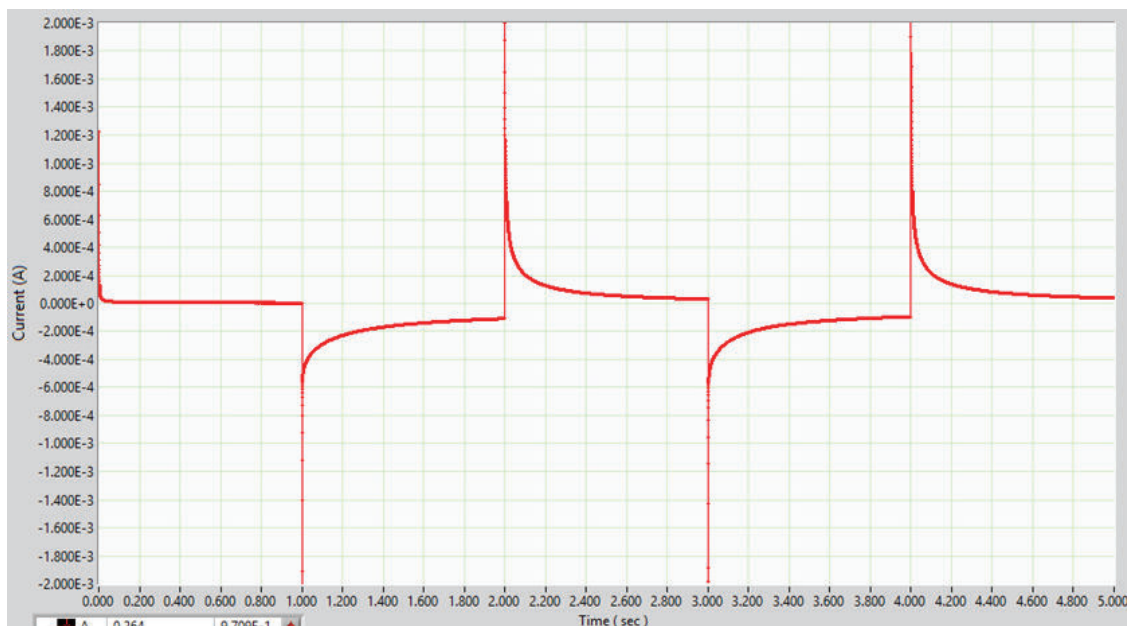


Figura 4.13. Segundo experimento de cronoamperometría con el potenciostato comercial.

Al igual que en el experimento anterior, al comparar las imágenes 4.12 y 4.13 se puede observar que el potenciostato implementado sigue el mismo patrón que el potenciostato comercial. La diferencia visual en el segundo experimento se debe a las diferentes escalas del eje de la corriente.

En la Tabla 4.6 se muestran los errores de corriente de este experimento.

Tabla 4.6. Errores de corriente en el segundo experimento de cronoamperometría.

ERRORES DE CORRIENTE MEDIDA			
Tiempo (s)	Valor corriente Ideal (uA)	Valor corriente Real (uA)	 Error %
0.4	5	6	20
0.8	5	6	20
1.2	-230	-235	2.173913043
1.6	-140	-136	2.857142857
2	+ Inf.	---	NA
2.4	73	70	4.109589041
2.8	40	38	5
3.2	-200	-199	0.5
3.6	-120	-125	4.166666667
4	+ Inf.	---	NA
4.4	80	75	6.25
4.8	46	50	8.695652174

En base a las Tablas 4.5 y 4.6 se puede concluir que los errores más notables se presentan en las proximidades del transitorio generado por el cambio de polaridad en la señal de voltaje (onda cuadrada). Cuando la señal se aleja del transitorio y entra en la zona de estabilidad, los errores se disminuyen considerablemente.

Los errores generados por el potencióstato implementado no superan el 30% y por ser un potencióstato con fines académicos y demostrativos se admiten los resultados y se confirma el correcto funcionamiento del mismo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Se realizó el estudio de los conceptos básicos de potenciometría y electroquímica para comprender el principio de funcionamiento de un potenciostato y el proceso de las diferentes técnicas electroquímicas; en base a estos conceptos y a los conocimientos desarrollados en el transcurso de la carrera se implementó el primer prototipo de un potenciostato a nivel nacional.
- Se construyó un potenciostato y se desarrolló un software que permitieron controlar los voltajes impuestos en una celda de tres electrodos y visualizar las señales eléctricas de voltaje y corriente generadas en distintos experimentos electroquímicos a través de dos técnicas: ciclovoltamperometría y cronoamperometría.
- Se revisó la diversidad de softwares y hardwares que componen un potenciostato para la realización de estudios electroanalíticos, gracias a esta investigación se logró comprender e identificar las técnicas principales y los parámetros necesarios para realizar un experimento electroanalítico.
- Se desarrolló un programa para el microcontrolador STM32F407VG, en el cual se generaron las formas de onda de voltaje que deben ser impuestas en la celda de electrodos para ejecutar un experimento electroquímico, según los parámetros del experimento. El programa además realiza el control, medición y tratamiento de las señales eléctricas generadas (de voltaje y corriente) en el experimento electroquímico.
- Se implementó un conjunto de etapas de acondicionamiento, filtrado y amplificación de señales que permitió enviar a la celda de electrodos las señales de voltaje generadas por la tarjeta STM32F407VG. Estas etapas además posibilitaron la obtención de las señales de voltaje y corriente producidas en el experimento para posteriormente ser medidas por la tarjeta STM32F407VG.

- Se desarrolló una interfaz hombre-máquina que permite al usuario a través de un conjunto de ventanas ingresar la técnica y los parámetros con los cuales desea trabajar, para posteriormente realizar el procesamiento de datos y visualización del voltograma cíclico o cronoamperograma, según la técnica escogida.
- Se implementó a través de diversas etapas un filtro para el mejoramiento de las señales de voltaje y corriente generadas en el experimento. Este filtro permitió reducir el ruido absorbido por las dichas señales electroquímicas durante el experimento.
- Se realizó las respectivas pruebas de funcionamiento, comprobando la correcta funcionalidad del potencióstato mediante la comparación de resultados entre el potencióstato desarrollado y un potencióstato comercial. Estas comparaciones permitieron identificar los errores del sistema desarrollado y corregirlos.
- Los resultados obtenidos a través del potencióstato implementado reflejan un correcto desempeño para fines académicos y demostrativos, pues mediante estos resultados es posible identificar los picos de oxidación y reducción de una solución, identificar de forma cualitativa la concentración de una solución a distintas concentraciones, los tiempos de establecimiento de una solución, entre otros análisis.
- La implementación de un potencióstato con un presupuesto bajo (menor a doscientos dólares americanos), representa un hito importante en el campo de la electroquímica, pues es posible su incorporación y utilización en laboratorios de bajo presupuesto.

5.2. RECOMENDACIONES

- Para dar continuidad al proyecto y desarrollarlo con una mejor calidad se recomienda utilizar dispositivos y elementos electrónicos de precisión con mejores características que los utilizados en la presente tesis. El empleo de estos nuevos dispositivos y elementos electrónicos repercute directamente en la calidad de las señales generadas y medidas.

