



OPTIMIZACIÓN DE UN PROTOTIPO DE POTENCIOSTATO PORTÁTIL PARA LA MEDICIÓN DE IMPEDANCIA CON ARREGLO DE 3 Y 4 ELECTRODOS EN SISTEMAS DE INTERÉS PRÁCTICO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO EN ELECTRÓNICA

PRESENTA:

ANYELO SALVADOR MORALES GARCÍA

San Juan del Río, Qro. Septiembre de 2018





HOJA DE AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS.





San Juan del Río, Qro., a 22 de junio de 2018 Oficio No. CI IEE 110 /2018

> ASUNTO: Liberación del proyecto Para la titulación integral

ING. GOMEZ DE HARO VICTOR MANUEL JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES PRESENTE

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la Titulación Integral:

Nombre del Egresado	MORALES GARCIA ANYELO SALVADOR
Carrera:	INGENIERIA ELECTRONICA
No. de Control	13590344
Nombre del proyecto	"OPTIMIZACIÓN DE UN PROTOTIPO DE POTENCIOSTATO PORTÁTIL PARA LA MEDICIÓN DE IMPEDANCIA CON ARREGLO DE 3 Y 4 ELECTRODOS EN SISTEMAS DE INTERÉS PRÁCTICO"
Periodo de realización	ENERO-JUNIO/2018
Empresa	CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

A T E N T A M E N T E
"En la cultura seremos"

2 8 JUN. 2018

2 8 JUN. 2018

DIMENSION OF EACH ON THE PROPERTY OF THE PROPERT

LIC. ANTONIA ELIZABETH TORRES BALCÁZAR

JEFA DEL DEPTO. DE INSENIERÍA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

M. en C. JUAN GABRIEL RODRÍGUEZ ORTÍZ ASESOR

M. en C. LPTS ANTONIO
REYNOSO NIETO
REVISOR

LIC. ANTONIA ELIZABETH TORRES PALCÁZAR REVISOR



Av. Tecnológico # 2, C.P. 76800, San Juan del Rio, Querétaro, Tels. 01 (427) 27 24118, 27 24178 Ext. 114, e-mail: cea_itsjr@itsanjuan.edu.mx www.itsanjuan.edu.mx







PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO.

Optimización de un prototipo de potenciostato portátil para la medición de impedancia con arreglo de 3 y 4 electrodos en sistemas de interés práctico.

Proyecto apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Desarrollado en el:

• Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. (CIDETEQ). Sede Pedro Escobedo, Querétaro.

En colaboración con el:

• Instituto Tecnológico de San Juan del Rio (ITSJR).

Desarrollador: Anyelo Salvador Morales García

Director de tesis: M.C. Juan Gabriel Rodríguez Ortíz

Asesor externo: Dr. Rene Antaño López











AGRADECIMIENTOS.

Esta tesis te la dedico a mi madre Ma. Del Carmen, que con esfuerzo y sacrificio me ha guiado a lo largo de mi vida, a ti madre que en todo momento me enseñaste lo importante que es el estudio para ser una persona de bien, a ti que nunca te rendiste por más difícil que fuera cualquier situación y que siempre me apoyaste incansablemente para darme la herencia más valiosa que existe, el estudio. Sin duda no hay palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí pero en este sencillo escrito te digo gracias mamá.

A mi padre Salvador que me enseñó a ser una persona de bien, mostrándome el camino correcto, dándome consejos para afrontar cada situación difícil que la vida me ponía. Papá gracias por darme la oportunidad de estudiar y de ser la persona que hoy he llegado a ser.

A mi hermano, mis abuelitos y mis tíos por todo el apoyo que me brindaron a cada momento, su incondicional cariño y las ganas que me daban para seguir a delante.

A ti Lety que siempre fuiste un apoyo siendo una persona muy especial para mí. En todo el tiempo que estuvimos en la carrera, hubo momentos difíciles, sin embargo siempre encontramos juntos la forma de afrontarlos y salir adelante.





A mi asesor el M.C. Juan Gabriel Rodríguez quien siempre me apoyo en todo momento, ya que en cada viaje y cada premio ganado ha sido una fuente de inspiración a lo largo de mi carrera, brindándome sus conocimientos y las herramientas para prepararme hacia el mundo profesional, muchas gracias.

Al Dr. Rene Antaño gracias por la confianza que deposito en mí para realizar este proyecto con éxito. Su paciencia, motivación y conocimientos compartidos han sido invaluables, muchas gracias.

A mi alma mater el Instituto Tecnológico de San Juan del Rio por ser mi segunda casa al abrirme las puertas para seguir estudiando, gracias por todo el apoyo en cada evento académico ya que estas experiencias vividas jamás las olvidare pues me cambiaron la vida tanto personal y profesional.

Al CIDETEQ Y CONACYT por apoyar la realización de este proyecto al brindarme los espacios y recursos necesarios.



RESUMEN.

El presente trabajo de investigación muestra la optimización de un prototipo de potenciostato portátil capaz de realizar mediciones de impedancia con un arreglo de 3 y 4 electrodos.

El prototipo se construye con amplificadores operacionales para recibir una señal eléctrica variable en frecuencia que va de 10KHz hasta 0.1Hz, programada desde una PC y generada por una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) comercial marca National Instruments®, modelo NI-USB-6361, para inyectarse a una celda electroquímica compuesta por un circuito Resistivo-Capacitivo (RC) o una solución de cloruro de potasio (KCI), el dispositivo obtiene a través de la medición una señal de voltaje y una señal de corriente que se procesa a través de una interfaz visual desarrollada en LabView® para obtener el cálculo del valor de impedancia y mostrarlo a través de las gráficas de Nyquist, Bode fase y Bode magnitud de la celda electroquímica.

Los resultados obtenidos se compararon con la medición de un potenciostato comercial PARSTAT® modelo 2273 para validar la exactitud de la medición del prototipo encontrando una diferencia de +-6%. El prototipo permitirá realizar mediciones in situ donde así se requiera a bajo costo y confiable.



INDICE

HOJA	A DE AUTORIZACION DE IMPRESION DE TESIS	2 -
PRO	YECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	3 -
	ADECIMIENTOS.	
	JMEN	
CAPÍ	TULO I "INTRODUCCIÓN"	11 -
1.1	INTRODUCCIÓN.	12 -
1.2	ANTECEDENTES.	12 -
1.3	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	
1.4	JUSTIFICACIÓN.	
CAPÍ	TULO II "MARCO TEÓRICO"	16 -
2.1	IMPEDANCIA.	
2.2	POTENCIOSTATO.	23 -
2.3	AMPLIFICADOR OPERACIONAL.	26 -
2.4	AMPLIFICADOR INVERSOR.	27 -
2.5	AMPLIFICADOR NO INVERSOR.	29 -
2.6	AMPLIFICADOR RESTADOR.	30 -
2.7	AMPLIFICADOR SUMADOR.	31 -
2.8	AMPLIFICADOR EN MODO BUFFER	
2.9	FILTRO PASA BAJOS.	32 -
2.10	FILTRO PASA BAJOS DE PRIMER ORDEN	33 -
2.11	REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS	34 -
CAPÍ	TULO III "OBJETIVOS E HIPÓTESIS"	37 -
3.1	OBJETIVO GENERAL.	38 -
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	38 -
3.3	HIPÓTESIS.	39 -
CAPÍ	TULO IV "DESARROLLO DEL PROYECTO"	40 -
4.1	DESARROLLO DEL PROYECTO.	41 -
4.2	FASE UNO, GENERADOR DE SEÑAL CON MICROCONTROLADOR PIC	41 -
43	TOMA DE DATOS CON ARDUINO UNO	. 47 -





4.4	DAQ NI-USB-6361	50 -
4.5	GENERADOR DE SEÑAL CON DAQ.	51 -
4.6	CONVERTIDOR A/D CON DAQ.	51
4.7	FASE 2, DESARROLLO DEL MÓDULO DEL POTENCIOSTATO	52
4.8	SISTEMA DE ALIMENTACIÓN	61
4.9	CARGADOR DEL SISTEMA.	66
CAPÍ	ÍTULO V "RESULTADOS"	67
5.1	RESULTADOS.	68
5.2	MEDICIÓN CON CELDA DUMMY	70
5.3	MEDICIÓN CON CLORURO DE POTASIO Y GRENETINA.	73
5.4	CALCULO DEL ERROR.	77
CAPÍ	ÍTULO VI "CONCLUSIONES"	78
6.1	CONCLUSIONES.	79
BIBL	IOGRAFÍA.	80
ANE	xos	- 81



ÍNDICE DE FIGURAS.

Hustración 1 Espectro de impedancia simulada	18 -
Ilustración 2 Diagrama del fasor correspondiente a un voltaje alterno.	19 -
Ilustración 3 Fasores de corriente y potencial se parados por Ø	
Ilustración 4 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempe	
reactancia capacitiva de ángulo de fase (f) = 90°	21 -
Ilustración 5 Circuito de Randles.	22 -
Ilustración 6 Potenciostato básico.	
Ilustración 7 Diagrama a bloques de un potenciostato.	24 -
Ilustración 8 Diagrama básico de un amplificador operacional	27 -
Ilustración 9 Amplificador inversor.	28 -
Ilustración 10 Amplificador no inversor	29 -
Ilustración 11 Amplificador restador.	
Ilustración 12 Amplificador sumador.	
Ilustración 13 Amplificador en modo buffer.	
Ilustración 14 Filtro pasa bajos de primer orden.	
Ilustración 15 Diagrama de Nyquist simulando un circuito RC	35 -
Ilustración 16 Diagrama de Bode Z vs f.	35 -
Ilustración 17 Diagrama de Bode fase vs f.	36 -
Ilustración 18 Microcontrolador pic 16f628A	41 -
Ilustración 19 Circuito del generador de señal con pic	42 -
Ilustración 20 Proyección del comportamiento del potencial	44 -
Ilustración 21 Circuito generador de señal sinodal	
Ilustración 22 Ciclo positivo.	46 -
Ilustración 23 Ciclo positivo y negativo.	46 -
Ilustración 24 Ciclo negativo.	46 -
Ilustración 25 Circuito generador de señal.	
Ilustración 26 Arduino UNO.	48 -
Ilustración 27 Obtención de datos con PLX DAQ hacia la pc.	49 -
Ilustración 28 DAQ NI-USB-6361.	
Ilustración 29 Diagrama a bloques.	52 -
Ilustración 30 Etapa de potencia, toma de señal y retroalimentación	54 -
Ilustración 31 Restador como modulo medidor de voltaje	55 -
Ilustración 32 Filtro pasa bajos del sistema.	57 -
Ilustración 33 Divisor de voltaje con buffer, como modulo medidor de corriente	58 -
Ilustración 34 Circuito de control.	
Ilustración 35 Circuito impreso PCB.	
Ilustración 36 Simulación 3D.	
Ilustración 37 PCB terminada.	
Ilustración 38 Batería 12V/7A.	
Ilustración 39 Batería 6V/4A.	
Ilustración 40 Circuito de alarma para baterías	- 65 -





Ilustración 42 Primer circuito	Ilustración 41 Cargador de baterías.	66 -
Ilustración 44 Vista interna del prototipo	Ilustración 42 Primer circuito.	68 -
Ilustración 44 Vista interna del prototipo	Ilustración 43 Prototipo portátil	69 -
Ilustración 46 Potenciostato PARSTAT 2273		
Ilustración 46 Potenciostato PARSTAT 2273	Ilustración 45 Celda dummy	71 -
Ilustración 48 Medición de impedancia con el prototipo	Ilustración 46 Potenciostato PARSTAT 2273	71 -
Ilustración 49 Celda electroquímica de cloruro de potasio con grenetina	Ilustración 47 Medición de impedancia con el potenciostato PARSTAT	72 -
Ilustración 50 Medición con potenciostato PARSTAT® a tres electrodos 74 - Ilustración 51 Medición con potenciostato portátil diseñado a tres electrodos 75 - Ilustración 52 Potenciostato PARSTAT® a cuatro electrodos 76 - Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 7	Ilustración 48 Medición de impedancia con el prototipo.	72 -
Ilustración 51 Medición con potenciostato portátil diseñado a tres electrodos 75 - Ilustración 52 Potenciostato PARSTAT® a cuatro electrodos 76 - Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 7	Ilustración 49 Celda electroquímica de cloruro de potasio con grenetina	73 -
Ilustración 51 Medición con potenciostato portátil diseñado a tres electrodos 75 - Ilustración 52 Potenciostato PARSTAT® a cuatro electrodos 76 - Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 76 - 7	Ilustración 50 Medición con potenciostato PARSTAT® a tres electrodos	74 -
Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos. — 76 - ÍNDICE DE TABLAS. Tabla 1 Valores de resistencia. — 43 -		
ÍNDICE DE TABLAS. Tabla 1 Valores de resistencia 43 -	Ilustración 52 Potenciostato PARSTAT® a cuatro electrodos	76 -
ÍNDICE DE TABLAS. Tabla 1 Valores de resistencia 43 -	Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos.	76 -
Tabla 1 Valores de resistencia43 -		
	ÍNDICE DE TABLAS.	
	Tabla 1 Valores de resistencia.	43 -





CAPÍTULO I "INTRODUCCIÓN"





1.1 INTRODUCCIÓN.

La transferencia de electrones entre moléculas proporciona conocimientos fundamentales sobre el comportamiento de los sistemas químicos. La electroquímica estudia el movimiento de los electrones entre moléculas y a través de diferentes materiales. Puesto que en estos sistemas se estudia el flujo de electrones, se puede modelar el sistema como una serie de impedancias para controlar y observar los cambios (espectroscopia de impedancia). El instrumento más utilizado para realizar esta labor es el potenciostato. (Calabozo, 2004).

1.2 ANTECEDENTES.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), se basa en el uso de una señal de corriente alterna CA para determinar la respuesta correspondiente de un sistema. (Calabozo, 2004).

Al aplicar una pequeña señal de potencial E a través de un electrodo hacia una celda electroquímica se mide la corriente I a diversas frecuencias, que comúnmente van desde frecuencias altas a frecuencias bajas, aunque también se puede aplicar una señal de corriente y medir la respuesta de potencial en el sistema. (Calabozo, 2004).





El equipo electrónico (potenciostato) procesa la medición de potencial y corriente respecto al tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia Z correspondientes a cada frecuencia, a esta relación se le denomina "espectro de impedancias". (Calabozo, 2004).

En la actualidad existen diversos potenciostatos para realizar la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica; muchos de ellos trabajan en diversas configuraciones, distintos softwares de control, diferentes medidas y aspectos para cada uno de los objetivos que el experimento demande. (Calabozo, 2004).

Las principales características a considerar de un potenciostato son:

- Rango de potencial eléctrico (medido y aplicado).
 Rangos de voltaje que el potenciostato es capaz de suministrar.
- Precisión en el potencial y corriente (medido y aplicado).
 Precisión del voltaje o corriente suministrados, de acuerdo a los límites entre el valor real y lo medido.
- Frecuencia de muestreo.
 Velocidad a la que el potencial o la corriente pueden ser muestreadas con precisión.





Número de canales de trabajo.

Cantidad de canales con el que el instrumento cuenta, además de los electrodos de trabajo que pueden ser 3 comúnmente o 4 en casos especiales, o de acuerdo a la medición.

Interfaz.

Software capaz de controlar el instrumento a través de un ordenador.

Generador de barrido.

Modulo que barre a diferentes frecuencias el potencial.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En la actualidad existen diversas marcas y modelos de potenciostatos, algunos son pequeños, pero no pueden realizar mediciones con 4 electrodos, y los que cuentan con esta capacidad regularmente son grandes y pesados por las características y funciones que poseen, esto provoca que el tamaño complique su transporte y la optimización de espacios de trabajo. En Cideteq se cuenta con una amplia gama de estos equipos sin embargo para el tipo de mediciones se necesita un potenciostato que sea portátil y que pueda realizar la medición con un arreglo de 3 o 4 electrodos para observar variaciones muy pequeñas de voltaje e incluso para realizar





mediciones a seres humanos ya que estos equipos no pueden ser usados para tales estudios.

1.4 JUSTIFICACIÓN.

El uso de equipos para realizar la EIS es de suma importancia para el estudio del comportamiento de las celdas y reacciones químicas, sin embargo el costo de estos equipos es sumamente elevado y no todos cuentan con las características específicas para realizar una medición de acuerdo al experimento a analizar, por ello se propone la construcción de un prototipo de potenciostato portátil que sea fácil de trasladar y que cuente con la opción de hacer mediciones con un arreglo de 3 electrodos, y un arreglo de 4 electrodos incrementando su margen de medición; esto con la finalidad de desarrollar estudios a celdas electroquímicas, celdas eléctricas simuladas en un arreglo RC y realizar medición de impedancia en la piel de las personas ya que los potenciostatos adquiridos por el centro de investigación no pueden realizar mediciones a seres humanos.





CAPÍTULO II "MARCO TEÓRICO"





2.1 IMPEDANCIA.

En los estudios que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia pueden ser obtenidos mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L); combinándolos de tal manera que simulen los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos son denominados "circuitos equivalentes o celdas dummy". (Márquez, 2013).

La impedancia describe la medida de una resistencia eléctrica en circuitos de CA que supone un material al cambio de una señal. Tomando como referencia la ley de Ohm donde:

$$V = I * R$$

El equivalente en impedancia seria:

$$V = I * Z$$

Teniendo en cuenta que la impedancia a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito depende de una señal aplicada a cierta frecuencia expresada en Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s⁻¹). (Márquez, 2013).



La impedancia a diferentes frecuencias está definida por la razón entre la amplitud de la señal de CA y la amplitud de voltaje obtenido y el ángulo de fase. Al momento de recabar estos parámetros a diversas frecuencias se obtiene el espectro de impedancia que contiene una componente real y una componente imaginaria asociada a la raíz cuadrada de -1. (Márquez, 2013).

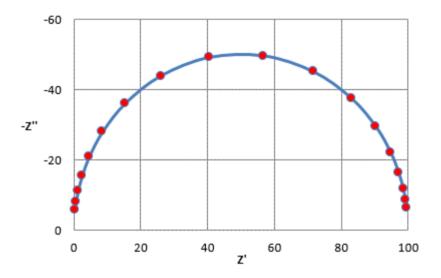


Ilustración 1 Espectro de impedancia simulada.

Para describir el voltaje sinusoidal y la corriente como vectores giratorios (fasores) representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand" se utiliza:

• Voltaje sinusoidal:

$$E = \Delta E Sen \omega t$$



Donde E es el valor del potencial, ΔE es la amplitud máxima y W es la frecuencia angular que se relaciona con:

$$\omega = 2\pi f$$

Por lo tanto ΔE se entiende como la proyección sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar.

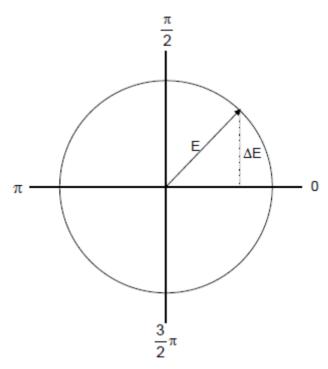


Ilustración 2 Diagrama del fasor correspondiente a un voltaje alterno.