- Se recomienda usar filtros analógicos de un orden menor a los implementados en esta tesis, con el objetivo de disminuir los retardos introducidos en las señales medidas. En cuanto a los filtros digitales, se recomienda usar filtros que no sean de origen estadístico, pues estos modifican la forma de las señales medidas.
- El potencióstato implementado utilizado presenta una fuente independiente pero se recomienda alimentarlo directamente con la fuente del computador en el cual se van a realizar las gráficas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. O. Fuentes, “Desarrollo de un potenciostato para la adquisición y tratamiento de la señal de biosensores enzimáticos”, Madrid, 2013.
- [2] M. A. Fillol, “Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario”, Valencia, 2011.
- [3] B.-L. S. “Instrument, Potentiostat stability mystery explained. Application note n4”, 2010.
- [4] E. C. T. J. E. Davis, “On the Instability of Current Followers in Potentiostat Circuits. Analytical Chemistry”, 1974.
- [5] R. Doeling., “Potentiostats. Bank Elektronik – Intelligent Controls GmbH”, 2000.
- [6] G. Instruments, “Reference Electrode Effects on Potentiostat Performance”, 2009.
- [7] I. C. Brunatti, “Métodos Potenciométricos”.
- [8] J. Avila, J. Genescá, “Más allá de la herrumbre” [Online]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm.
- [9] L. R. F. Allen J. Bard, “Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications”, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [10] F. F. D. Robert F. Coughlin, “Amplificadores Operacionales y Circuitos Integrados lineales”, Mexico D.F.: Prentice-Hall Hispanoamericana. S.A., 1993.
- [11] D. J. a. J. Hilburn, “Rapid Practical Designs of Active Filters”, John Wiley & Sons, 1975.
- [12] P. J. Deitel y H. M. Deitel, “Cómo Programar en Java”, Séptima Edición. México: Pearson Educación, 2008, pp. 8-13.
- [13] Oracle, “Package Java AWT”, [Online]. Available: <https://docs.oracle.com/javase/7/docs/api/java/awt/package-summary.html>.
- [14] Oracle, “Package Java UTIL”, [Online]. Available: <https://docs.oracle.com/javase/7/docs/api/java/util/package-summary.html>.
- [15] Oracle, “Package Java IO”, [Online]. Available: <https://docs.oracle.com/javase/7/docs/api/java/io/package-summary.html>.
- [16] Oracle, “Package Java SWING”, [Online]. Available: <http://docs.oracle.com/javase/8/docs/technotes/guides/swing/index.html>.

[17] jfree, "jFreeChart", [Online]. Available: <http://www.jfree.org/jfreechart/>.

[18] Manual de Giovynet Driver 2.0, 2nd ed., Giovynet, 2012.

[19] G. Welch, G.Bishop, "An introduction to the kalman filter", University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, 2001, [Online]. Available: http://www.cs.unc.edu/~tracker/media/pdf/SIGGRAPH2001_CoursePack_08.pdf

ANEXOS

**Anexo A. HOJA DE DATOS DE LA TARJETA DE
DESARROLLO STM32F407VG.**

**Anexo B. HOJA DE DATOS AMPLIFICADOR
OPERACIONAL TL084.**

**Anexo C. HOJA DE DATOS DEL AMPLIFICADOR
OPERACIONAL AD620.**

Anexo D. HOJA DE DATOS DEL SWITCH DIGITAL DG612.

**Anexo E. HOJA DE DATOS DE LOS REGULADORES
LM7805 - LM7812.**

Anexo F. HOJA DE DATOS DEL REGULADOR LM7912.

Anexo G. EL DISEÑO FINAL DEL CIRCUITO IMPRESO.

Anexo H. POTENCIOSTATO DY2100B.

Anexo I. MANUAL DE USUARIO.

MANUAL DE USUARIO

El presente manual explica detalladamente como utilizar el potenciostato desarrollado para ejecutar un experimento electroquímico. Se indican las conexiones necesarias a realizar y el empleo de la interfaz de usuario para obtener las gráficas y el uso de las demás opciones disponibles.

COMPONENTES DEL POTENCIOSTATO

La Figura I1.1 muestra los principales componentes del potenciostato.

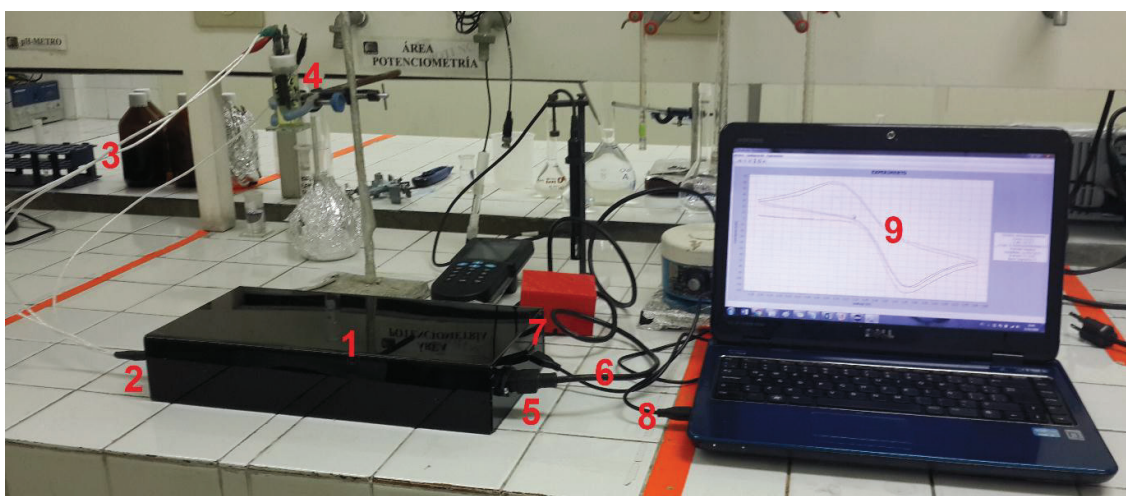


Figura I1.1 Componentes principales del potenciostato.

1. Potenciostato.
2. Puerto de conexión de electrodos.
3. Cable de conexión de electrodos.
4. Solución y celda de electrodos (auxiliar, referencia y trabajo).
5. Puerto de alimentación.
6. Cable de alimentación.
7. Puerto USB para la comunicación con el computador.
8. Cable USB.
9. Computador con la interfaz de usuario instalada.

CONEXIONES

Conectar los electrodos al cable de conexión de electrodos (3). En la Figura I1.2 se muestra la forma correcta de realizar la conexión.



Figura I1.2. Conexión de los electrodos

La conexión se realiza de la siguiente manera:

- Conector rojo al electrodo de trabajo.
- Conector verde al electrodo de trabajo.
- Conector negro al electrodo de referencia.

El extremo libre del cable de conexión de electrodos (3) se conecta al puerto de conexión de electrodos (2) del potencióstato.

Una vez conectada la celda de electrodos al potencióstato, se procede a alimentar el equipo con el cable de alimentación (6), a través del puerto de alimentación (5) del potencióstato.

Finalmente, se conecta el puerto USB del potencióstato (7) con el cable USB (8) al puerto UBS del computador y se espera a que el equipo instale el controlador del dispositivo.

INTERFAZ DE USUARIO

Para iniciar el programa es necesario abrir el archivo ejecutable Analizador Electroquímico.exe de la carpeta digital de este proyecto.

Descripción de la Interfaz de Usuario

La Ventana Principal de la HMI consta de los menús, opciones y botones que permiten configurar el experimento electroquímico; además de otras opciones útiles para el análisis posterior de datos. Está conformada también por el Panel de Gráficas, donde se muestra la gráfica del experimento ejecutado. En la Figura I1.3 se puede observar la Ventana Principal de la HMI.