Comúnmente, la corriente *I* asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (w) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión. (Márquez, 2013).

$$I = \Delta I \ Sen \ (\omega t + \ \emptyset)$$



En términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo Ø.

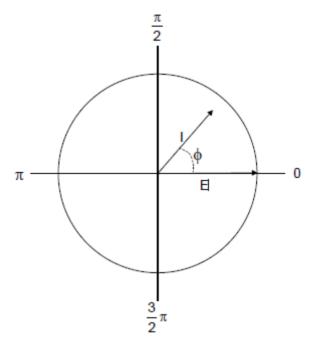


Ilustración 3 Fasores de corriente y potencial se parados por Ø.

La respuesta de un circuito con una resistencia pura se puede describir mediante la ley de Ohm; mientras que términos de fasores el ángulo de fase $\emptyset = 0$. Sin embargo si un capacitor se considera en el circuito eléctrico se debe considerar la "capacitancia" (C), definida como la relación entre el potencial E, aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas, por lo tanto:

$$q = CE$$

Si se considera la I se expresa como:





$$I = \frac{dq}{dt}$$

Donde t es el tiempo, por lo tanto:

$$I = C \frac{dE}{dt}$$

Si se considera la ecuación (3) se obtiene:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t$$

Si $(1/\omega C)$ es reemplazado por Xc (reactancia capacitiva) se obtiene:

$$I = \frac{\Delta E}{Xc} sen \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) = E sen \omega t$$

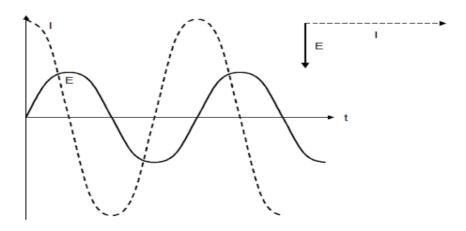


Ilustración 4 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), con reactancia capacitiva de ángulo de fase (f) = 90° .





En notación de fasores, la caída de potencial para una resistencia y un capacitor es:

$$E = ER + Ec = I(R - iXc) = IZ$$

Donde Z=(R-jXc) se denomina "impedancia". Así el ángulo de fase Ø se define como:

$$tan\emptyset = \frac{Xc}{R} = \frac{1}{\omega RC}$$

Para simular un sistema electroquímico se hace uso de un circuito RC denominado "circuito de Randles" donde se cuenta con una resistencia Rsol que al generar el grafico de Nyquist el valor de dicha resistencia será el punto donde comienza a generarse el espectro, un capacitor que se considera como la capacitancia de la doble capa y R que será considerada como la resistencia de transferencia de carga y definirá el valor del diámetro del eje real del espectro. (Márquez, 2013).

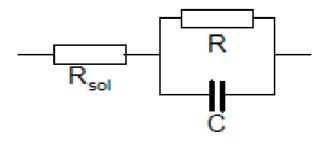


Ilustración 5 Circuito de Randles.





2.2 POTENCIOSTATO.

Para realizar estudios EIS se hace uso de un equipo electrónico de medición llamado potenciostato donde su funcionamiento está basado en el amplificador operacional, también cuenta con un electrodo de imposición de voltaje (auxiliar), un electrodo de medición de voltaje (referencia) y un electrodo de medición de corriente y cierre del circuito (trabajo), que permiten controlar una celda electroquímica. El potenciostato tiene el objetivo de mantener un potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. Regularmente utiliza un arreglo de 3 electrodos, aunque también se encuentran en arreglos de 4 e inclusive en casos muy especiales hasta 5 electrodos para ejecutar las técnicas de medición. (Calabozo, 2004).

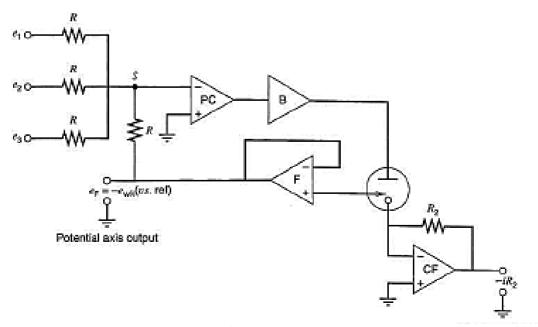


Ilustración 6 Potenciostato básico.





En la figura 6 se pude apreciar el uso de cuatro amplificadores operacionales esenciales para su operación, el primer amplificador (PC) que está en configuración de sumador en conjunto con el buffer (B) de inyectar el potencial a través del electrodo auxiliar a la celda electroquímica, posteriormente el amplificador (F) en configuración de seguidor de voltaje toma la caída de potencial medida en la celda y la manda en forma de retroalimentación al primer amplificador para mantener el potencial, aquí se puede medir la caída de tensión de la celda y por último el amplificador (CF) en configuración de convertidor de voltaje a corriente es el encargado de mandar el electrodo de trabajo a tierra, cerrar el circuito y darnos una lectura de voltaje que es proporcional a la corriente que pasa por la celda, la resistencia R2 tiene el objetivo de dar una resistencia dinámica e ir cambiando conforme ocurre la medición para otorgar valores precisos para una mejor medición de la impedancia de la celda. (Calabozo, 2004). El potenciostato no solo está compuesto del circuito antes mencionado, para que pueda medir EIS y mostrar los datos en un pc se encuentra conformado por módulos que están presentados en el siguiente diagrama:

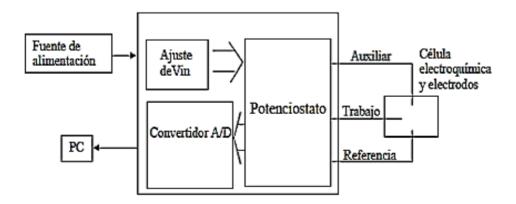


Ilustración 7 Diagrama a bloques de un potenciostato.





Fuente de alimentación.

Encargada de suministrar el voltaje necesario para que pueda funcionar el sistema.

Ajuste de Vin.

Generador de señal con barrido de frecuencias que va desde los 10 KHz hasta 1 mHz.

Potenciostato.

Modulo que concentra todos los amplificadores operacionales y es considerado la parte principal del instrumento.

• Celda electroquímica y electrodos.

Parte donde se ejecutarán las mediciones de EIS como la impedancia.

Convertidor A/D.

Encargado de procesar los datos de la medición, convertirlos a datos digitales y prepararlos para enviarlos a través de un protocolo de comunicación hacia un ordenador.

PC.

Ordenador encargado de controlar el instrumento y ser la interfaz para visualizar las mediciones a través de un software.





2.3 AMPLIFICADOR OPERACIONAL.

El amplificador operacional es un amplificador diferencial que presenta una entrada inversora y otra no inversora donde las señales de entrada se denotan como V1 y V2. (Coughlin, 2006) La media de las tensiones de entrada se denomina tensión de modo común y viene dada por:

$$Vicm = \frac{1}{2}(V1 + V2)$$

También se considera la diferencia entre las tensiones de entrada, llamada tensión diferencial.

$$Vid = (V1 - V2)$$

Un amplificador operacional ideal presenta las siguientes características:

- Impedancia de entrada infinita.
- Ganancia infinita para la señal diferencial.
- Ganancia nula para la señal de modo común.
- Impedancia de salida nula.
- Ancho de banda infinito. (Hambley, 2015)



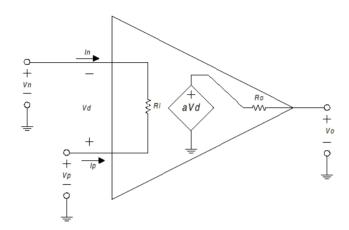


Ilustración 8 Diagrama básico de un amplificador operacional.

2.4 AMPLIFICATION INVERSOR.

En el amplificador inversor la entrada (+) está a la referencia, y la señal de voltaje se aplica a la entrada (-) a través de R1, con realimentación desde la salida a través de R2. (Coughlin, 2006)

Para la corriente de toda tensión de entrada Vi:

$$I = \frac{Vi}{R1}$$

Tomando Vn como un potencial cero ya que es un punto de tierra virtual, toda la corriente I que circula por R1 pasará por R2, puesto que no se derivará ninguna corriente hacia la entrada del operacional (Impedancia infinita), así pues, el producto de I por R2 será igual a -Vo. (Coughlin, 2006)





$$I = \frac{Vo}{R2}$$

$$\frac{Vi}{R1} = \frac{Vo}{R2}$$

Por lo que:

$$Vo = -\frac{R2}{R1} * Vi$$

Así la ganancia del amplificador inversor seria:

$$\frac{Vo}{Vi} = -\frac{R2}{R1}$$

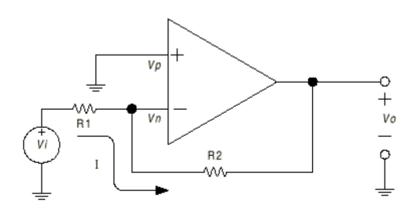


Ilustración 9 Amplificador inversor.



2.5 AMPLIFICADOR NO INVERSOR.

En este circuito, la tensión Vi se aplica a la entrada (+), y una fracción de la señal de salida, Vo, se aplica a la entrada (-) a través del divisor de tensión R1 - R2. Puesto que, no fluye corriente de entrada en ningún terminal de entrada, y ya que Vd = 0, la tensión en R1 será igual a Vi. En términos de ganancia queda expresado como: (Coughlin, 2006)

$$\frac{Vo}{Vi} = -\frac{R1 + R2}{R1}$$

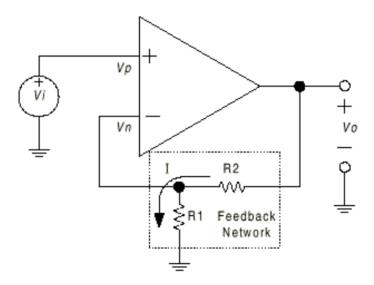


Ilustración 10 Amplificador no inversor.