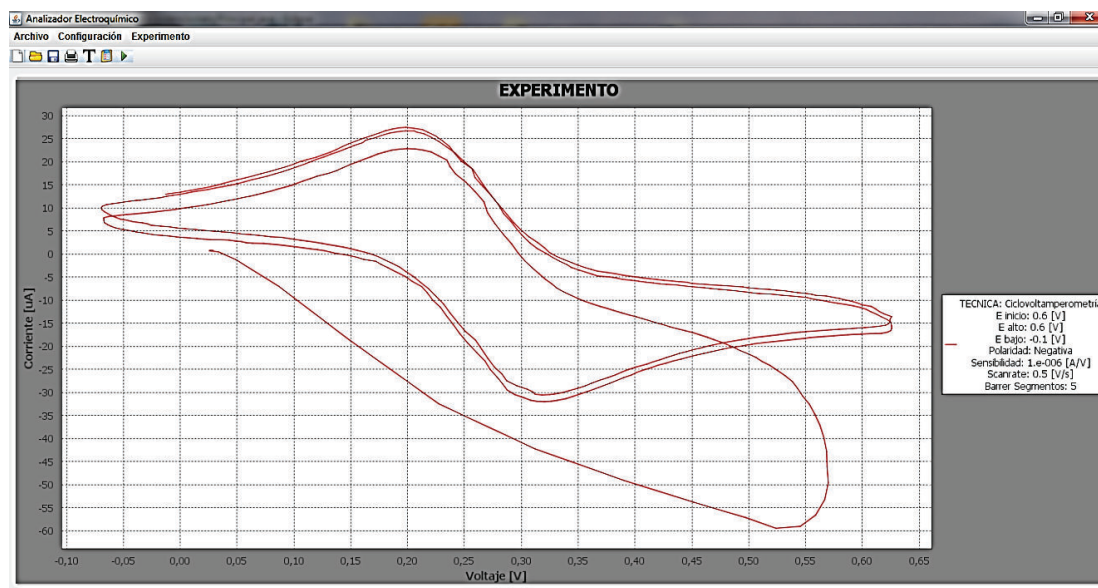


Figura I1.3. Ventana Principal de la HMI.

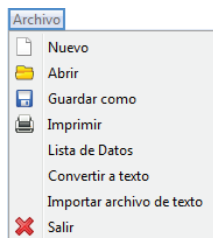
Panel de gráficas

Como su nombre lo indica, este panel muestra la gráfica correspondiente al concluir el experimento electroquímico. El panel de gráficas se muestra en la Figura I1.4.



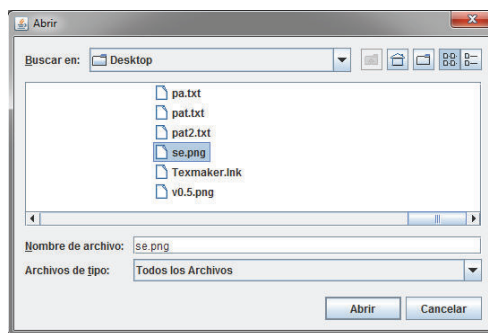
Figura I1.4. Panel de Gráficas.

Menú Archivo

**Figura I1.5.** Menú Archivo.

Las opciones del Menú Archivo se detallan a continuación:

- Nuevo. Limpia el panel de gráficas de la ventana, dando paso a que un nuevo experimento pueda ser ejecutado.
- Abrir. Despliega una ventana que permite abrir una imagen anteriormente generada en esta aplicación. La imagen es mostrada en el panel de gráficas de la ventana principal. En la Figura I1.6 se muestra la ventana Abrir.

**Figura I1.6.** Ventana Abrir.

- Guardar como. Permite guardar la gráfica de un experimento realizado. Esto se consigue a través de la ventana Guardar como, mostrada en la Figura I1.7. Esta opción se encuentra habilitada siempre y cuando un experimento haya sido ejecutado.

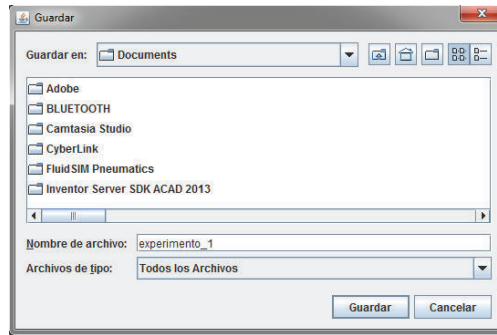


Figura I1.7. Ventana Guardar como.

La imagen generada es una imagen en formato PNG, como se observa en la Figura I1.8.

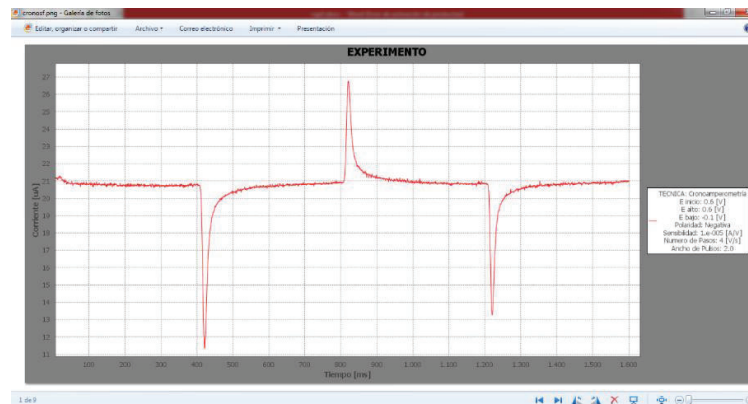
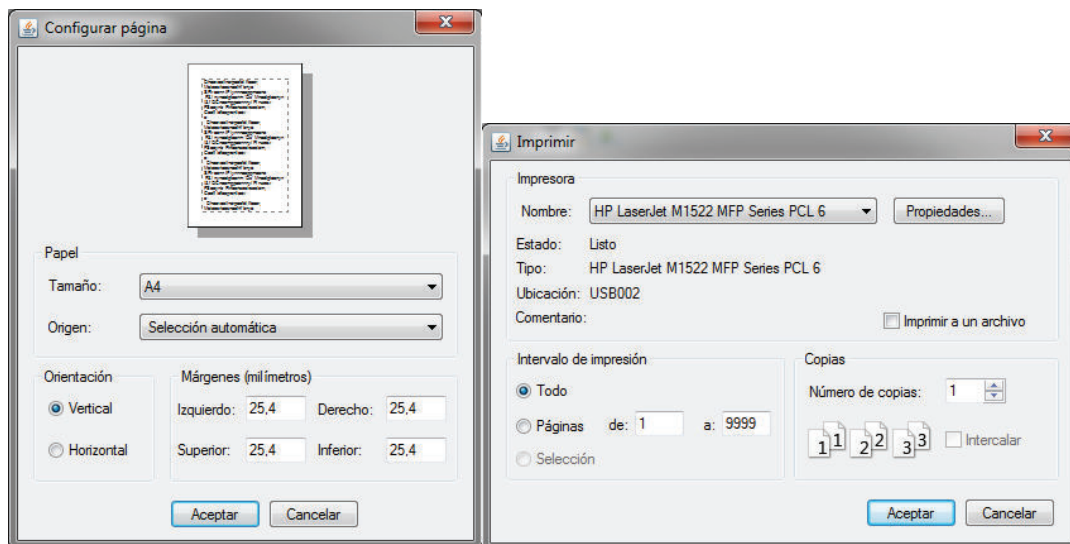


Figura I1.8. Imagen PNG guardada.

- Imprimir. Imprime la gráfica de un experimento realizado. Para ello, se ejecutan dos ventanas, mostradas en la Figura I1.9. En la primera ventana se configura los parámetros de la página donde va a imprimir. Si el botón presionado es Aceptar, se abre la segunda ventana, donde se configuran otros parámetros de impresión como la impresora, las páginas a imprimir y el número de copias. Esta opción se habilita luego de haber realizado un experimento.



a)

b)

Figura I1.9. Ventanas de la opción Imprimir. a) Ventana Configurar página.

b) Ventana Imprimir.

- Lista de datos. A través de un JDialog, despliega una ventana que muestra la lista de los valores X y Y del experimento actualmente ejecutado. En la Figura I1.10 se muestra una lista de datos de un experimento. La opción se habilita luego de haber realizado un experimento.

VOLTAJE	CORRIENTE
0,072	4,754
0,072	4,754
0,075	4,037
0,060	-10,270
-0,034	-137,175
-0,165	-245,371
-0,270	-240,073
-0,341	-197,999
-0,391	-155,460
-0,425	-120,483
-0,445	-94,655
-0,457	-74,961
-0,464	-60,100

Figura I1.10. Lista de datos de un experimento.

- Convertir a texto. Luego de concluir un experimento, esta opción permite al usuario generar un archivo .txt con todos los valores y parámetros del experimento. A través de la ventana Guardar del convertidor a texto mostrado en la Figura I1.11, se puede escoger el nombre del archivo de texto y la ubicación

donde se desea guardarlo. Esta opción resulta muy útil para el análisis posterior de datos y se habilita luego de haber realizado un experimento.

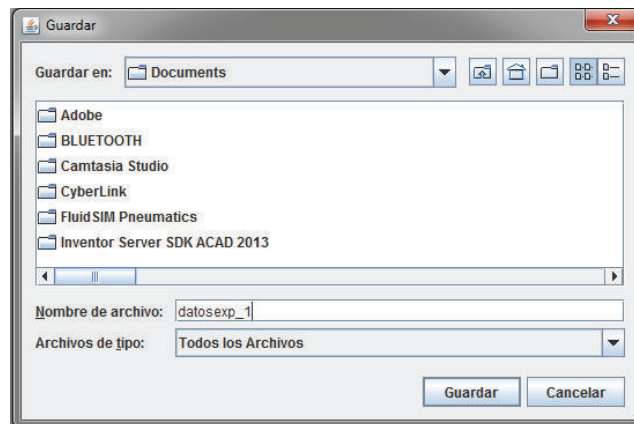


Figura I1.11. Ventana Guardar del convertidor a texto.

En la Figura I1.12 se puede observar un archivo de texto generado.

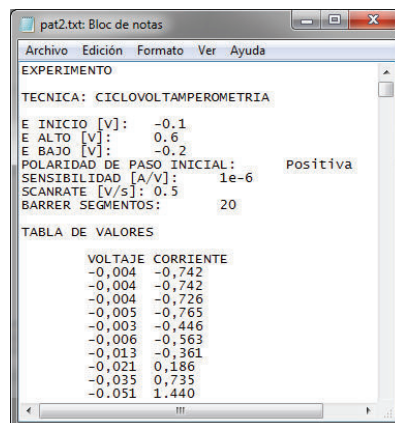


Figura I1.12. Ejemplo de archivo de texto generado.

- Importar archivo de texto. Permite desplegar una gráfica importando los datos de un archivo de texto anteriormente generado por la aplicación. La imagen es mostrada en el panel de gráficas de la ventana principal. Para ello, es necesario escoger el archivo de texto a través de la ventana abrir del importador de archivos de texto, mostrado en la Figura I1.13.

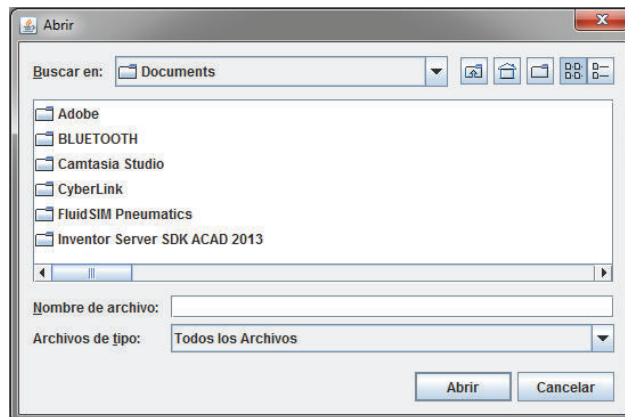


Figura I1.13. Ventana abrir del importador de archivos de texto.

- Salir. Cierra la aplicación.

Menú Configuración

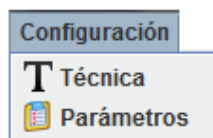


Figura I1.14. Menú Configuración.

Este Menú permite configurar el experimento electroquímico a través de dos opciones: Técnica y Parámetros.

- Técnica. Ejecuta la Ventana Secundaria Técnica, mostrada en la Figura I1.15. Permite escoger el puerto de comunicación y la técnica que se desea realizar. Es necesario escoger el puerto COM donde se ha instalado la tarjeta STM. Luego de seleccionar el puerto de comunicación y la técnica, al presionar el botón OK se ejecuta la opción Parámetros de la técnica escogida.

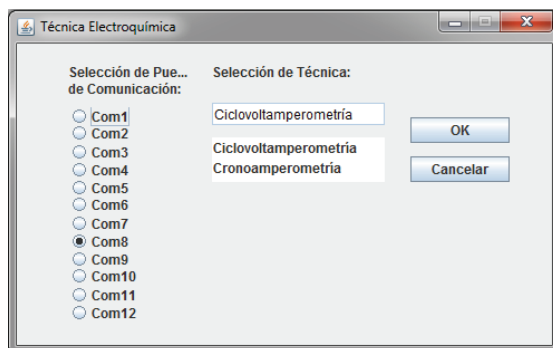


Figura I1.15. Ventana secundaria Técnica Electroquímica.

- Parámetros. Ejecuta la Ventana Secundaria Parámetros de Ciclovoltamperometría o la Ventana Secundaria Parámetros de Cronoamperometría, según la técnica escogida. Permite modificar los parámetros de las técnicas, según los rangos y características que se mostraron en las Tablas 2.1 y 2.2 del capítulo anterior.

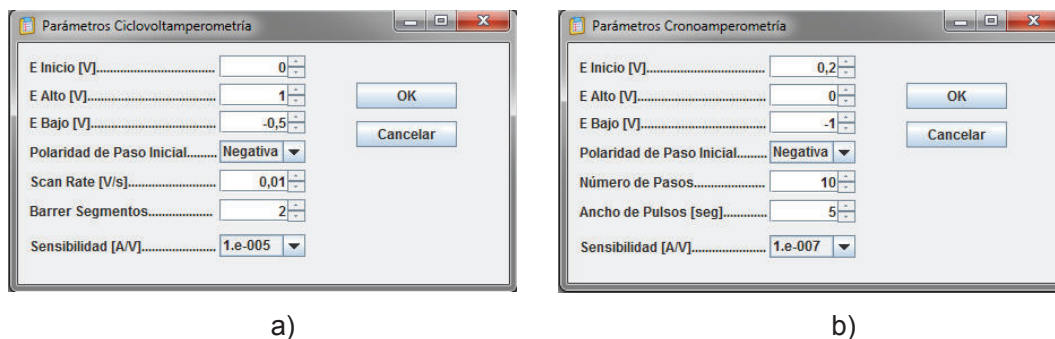


Figura I1.16. Ventanas secundarias Parámetros. a) Ciclovoltamperometría.
b) Cronoamperometría

Menú Experimento.

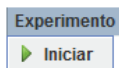
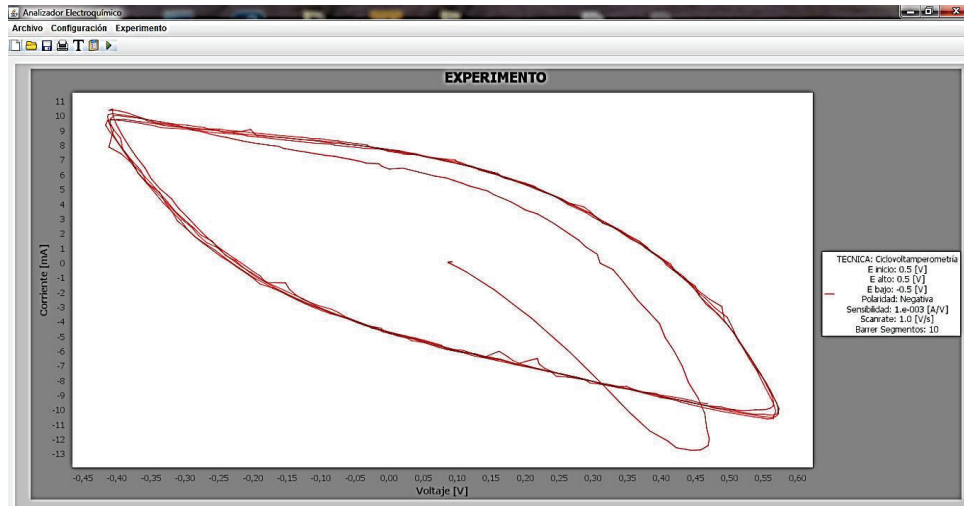