2.6 AMPLIFICADOR RESTADOR.

Este amplificador usa ambas entradas con una ganancia de uno, para producir una salida igual a la diferencia entre las entradas. Es un caso especial del amplificador diferencial. Se pueden elegir también las resistencias para conseguir una amplificación de uno. (Coughlin, 2006)

Para una ganancia de unidad:

$$Vout = (V2 - V1)(R3/R1)$$

Si tenemos a:

$$R3 = R1$$

Entonces:

$$Vout = (V2 - V1)$$

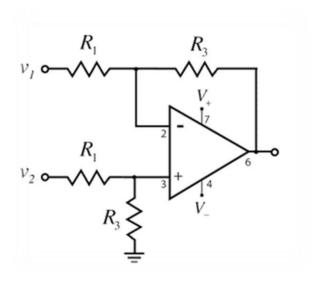


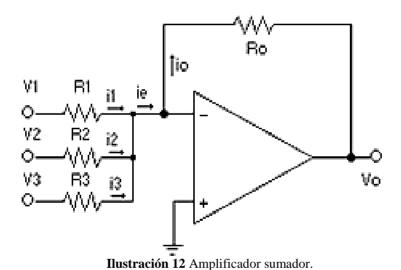
Ilustración 11 Amplificador restador.



2.7 AMPLIFICADOR SUMADOR.

La configuración de sumador es proporcional a la suma, ponderada o no, de los valores de entrada, teniendo entonces: (Calabozo, 2004).

$$Vout = -Ro * \left(\left(\frac{V2}{R1} \right) + \left(\frac{V2}{R2} \right) + \dots + \left(\frac{VN}{RN} \right) \right)$$



2.8 AMPLIFICADOR EN MODO BUFFER.

Este arreglo aísla la corriente a la entrada y a la salida hay alta impedancia para no alterar la señal con una ganancia a lazo cerrado de 1. (Márquez, 2013).



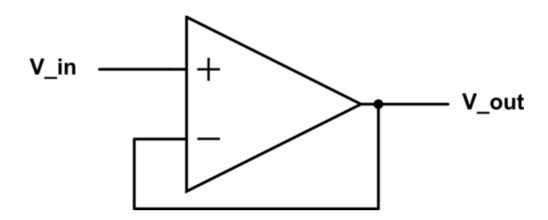


Ilustración 13 Amplificador en modo buffer.

2.9 FILTRO PASA BAJOS.

El Filtro Pasa Bajos o LPF deja pasar todas las frecuencias desde 0HZ hasta la frecuencia límite denominada "frecuencia de corte". Su uso frecuentemente se da en los dispositivos de reproducción de audio. (vázquez, 2004).

Los filtros pasa bajos son de primer orden cuando su curva característica presenta una pendiente de 6 decibelios por octava por encima de la frecuencia de corte y de segundo orden si reducen su amplificación 12 decibelios por octava que aumenta la frecuencia. Por ende, los filtros pasa bajos de primer orden dan buen resultado con amplificadores de menos de 200W, para amplificadores superiores ya se precisa la construcción de un filtro pasa bajos de segundo orden. (vázquez, 2004).



2.10 FILTRO PASA BAJOS DE PRIMER ORDEN.

Este filtro posee un canal de entrada, un canal de salida, una resistencia que para el paso de la corriente y un capacitor que almacena y polariza energía, como se muestra en la figura 14. (vázquez, 2004).

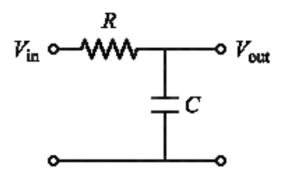


Ilustración 14 Filtro pasa bajos de primer orden.

Matemáticamente se expresa como:

$$Fc = \frac{1}{2 * \pi * R * C}$$

Donde:

Fc: frecuencia de corte.

R: valor de la resistencia.

C: valor del capacitor



2.11 REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS.

Al realizar mediciones con equipos de precisión como un potenciostato los datos obtenidos por estudios de EIS pueden ser representados por:

- a) Módulo de la impedancia (|Z|) y ángulo de fase (f).
- b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z").

Al describir la impedancia obtenemos los gráficos de Nyquist y Bode donde el módulo de la impedancia |Z|, el ángulo de fase (f) y los componentes real e imaginario de la impedancia total se relacionan entre sí de acuerdo a:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$tan\emptyset = \frac{Z''}{Z'}$$

$$Z' = |\mathbf{Z}|\cos\emptyset$$

$$Z'' = |\mathbf{Z}| \operatorname{sen} \emptyset$$

El primer gráfico utilizado es el diagrama de Nyquist, también conocido como gráfico en plano complejo y corresponde a graficar -Z" contra Z' (impedancia real contra impedancia imaginaria. (Márquez, 2013).



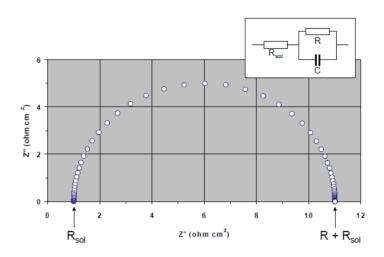


Ilustración 15 Diagrama de Nyquist simulando un circuito RC.

En el caso de los gráficos de Bode, estos representan diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia habiendo diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son: (vázquez, 2004).

a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia (|Z|) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) como se muestra en la figura 16.

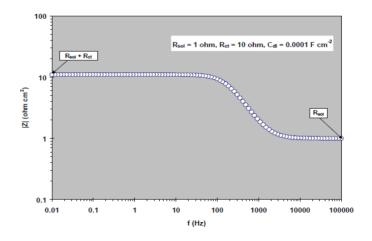


Ilustración 16 Diagrama de Bode |Z| vs f.



b) Ángulo de fase (f) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) como se muestra en la figura 17.

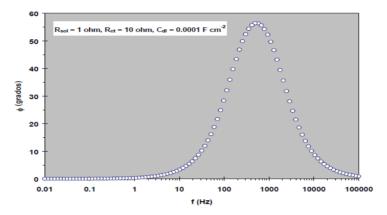


Ilustración 17 Diagrama de Bode fase vs f.





CAPÍTULO III "OBJETIVOS E HIPÓTESIS"





3.1 OBJETIVO GENERAL.

Optimizar un prototipo de potenciostato portátil que utilice baterías, para que pueda realizar mediciones de impedancia en tiempo real a partir de un arreglo de 3 o 4 electrodos en sistemas de interés práctico en el área de electroquímica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Desarrollar un circuito electrónico a partir de los circuitos básicos de los potenciostatos comerciales.
- Diseñar un arreglo de 3 o 4 electrodos para mejorar la medición obtenida de la celda electroquímica.
- Montar todo el hardware en un solo dispositivo para que el potenciostato pueda ser portátil.
- Utilizar baterías para que el dispositivo no se conecte de ninguna forma a la toma de corriente alterna.
- Obtención de datos a través de un puerto serial para la visualización en una pc mediante el software de Labview de National Instruments.





3.3 HIPÓTESIS.

Un prototipo de potenciostato portátil diseñado con el uso de las configuraciones básicas de los amplificadores operacionales, puede realizar mediciones de impedancia con un arreglo de 3 o 4 electrodos en celdas electroquímicas, utilizando un software para establecer una interfaz entre el prototipo y una pc.





CAPÍTULO IV "DESARROLLO DEL PROYECTO"



4.1 DESARROLLO DEL PROYECTO.

Durante el desarrollo del proyecto se propusieron algunos diseños electrónicos desarrollados con el objetivo de realizar las pruebas pertinentes y determinar la mejor opción; en base a esto el proyecto quedo dividido en dos fases, siendo la primera etapa la generación de señal con recolección de datos y la segunda el desarrollo del módulo del potenciostato con amplificadores operacionales y alimentación del dispositivo.

4.2 FASE UNO, GENERADOR DE SEÑAL CON MICROCONTROLADOR PIC.

Las mediciones de EIS están basadas en el uso de señales sinusoidales, es por ello que para el prototipo es indispensable contar con un generador de señales que tenga la capacidad de cambiar de frecuencias altas a frecuencias bajas para poder calcular la impedancia en cada frecuencia y generar los espectros de impedancia correspondientes. Bajo este principio como una primera propuesta se diseñó un generador de señales basado en un microcontrolador pic 16f628A de la compañía Microchip.



Ilustración 18 Microcontrolador pic 16f628A.



El motivo de utilizar este pic es que cuenta con señales digitales las cuales son utilizadas para poder generar dicha señal. El generador está diseñado bajo un divisor de voltaje de cuatro resistencias en paralelo con una resistencia de $1k\Omega$, como se muestra en la figura 19.

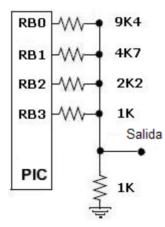


Ilustración 19 Circuito del generador de señal con pic.

Al estar las resistencias en paralelo se calcula la resistencia total de acuerdo a las combinaciones correspondientes tomando como el bit menos significativo el pin con la resistencia de $9.4k\Omega$ y el bit más significativo el pin con la resistencia de $1k\Omega$.

Para el valor de la resistencia total, si solo es una se conserva su valor y si hay combinaciones se utiliza la fórmula de la resistencia total:

Rt paralelo =
$$\frac{1}{\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2} + \frac{1}{R3} + \dots + \frac{1}{Rn}}$$



Al realizar el cálculo para cada combinación nos queda de la siguiente manera:

VALORES DE RESISTENCIA		
BITS	RESISTENCIA	
0000	0 Ω	
0001	9.4 kΩ	
0010	4.7 kΩ	
0011	3.133 k Ω	
0100	2.2 k Ω	
0101	1.8 k Ω	
0110	1.5 k Ω	
0111	1.2 kΩ	
1000	1 k Ω	

Tabla 1 Valores de resistencia.