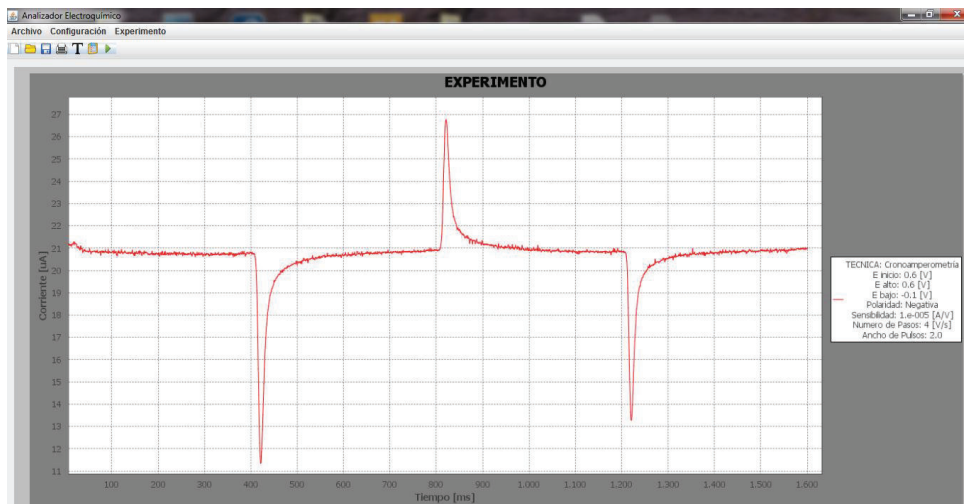
Figura I1.17. Menú Experimento.

Como se puede observar en el Figura I1.17, este menú consta de una sola opción: Iniciar. Esta opción permite dar inicio al experimento. En caso de no haberse configurado la técnica y sus parámetros ejecuta primero las Ventanas Técnica y Parámetros de Técnica, y luego da inicio al experimento.

Al iniciarse el experimento, se ejecuta el programa Comunicación y Gráficas el cual da paso a la comunicación con el potencióstato, procesa los datos y muestra las gráficas, como ya se explicó anteriormente. El resultado final de experimentos realizados se muestra en las Figura I1.18.



a)



b)

Figura I1.18. Resultados de experimentos. a) Resultado de experimento con Ciclo Voltamperometría. b) Resultado de experimento con Cronoamperometría.

Barra de botones

Consta de siete botones principales, los cuales proporcionan accesos directos a las opciones de los menús de la interfaz. Al ser presionados, ejecutan las funciones con sus mismos nombres. En la Figura I1.19 se puede observar la barra de botones.



Figura I1.19. Barra de botones.

Opciones de gráfica

El menú de opciones de gráfica se puede obtener al hacer click derecho en la gráfica del experimento. El menú opciones de gráfica se muestra en la Figura I1.20.

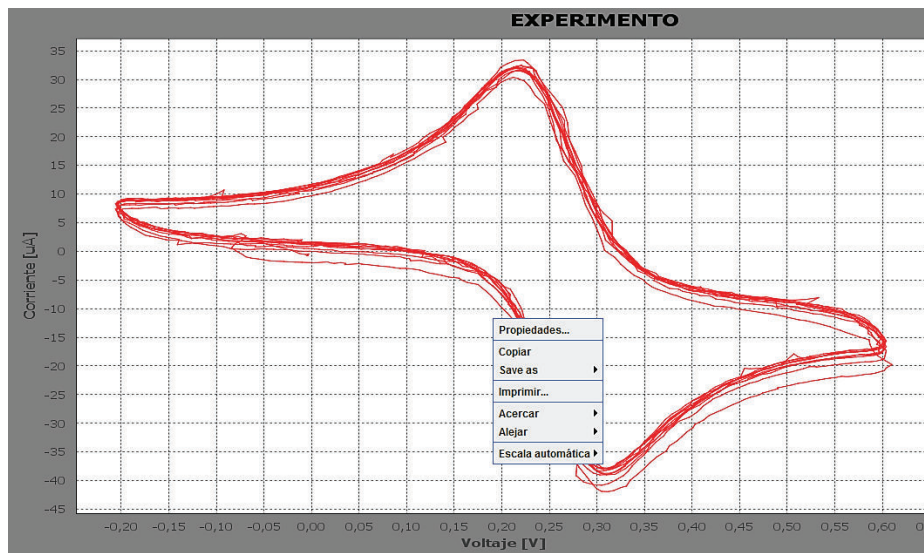


Figura I1.20. Opciones de gráfica.

– Propiedades. Abre una ventana que consta de tres pestañas:

- Título
- Trazo
- Otro.

La pestaña Título permite modificar el texto, fuente y color del título, así como ocultarlo o mostrarlo. En la Figura I1.21 se observa la ventana propiedades de título.

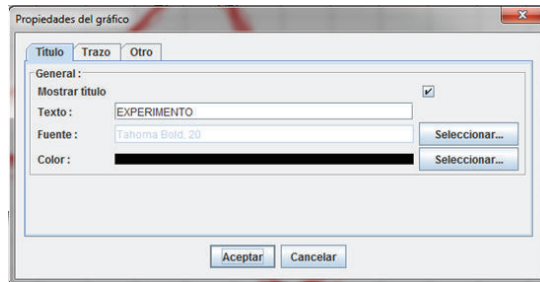
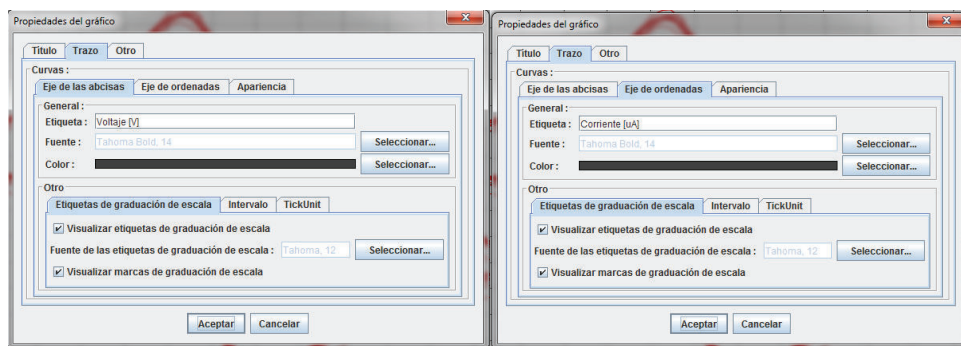


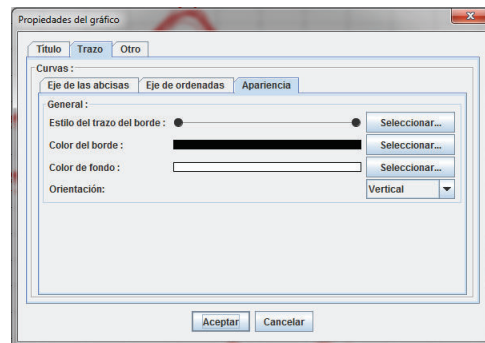
Figura I1.21. Ventana propiedades de título.

La pestaña Trazo consta de subpestañas: Eje de las abcisas, Eje de ordenadas y Apariencia. Las primeras dos subpestañas permiten modificar el texto, fuente y color de la etiqueta del eje correspondiente. Se tiene también la opción de modificar la graduación de escala, intervalo y el espaciado de la marcas de eje (TickUnit). La subpestaña Apariencia permite escoger el estilo y color de borde, el color de fondo del gráfico, y la orientación del gráfico. Las pestañas de la ventana propiedades de trazo se muestran en la Figura I1.22.



a)

b)



c)

Figura I1.22. Ventana propiedades de trazo. a) Pestaña eje de las abcisas. b) Pestaña eje de ordenadas. c) Pestaña Apariencia.

La última pestaña de la Ventana de Propiedades de gráfico es Otro. En esta pestaña es posible añadir o quitar la opción Anti-aliasing que por defecto está activada para obtener una mejor calidad en la construcción de la gráfica. Posee también una opción que permite modificar el color de fondo de la gráfica. Las opciones de series se encuentran desactivadas debido al tipo de gráfica y a que solo existe una serie en la gráfica. La pestaña Otro puede ser apreciada en la Figura I1.23.

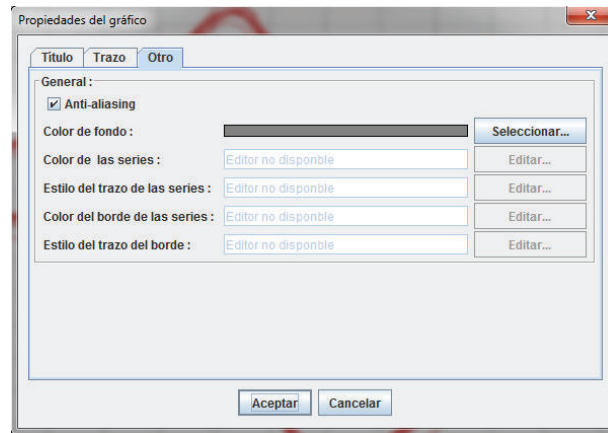


Figura I1.23. Ventana Otras propiedades.

- Save as. Guarda la gráfica del experimento como imagen en formato PNG, es decir, realiza la misma función que la opción Guardar como del menú Archivo y que el botón Guardar.



Figura I1.24. Opción Save as.

- Imprimir. Ejecuta el mismo proceso de la opción Imprimir del menú Archivo y del el botón Imprimir.

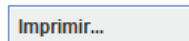


Figura I1.25. Imprimir.

- Acercar. Como su nombre lo dice, permite acercar la gráfica ya sea en ambos ejes o individualmente el eje horizontal o vertical.

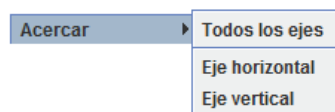


Figura I1.26. Opción Acercar.

- Alejar. Permite alejar el eje horizontal o vertical de la gráfica, o ambos ejes a la vez.

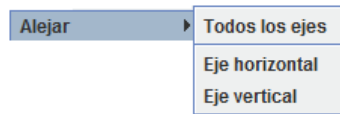


Figura I1.27. Opción Alejar.

- Escala automática. Proporciona una escala automática en el eje horizontal o vertical de la gráfica, o en ambos ejes a la vez.

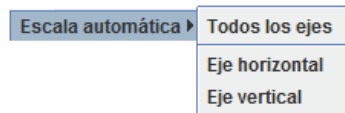


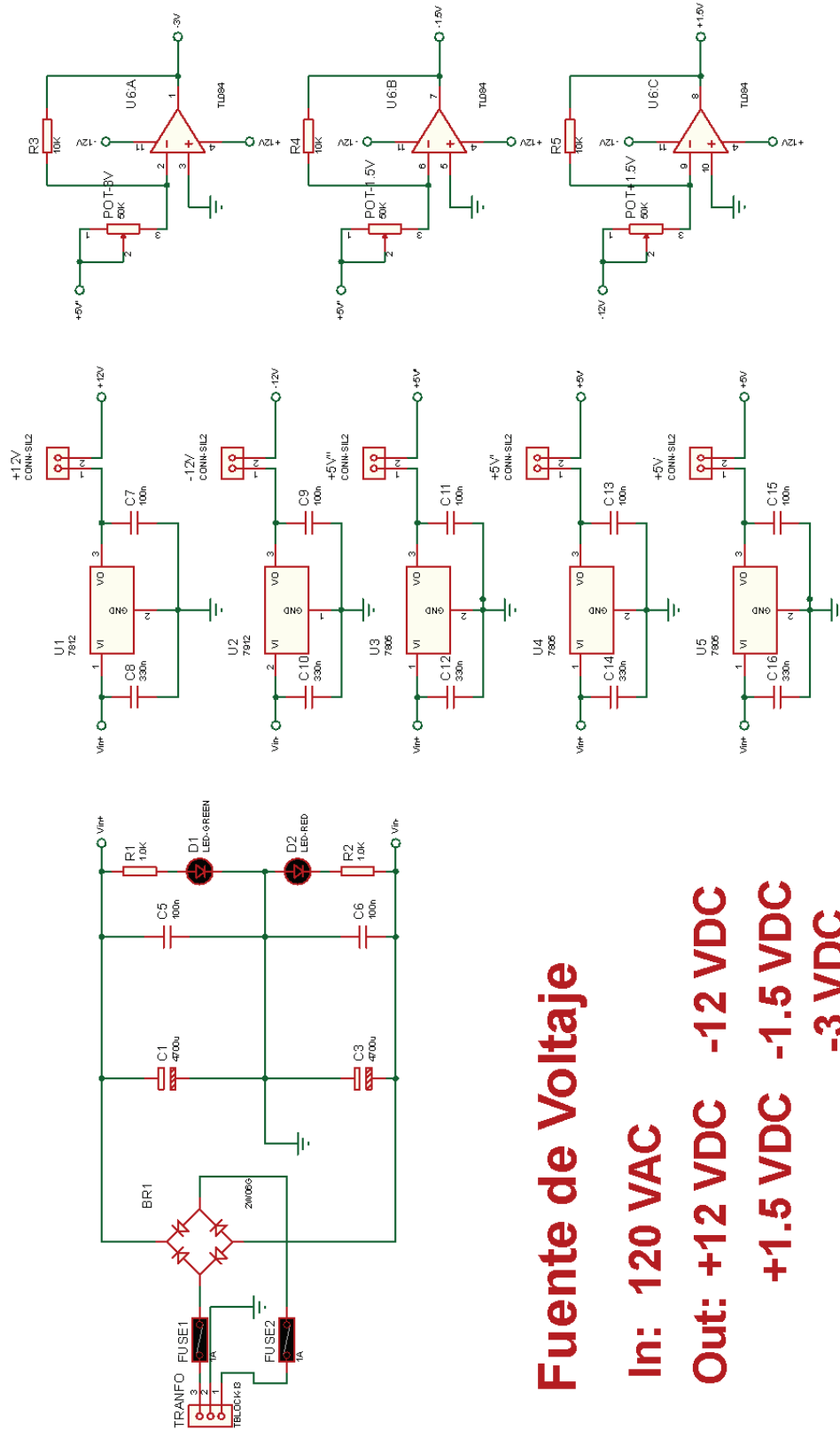
Figura I1.28. Opción Escala automática.

CIRCUITO ELECTRÓNICO

El circuito electrónico del potencióstato se divide en cuatro etapas, las cuales a su vez son:

- Etapa de alimentación.
- Etapa de voltaje.
- Etapa de corriente.
- Etapa digital.

A continuación, en las siguientes figuras se mostrará el diseño esquemático de cada etapa del potencióstato.



Fuente de Voltaje
In: 120 VAC
Out: +12 VDC -12 VDC
+1.5 VDC -1.5 VDC
-3 VDC

Figura I1.29. Etapa de Alimentación.