Una vez obtenidos los valores de resistencia equivalentes utilizamos la fórmula del divisor de voltaje:

$$Vout = Vin * \frac{R1}{R1 + R2}$$





Para cada combinación, el resultado obtenido queda de la siguiente manera:

BITS	RESISTENCIA	VOLTAJE
0001	0 Ω	0.48076923 V
0010	9.4 kΩ	0.87719298 V
0011	4.7 kΩ	1.20967742 V
0100	3.133 k Ω	1.5625 V
0101	2.2 k Ω	1.79677819 V
0110	1.8 k Ω	2.00116009 V
0111	1.5 k Ω	2.18102508 V
1111	1.2 kΩ	2.5 V

Tabla 2 Valores de voltaje.

Analizado el voltaje de ida y vuelta respecto al tiempo se proyecta un comportamiento similar a una onda sinodal como se muestra en la figura 20.

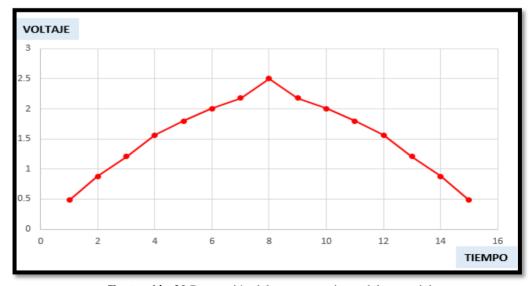


Ilustración 20 Proyección del comportamiento del potencial.





Al repetir este comportamiento periódicamente se puede generar una señal casi sinodal, así que en la programación del microcontrolador se repetirá durante un lapso de tiempo las combinaciones para generar dicha onda.

Si se desea tener una señal con ciclo positivo y negativo basta con añadir una señal negativa generada mediante una fuente simétrica a la salida de la señal con ayuda de un potenciómetro y un capacitor para suavizar los picos de la onda como lo muestra el circuito de la figura 21.

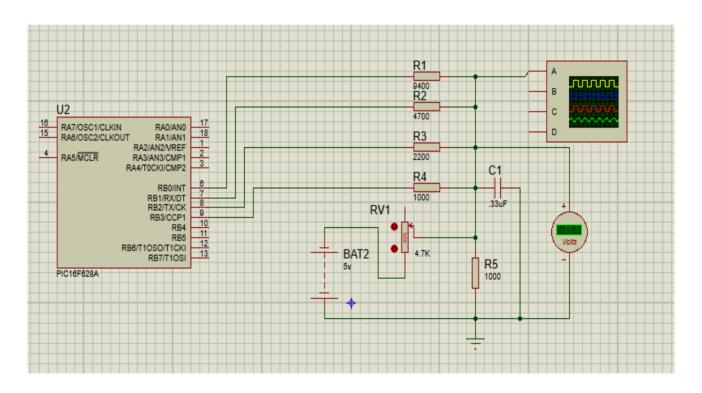


Ilustración 21 Circuito generador de señal sinodal.



La señal generada con ciclos positivos se muestra se muestra en la figura 22.

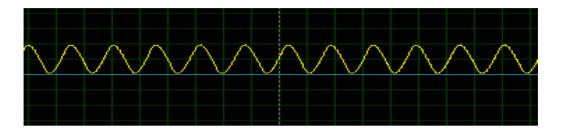


Ilustración 22 Ciclo positivo.

La señal con ciclo positivo y ciclo negativo se muestra en la figura 23.

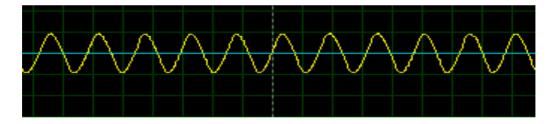


Ilustración 23 Ciclo positivo y negativo.

Para el ciclo negativo se muestra en la figura 24.

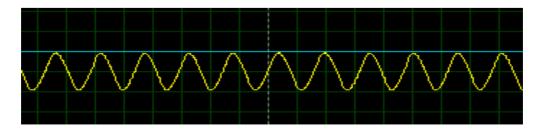


Ilustración 24 Ciclo negativo.





Instituto Tecnológico de San Juan del Río

Este generador de señal con una secuencia de números binarios es capaz de generar una onda sinodal, sin embargo el objetivo es que dicha onda pueda realizar un barrido de frecuencias altas a frecuencias bajas, para lograr ese cambio se da un retraso de tiempo entre cada instrucción de la programación desarrollada en el software PIC C CCSW donde está programado el microcontrolador. Una vez desarrollado el circuito nos queda como se muestra en la figura 25.

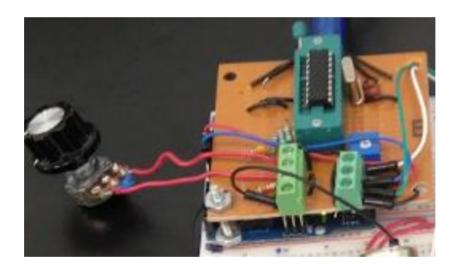


Ilustración 25 Circuito generador de señal.

4.3 TOMA DE DATOS CON ARDUINO UNO.

La propuesta para poder tomar los datos generados y procesarlos a través de un software es con una placa arduino UNO, ya que esta tarjeta cuenta con un puerto de comunicación serial RS232 para comunicación USB con la





pc y puertos analógicos-digitales (A/D) para tomar una señal analógica y procesarla para convertirla en señal digital.

Arduino al contar con estas virtudes cumple el objetivo de comunicación y procesamiento, sin embargo su capacidad de procesar datos (resolución) es bastante pequeña, siendo tan solo de 8 bits.



Ilustración 26 Arduino UNO.

Para realizar las pruebas de obtención de datos se ingresó la señal original del generador de señales realizado con el microcontrolador hacia el pin A0 (pin análogo-digital) de arduino con el objetivo de mostrar esta información en una computadora personal a través del puerto serial.

Para realizar esta tarea se utilizó un software compatible con Excel llamado "PLX DAQ" el cual es una macro que detecta un puerto serial de algún driver (en este caso el COM3 de arduino) para mostrar los datos de voltaje ingresados por el pin analógico a través de las celdas de Excel cada vez que los datos son recibidos como se muestra en la figura 27.



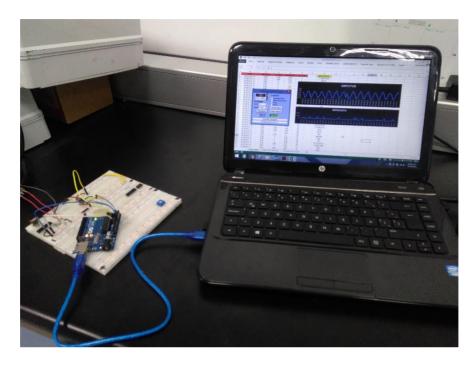


Ilustración 27 Obtención de datos con PLX DAQ hacia la pc.

Una vez recopilados los datos por arduino hacia la pc, se realizaron varias pruebas donde el generador de señales mostro una capacidad de generar solo cinco frecuencias diferentes debido a su memoria y capacidad de procesamiento; además arduino es bastante lento al recopilar y procesar los datos, teniendo problemas para tener una lectura fiable para el cálculo de impedancia, por ello es que esta opción para generar y recopilar datos no cumplió el objetivo, así que se propuso otra alternativa con el software de National Instruments "Labview" y una tarjeta de adquisición de datos de la misma compañía.



4.4 DAQ NI-USB-6361.

La DAQ NI-USB-6361 producto de la compañía de National Instruments, cuenta con una velocidad de 16 bits de resolución a una velocidad de 2MS/s, E/S analógicas, E/S digitales y cuatro contadores/temporizadores de 32 bits para PWM, codificador, frecuencia, conteo de eventos, etc.

La tecnología de temporización y sincronización NI-STC3 integrada ofrece funcionalidad de temporización avanzada que incluye motores de temporización analógicos y digitales independientes y tareas de medida reactivables.

El USB-6361 es ideal para una amplia variedad de aplicaciones, desde registro básico de datos hasta automatización de control y pruebas. El controlador NI-DAQmx y la utilidad de configuración incluidos simplifican la configuración y las medidas. (National Instruments)



Ilustración 28 DAQ NI-USB-6361.





4.5 GENERADOR DE SEÑAL CON DAQ.

Para el generador de señal (ajuste de Vin en la figura 7) se utilizó la DAQ NI-USB-6361 ya que por sus características es capaz de generar una señal sinodal como lo marca la teoría, lo más importante aquí es que la señal que se genera tiene su parte del ciclo positivo y negativo del ciclo, esto es de vital importancia para ejecutar una correcta medición de impedancia.

Las características de la onda sinodal a generar como lo es amplitud, punto medio de la onda como potencial DC, número de frecuencias y el sentido del barrido si es que va de frecuencias altas a frecuencias bajas o viceversa se pueden definir a través de la interfaz desarrollada en el software de Labview de National Instruments. Cabe mencionar que como puerto de salida está el pin "AO/0" del conector BNC.

4.6 CONVERTIDOR A/D CON DAQ.

Al mismo tiempo que la DAQ está generando la señal sinusoidal, también está recibiendo dos señales analógicas sinusoidales que son el resultado de la medición de corriente y de voltaje de la celda electroquímica que está siendo medida por el potenciostato.





Las señales son recibidas por los puertos "Al/1" y "Al/2" que están diseñados como entradas analógicas con un rango de +10v hasta -10v de amplitud. Estas señales una vez ingresadas a la DAQ son procesadas por el software para el cálculo de impedancia conforme avanza la medición.

4.7 FASE 2, DESARROLLO DEL MÓDULO DEL POTENCIOSTATO.

Se elaboró un prototipo partiendo de los componentes fundamentales de un potenciostato comercial. En general, el potenciostato portátil se construye tomando como referencia el diagrama a bloques de la figura 29.

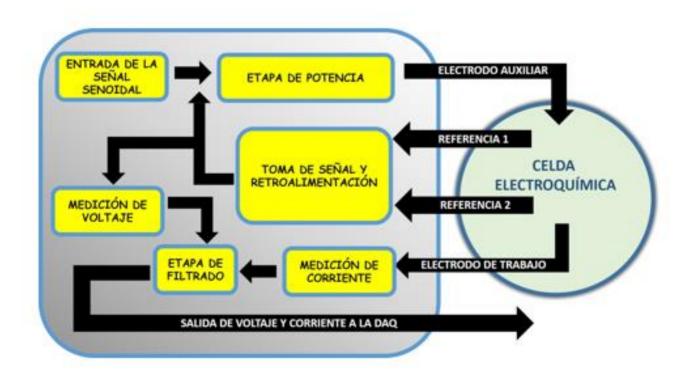


Ilustración 29 Diagrama a bloques.





El bloque llamado etapa de potencia se encarga de suministrar todo el potencial proveniente de la DAQ (señal original) a la celda electroquímica a través del electrodo auxiliar. Este bloque está compuesto por un circuito seguidor de voltaje (buffer) y un circuito sumador, ambos construidos con amplificadores operacionales. La función del buffer es para que la corriente no dependa de la señal original, ya que este arreglo aísla la corriente a la entrada, y a la salida hay alta impedancia para no alterar la señal con una ganancia a lazo cerrado de 1.

Posteriormente un circuito sumador, permite mantener el voltaje de suministro (señal original) a fin de que el electrodo auxiliar mantenga un potencial fijo en la celda electroquímica.

Debido a que la configuración de sumador es proporcional a la suma, ponderada o no, de los valores de entrada, una resistencia de $1k\Omega$ en su terminal inversora se hizo necesaria para eliminar ruido eléctrico.

El cálculo de la ganancia del circuito sumador, se modelo considerando resistencias de igual valor, donde en una etapa de retroalimentación posterior se obtienen los voltajes de las siguientes configuraciones de los electrodos de referencia 1 y referencia 2. Es importante recordar que el valor de voltaje lo determina el usuario mediante software, por ello solo quedara representada la formula con una resistencia de $100k\Omega$, dado que este valor representa una alta impedancia y evita variaciones en la medición.



Vout =
$$-\left(\frac{V1}{100k\Omega} + \frac{V2}{100k\Omega} + \frac{V3}{100k\Omega}\right)$$

Posteriormente la energía pasa a la celda a través del electrodo de trabajo, en la celda están dos amplificadores operacionales en modo buffer, se utilizaron en esta configuración para no perder voltaje e intentando que la medición sea lo más fiel posible ya que estos opamp son los encargados de medir a tres y cuatro electrodos.

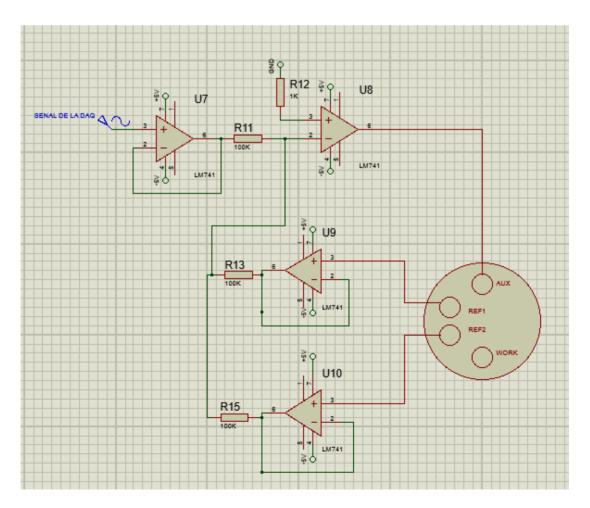


Ilustración 30 Etapa de potencia, toma de señal y retroalimentación.





El siguiente elemento es un amplificador en modo restador el cual tendrá la función de restar la medición de la entrada no inversora de la entrada inversora. El cálculo del opamp restador a ganancia 1 es:

Vout =
$$(V2 - V1)(R3 - R1)$$

Vout = $(V2 - V1)(100K\Omega - 100K\Omega)$
Vout = $(V2 - V1)$

El circuito restador quedara de acuerdo a la figura 31.

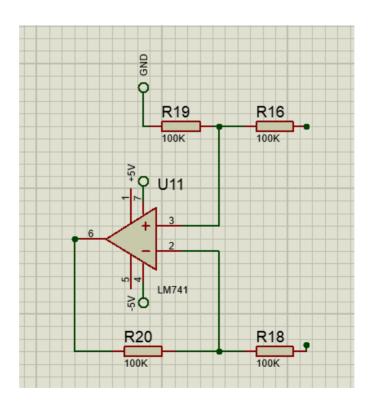


Ilustración 31 Restador como modulo medidor de voltaje.





Es importante mencionar que la medición a tres electrodos se efectúa cortocircuitando el electrodo de referencia 2 con el electrodo de trabajo y la medición a cuatro electrodos se efectuará teniendo ambas referencias conectadas a la celda directamente.

Una vez definido el tipo de medición a realizar el amplificador restador obtendrá la diferencia de los potenciales y entregara una salida de potencial la cual es enviada a un filtro RC pasa bajo calculado para una señal sinodal de 1KHz como frecuencia de corte y utilizando un capacitor de valor de 100nf tenemos:

$$R = \frac{1}{2\pi fC}$$

$$R = \frac{1}{2\pi (1000Hz)(100nf)}$$

$$R = 1591.54\Omega$$

Así entonces el filtro RC queda con una resistencia de 1.5 k Ω por el valor comercial más cercano de las resistencias y un capacitor de 100nf. Este mismo filtro pasa bajo también será utilizado en la salida de la corriente a medir por el sistema con ayuda del electrodo de trabajo.



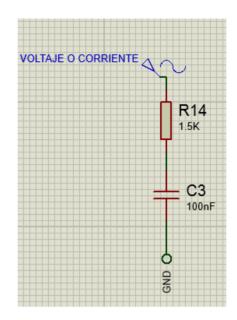


Ilustración 32 Filtro pasa bajos del sistema.

Existe una resistencia cambiante que tiene la función de actuar como divisor de voltaje entre la celda electroquímica y dicha resistencia, obteniendo una relación de 1/2 del potencial equivalente a la corriente, el motivo de realizar esto es la poca dispersión y la eliminación del ruido, así como poder cerrar el circuito principal directamente a tierra. El divisor de voltaje está idealizado como un circuito simple que reparte la tensión de una fuente entre una o más resistencias conectadas. Con sólo dos resistencias en serie y un voltaje de entrada, se puede obtener un voltaje de salida equivalente a una fracción del voltaje de entrada.

Si tenemos que R1=R2 entonces:

$$Vout = Vin * \frac{R}{2R}$$



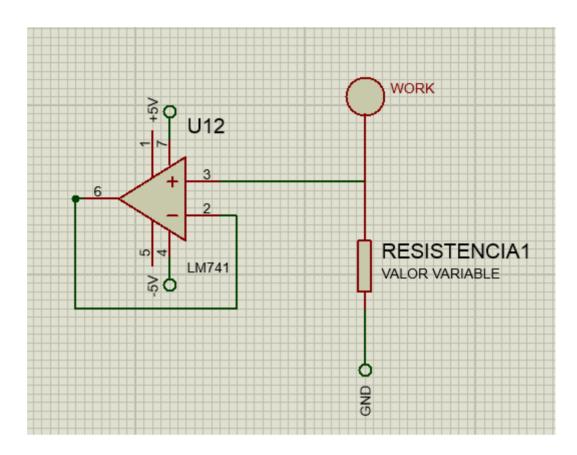


Ilustración 33 Divisor de voltaje con buffer, como modulo medidor de corriente.

Una vez diseñado el circuito de control bajo el modelo matemático y definiendo los parámetros de las configuraciones a utilizar, se procedió a hacer uso del software Proteus® 8.1 para el diseño del circuito mostrado en la figura 34; así como la placa de circuito impreso (PCB) que esta mostrada en la figura 35 y la simulación 3D de la misma placa mostrada en la figura 36.



Instituto Tecnológico de San Juan del Río

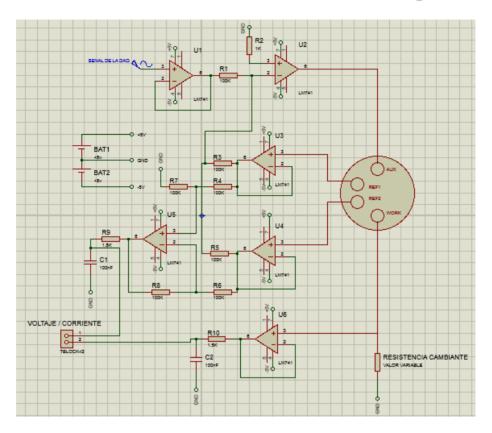


Ilustración 34 Circuito de control.

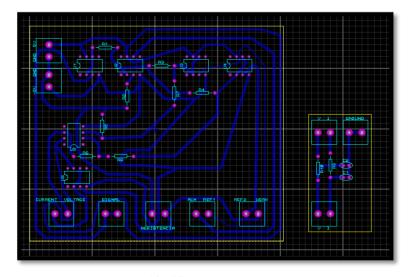


Ilustración 35 Circuito impreso PCB.