Potencioestato Voltaje

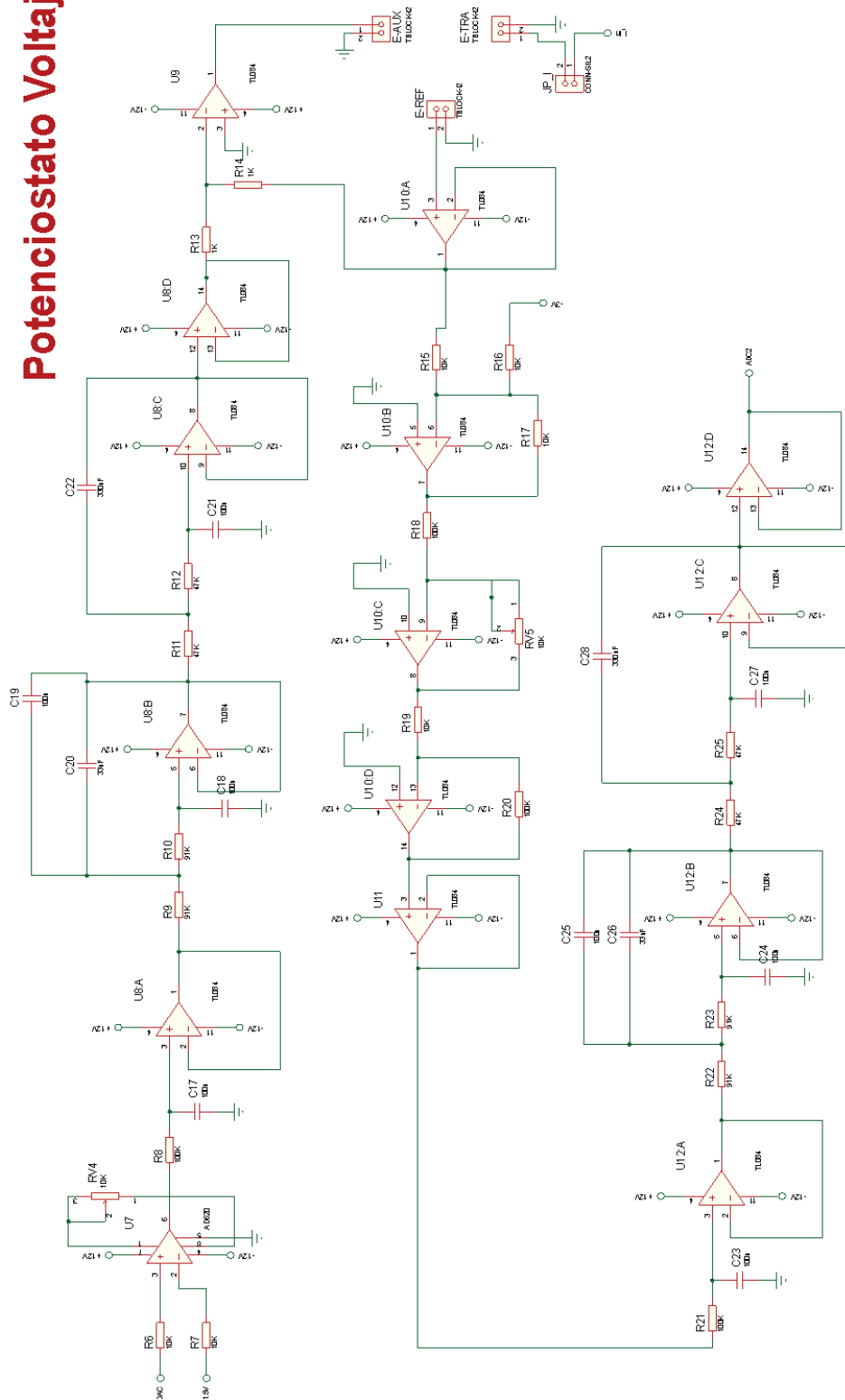


Figura I1.30. Etapa de Voltaje.

Potencioestado Corriente

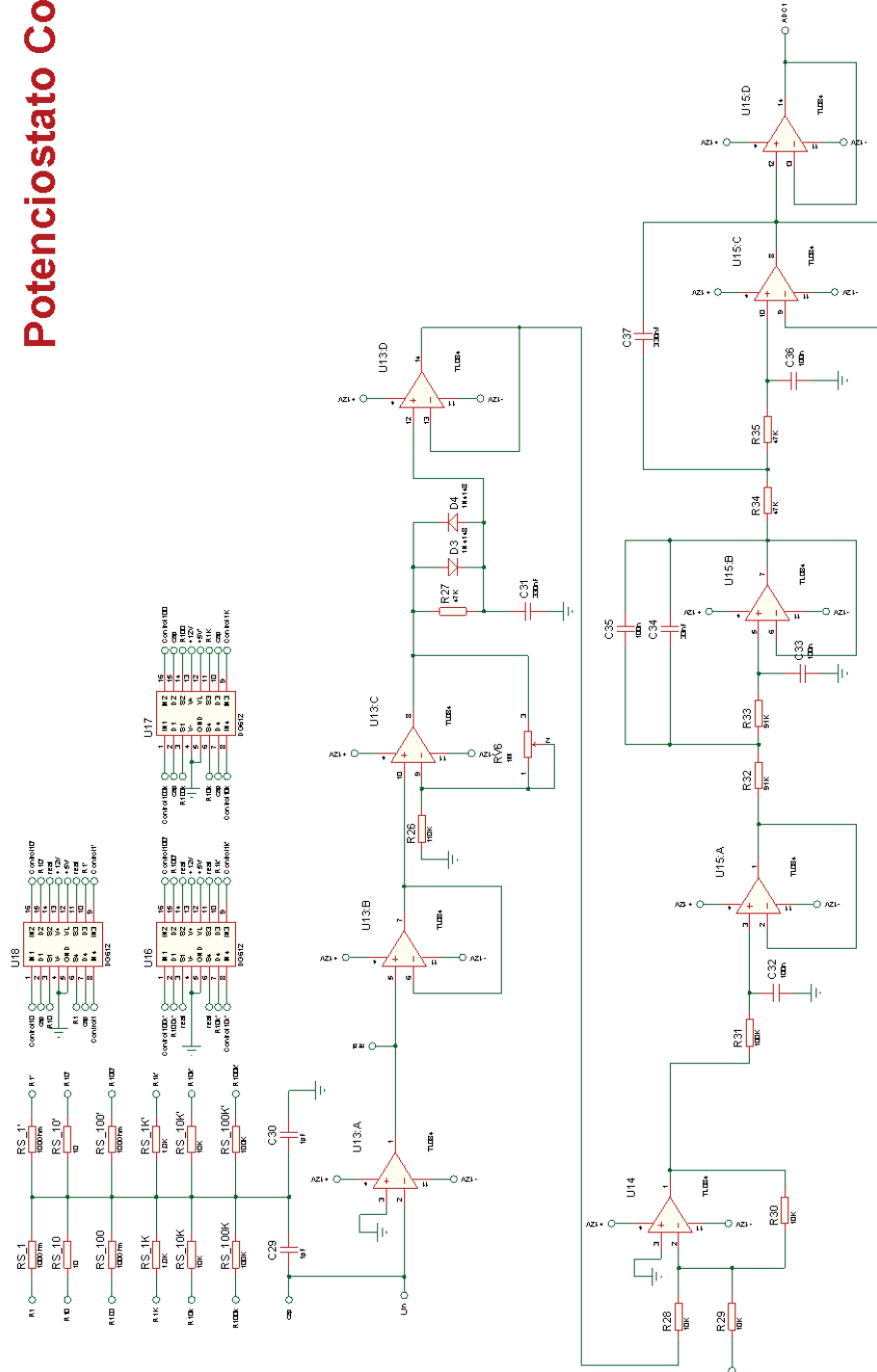


Figura I1.31. Etapa de Corriente.