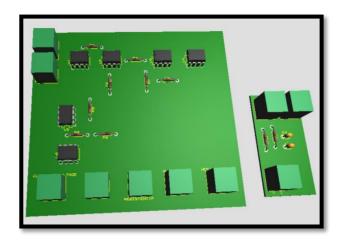


Ilustración 36 Simulación 3D.

Una vez diseñada la tarjeta electrónica con ayuda de Proteus 8.1® se procedió a la elaboración de la misma con ayuda de la técnica de planchado, obteniendo la placa mostrada en la figura 37.

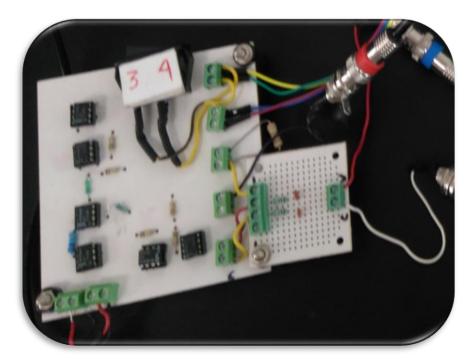


Ilustración 37 PCB terminada.



4.8 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN.

El prototipo tendrá su alimentación gracias a un par de baterías conectadas en serie de manera que se pueda obtener una fuente simétrica, esto con el objetivo de que el prototipo no tenga una conexión directa a la toma de energía eléctrica.

Los voltajes de operación del prototipo son de +5V para el módulo del potenciostato y +12V para la DAQ. Para obtener estos voltajes se hizo uso de dos baterías recargables de plomo acido de la marca Radox®.

La primera batería tiene las siguientes características:

• Voltaje: 12 VCD.

• Amperaje: 7 A/h.

• No tiene efecto de memoria.

• Sistema de protección para carga excesiva.

• Terminales de 1.06 cm.

• Soporta hasta 300° Centígrados.

Dimensiones: 9 cm X 10 cm X 7 cm.

Marca: Radox.

• Modelo: 660-063.



Esta batería fue seleccionada para la DAQ NI-USB-6361 por la corriente que maneja y por el nivel de volteje que proporciona, haciéndola ideal para dicha tarea.



Ilustración 38 Batería 12V/7A.

La segunda batería tiene las siguientes características:

- Voltaje: 6 VCD.
- Amperaje: 4 A/h.
- No tiene efecto de memoria.
- Sistema de protección para carga excesiva.
- Terminales de 1.06 cm.
- Soporta hasta 300° Centígrados.
- Dimensiones: 20 cm X 10 cm X 2 cm.
- Marca: Radox.
- Modelo: 660-055.





Esta batería fue seleccionada para el modulo del potenciostato por la corriente que maneja y por el nivel de volteje que proporciona, haciéndola ideal para dicha tarea, es importante mencionar que esta batería solo será utilizada para obtener los voltajes menores a 0V.



Ilustración 39 Batería 6V/4A.

Posteriormente se desarrolló un circuito electrónico basado en el pic 16f877a capaz de censar los voltajes de las baterías a través de los puertos analógicos A0 Y A1, esto se desarrolló con la intención de monitorear las baterías para que cuando estén en un punto crítico de operación por el desgaste de las mismas, el sistema pueda avisar mediante una alarma audible y una alarma visible para que sean cargadas nuevamente.

Los voltajes censados por ambas baterías son tomados a través de un divisor de voltaje el cual fue calculado de la siguiente manera:





Para la batería de +12V, se propone R1=10K Ω y R2=1K Ω , ya que el voltaje de salida será muy pequeño en comparación con el de la entrada, debiendo ser menor a +5V que es lo permitido por el microcontrolador para tomar lectura.

$$Vout = Vin * \frac{R1}{R1 + R2}$$

$$Vout = 12V * \frac{1K\Omega}{1K\Omega + 10K\Omega}$$

$$Vout = 1.09V$$

La salida del divisor será de +1.09V cuando la pila tenga justo +12V, con esto en las instrucciones del microcontrolador se programa una condicional donde si el voltaje es menor al valor de +1.09V se activara la alarma para la pila de +12V.

Para la batería de +6V, se propone R1=10K Ω y R2=10K Ω , ya que el voltaje de salida será la mitad del voltaje de entrada y como el voltaje de entrada es de +6V la salida no superara los +3V, un nivel de voltaje que está dentro del rango de sensado del microcontrolador, para calcularlo fue de la siguiente manera:

$$Vout = Vin * \frac{R1}{R1 + R2}$$





$$Vout = 6V * \frac{10K\Omega}{10K\Omega + 10K\Omega}$$

$$Vout = 3V$$

En este caso la salida del divisor será de +3V, sin embargo un nivel de voltaje de esa magnitud es equivalente a tener la batería con +6V, y el sistema corre riesgo cuando el potencial de la pila está por debajo de los +5V, por ello en la condicional del microcontrolador cuando se detecte un potencial menor a +2.5V que es equivalente a tener +5V en la batería se activara la alarma para la pila de +6V.

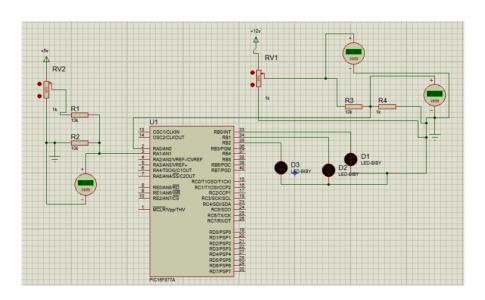


Ilustración 40 Circuito de alarma para baterías.



4.9 CARGADOR DEL SISTEMA.

El sistema de alimentación (baterías RADOX) se recargara con la ayuda de un cargador de la marca SCHUMACHER® el cual tiene opción de carga lenta o carga rápida, su voltaje de entrada es de 120V AC a 60Hz y sus salidas son 12Vcc-6/2A o 6Vcc-6A.



Ilustración 41 Cargador de baterías.





CAPÍTULO V "RESULTADOS"



5.1 RESULTADOS.

Para resaltar la optimización del prototipo diseñado versus el prototipo original, primero se mostrara el diseño del prototipo original para poder notar las diferencias.

El primer dispositivo contaba solo con:

- Generador de señal con el dispositivo ICL8038.
- Toma de datos a través de arduino con "arduino serial plotter".
- Un amplificador operacional para imponer potencial.

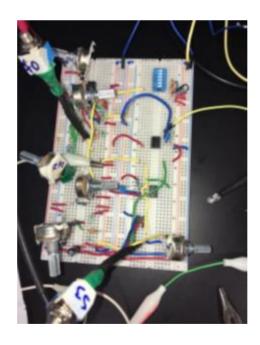


Ilustración 42 Primer circuito.





En el circuito mostrado en la figura 42 se aprecia el ICL8038 junto con el amplificador operacional y unos potenciómetros para controlar el circuito sin embargo solo se tenía la etapa de toma de datos y generación de señal.

Posteriormente con la tarjeta electrónica diseñada a base de amplificadores operacionales, unas baterías para alimentación del sistema así como su etapa de monitoreo, una tarjeta para la adquisición de datos (NI-USB-6361) y un software de control desarrollado en Labview instalado en una PC se pudo desarrollar un prototipo de potenciostato portátil con sus componentes dentro de un gabinete como se muestra en la figura 43 y 44.



Ilustración 43 Prototipo portátil.





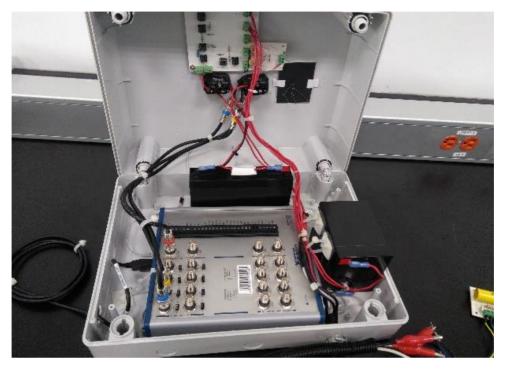


Ilustración 44 Vista interna del prototipo.

5.2 MEDICIÓN CON CELDA DUMMY.

Una vez ensamblado el potenciostato portátil, se realizaron pruebas para la medición de impedancia utilizando una celda Dummy. La celda Dummy mostrada en la figura 45, permite simular el comportamiento de una celda electroquímica en el diagrama de Nyquist, Bode fase y Bode magnitud.

Para la simulación se utilizó una resistencia de 10Ω conectada en serie a una resistencia de 100Ω , la cual tiene un capacitor en paralelo, a su vez al final del circuito hay otra resistencia de 10Ω en serie.





Ilustración 45 Celda dummy.

A fin de verificar la exactitud de las mediciones obtenidas por el potenciostato portátil diseñado, se procedió a realizar la medición de la celda Dummy con el potenciostato portátil diseñado *versus* un potenciostato de la marca PARSTAT® modelo 2273.



Ilustración 46 Potenciostato PARSTAT 2273.





En el potenciostato PARSTAT se obtuvieron las gráficas mostradas en la figura 47.

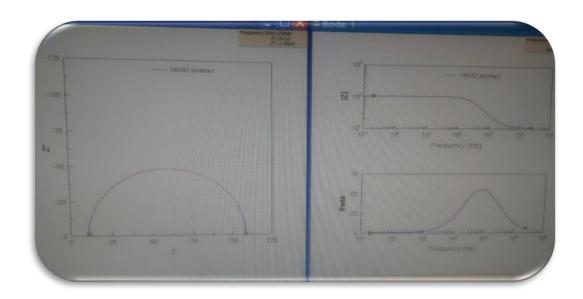


Ilustración 47 Medición de impedancia con el potenciostato PARSTAT.

En el prototipo se realizaron las mismas mediciones de la celda Dummy y se obtuvieron las gráficas de la figura 48.

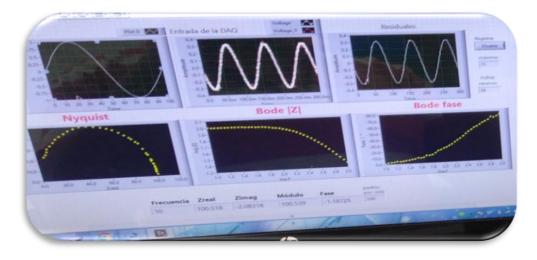


Ilustración 48 Medición de impedancia con el prototipo.





Una vez realizadas las mediciones se pudo notar un cierto margen de error el cual será calculado más adelante.

5.3 MEDICIÓN CON CLORURO DE POTASIO Y GRENETINA.

En la siguiente medición se utilizó una solución de cloruro de potasio (KCI) en combinación con grenetina para obtener una celda electroquímica con un volumen fijo de 1cm³, además es importante recalcar que esta celda ya no es simulada, teniendo una medición de un sistema real.

La celda se muestra en la figura 49.



Ilustración 49 Celda electroquímica de cloruro de potasio con grenetina.

En esta medición el objetivo fue encontrar el valor de la impedancia Z de una celda real. Primero se lanzó la medición con el potenciostato PARSTAT® a



tres electrodos que muestra un espectro con comportamiento parecido al de un capacitor; el cual tiende hacia arriba en la impedancia imaginaria (Zlm), pero comienza con su valor de impedancia real (Zre) a partir de los 20Ω , según se muestra en la figura 49.

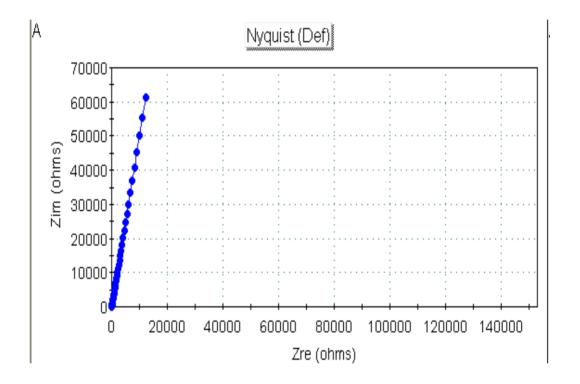


Ilustración 50 Medición con potenciostato PARSTAT® a tres electrodos.

Enseguida, se repitió la medición con el prototipo portátil diseñado y aunque la escala cambia un poco el valor de 20Ω aparece al comienzo, así como la comparación de 600Ω en el eje real y 1200Ω en el eje imaginario, comprobando una excelente medición a tres electrodos como se muestra en la figura 51.



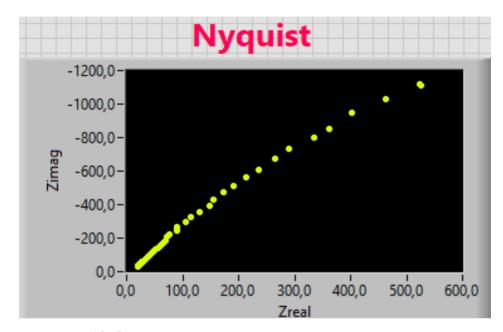


Ilustración 51 Medición con potenciostato portátil diseñado a tres electrodos.

Para finalizar con las mediciones se realizó la misma prueba a cuatro electrodos mostrando ruido tanto en el PARSTAT® como en el prototipo portátil, aquí lo importante es el inicio de la medición el cual comienza a 11Ω así como el intento de cierre del semicírculo de acuerdo al PARSTAT® y el prototipo diseñado.



Instituto Tecnológico de San Juan del Río

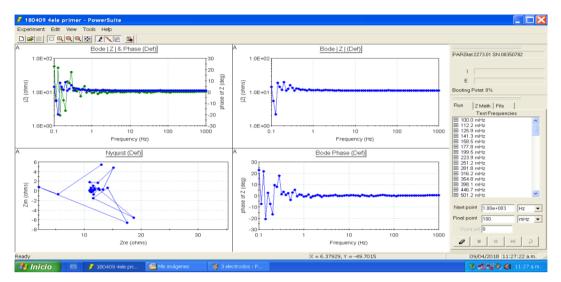


Ilustración 52 Potenciostato PARSTAT® a cuatro electrodos.

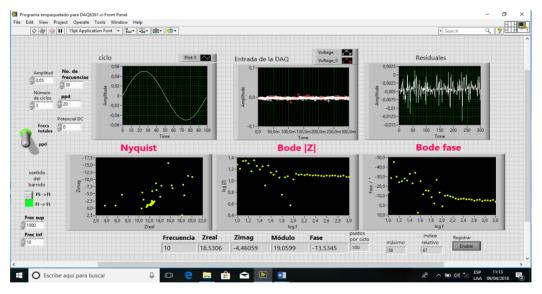


Ilustración 53 Prototipo a 4 electrodos.

Se observa que para Bode fase y magnitud hay una tendencia en línea recta a 0°, con el ruido y perturbaciones del ambiente, sin embargo, el prototipo también intento hacer las líneas, aunque aquí hubo mayor interferencia del ruido.



5.4 CALCULO DEL ERROR.

La diferencia de error del potenciostato portátil comparado con el potenciostato PARSTAT® para hacer una medición se representa mediante un valor absoluto que se obtiene de la diferencia entre el valor medido y el valor real. Es decir:

$$Error \ absoluto = |Valor \ medido - Valor \ real|$$

Para el valor mínimo medido:

Error absoluto =
$$|4\Omega - 10\Omega| = |-6\Omega| = 6\Omega$$

Para el valor máximo medido:

Error absoluto =
$$|16\Omega - 10\Omega| = |6\Omega| = 6\Omega$$

Rango de error: 6Ω hasta 16Ω (+-6% del valor real).

Cabe señalar que este valor se obtiene con la ayuda de la celda Dummy; ya que esta cuenta con valores de impedancia constantes gracias a las resistencias con las que cuenta, es por ello que el espectro de impedancia es fijo. Al momento de ejecutar varias mediciones en la celda Dummy en una configuración para tres o cuatro electrodos, el inicio del espectro toma valores que van desde los 4Ω hasta los 16Ω , cuando el valor correcto debería de ser de 10Ω al inicio del gráfico.





CAPÍTULO VI "CONCLUSIONES"





6.1 CONCLUSIONES.

El prototipo de potenciostato portátil diseñado es capaz de realizar mediciones de impedancia con EIS en celdas electroquímicas simuladas con circuitos resistivos-capacitivos o sistemas reales.

Las mediciones las puede ejecutar con un arreglo a tres o a 4 electrodos, virtud con la que los potenciostatos portátiles no cuentan. Tiene un bajo margen de error, siendo este de tan solo +-6%, en comparación a equipos comerciales como el potenciostato PARSTAT®, convirtiendo el prototipo en una nueva opción útil para las mediciones de impedancia.

Al utilizar baterías como su fuente de alimentación, tiene la virtud de ser portátil y por tanto puede realizar mediciones de impedancia in situ donde así se requiera.

A un futuro las áreas de oportunidad están en el diseño de la PCB para que sea más pequeña, se puede realizar una interfaz programada en C o Java para no depender más del software de Labview ya que este tiene un costo elevado, también se puede empezar a diseñar un sistema con microcontrolador que en un futuro sea capaz de sustituir a la DAQ NI-USB-6361 por cuestión de precio y espacio.



BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Juan Luis Calabozo Sánchez. (2004). REALIZACIÓN DE UN POTENCIOSTATO (Tesis de pregrado) Escola Tècnica Superior d'Enginyeria UV, España.
- [2] Jorge Márquez Flores. (2013). INTRODUCCIÓN A INSTRUMENTACIÓN Y SEÑALES. UNAM: CCADET.
- [3] ROBERT F. COUGHLIN. (2006). AMPLIFICADORES OPERACIONALES Y CIRCUITOS INTEGRADOS LINEALES (5ª ED.). México: PHH.
- [4] Txelo Ruiz Vazquez, Olatz Arbelatitz Gallego, Izaskun Exeberria Uztarroz, Amaya Ibarra Laasa. (2004). ANÁLISIS BÁSICO DE CIRCUITOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS. Madrid, España: PEARSON.
- [5] Hambley Allan, R., ELECTRONICA. 2015.
- [6] NATIONAL INSTRUMENTS.





ANEXOS

Congreso internacional Academia Journals 2018 Morelia Michoacán.





CENTRO
PANAMERICANO
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
0442

CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN DE ACADEMIA JOURNALS MORELIA 2018 ACADEMIAJOURNALS.COM

CERTIFICADO

OTORGADO A

ANYELO SALVADOR MORALES GARCÍA DR. RENE ANTAÑO LOPEZ MC. JUAN GABRIEL RODRIGUEZ ORTÍZ

POR SU ARTÍCULO INTITULADO

OPTIMIZACIÓN DE UN PROTOTIPO DE POTENCIOSTATO PORTÁTIL PARA LA MEDICIÓN DE IMPEDANCIA CON ARREGLO DE 3 Y 4 ELECTRODOS EN SISTEMAS DE INTERÉS PRÁCTICO.

el cual fue presentado en el Congreso desarrollado del 16 al 18 de mayo de 2018 en Morelia, Michoacán, México y publicado en el portal de Internet AcademiaJournals.com, con ISSN 1946-5351 online, Vol. 10#3, 2018 y en el libro electrónico online titulado Compendio de Investigación Morelia 2018 con ISBN 978-1-939982-36-0

RAFAEL MORAS, PH.D. P.E
EDITOR, ACADEMIA JOURNALS

RECTOR ALDO EMILIO TELLO CARRILLO
CENTRO PANAMERICANO DE ESTUDIOS SUPERIORES

Artículo More600