Potencioestado Control

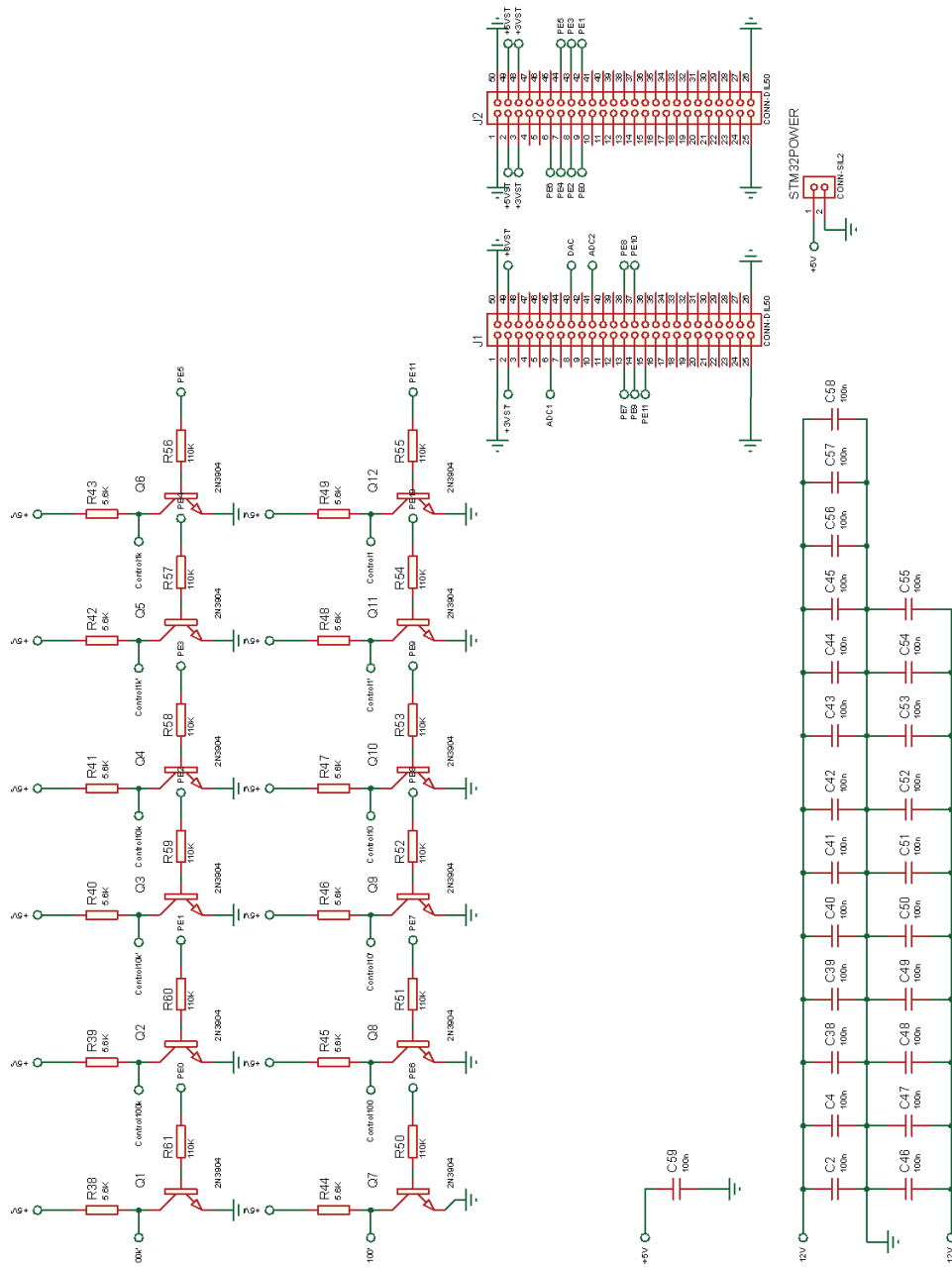


Figura I1.32. Etapa Digital.

En base a los esquemáticos de cada etapa, a continuación, se expondrá en el circuito impreso cada etapa.

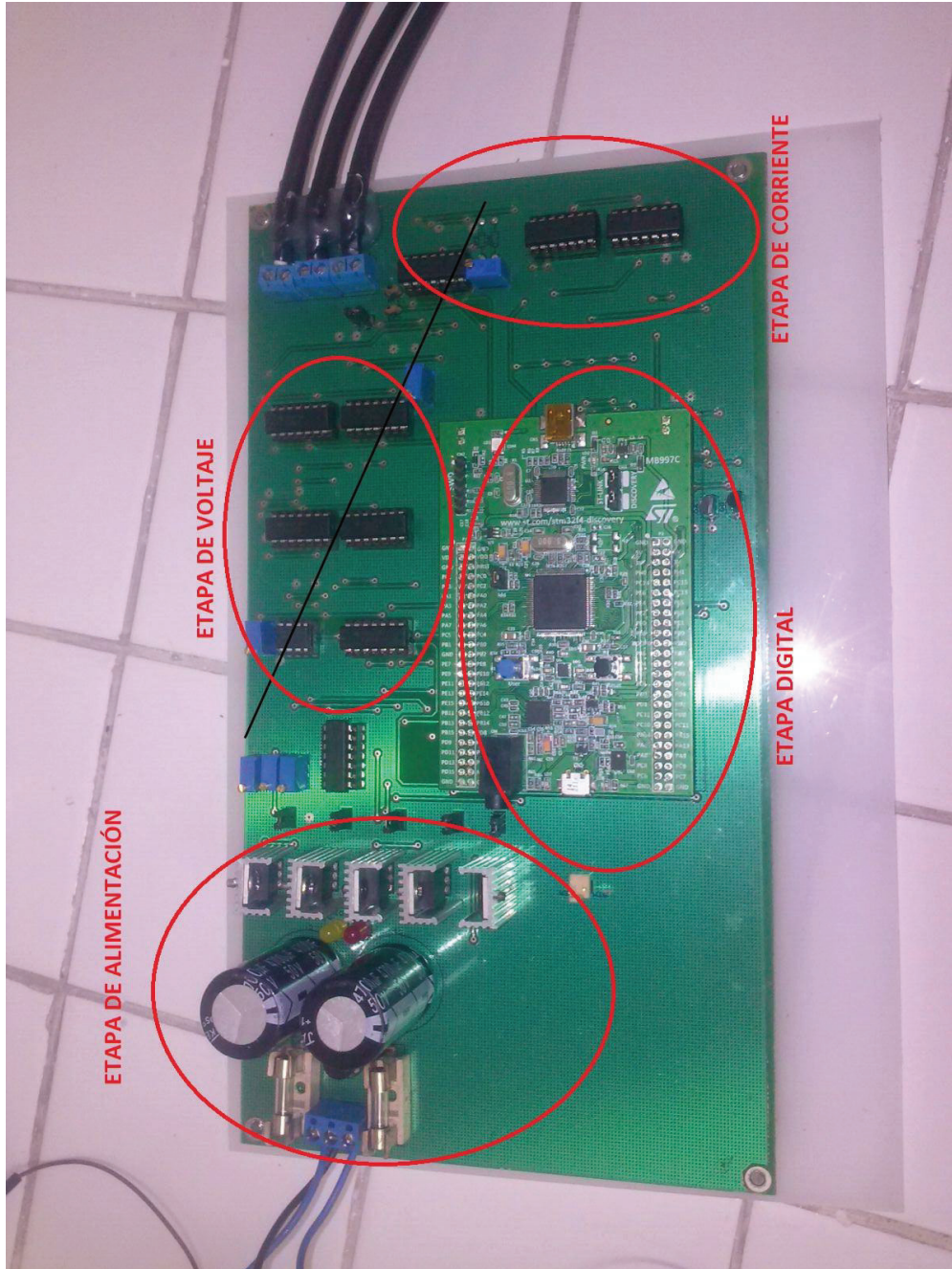


Figura I1.33. Circuito Impreso Final Implementado.