

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



UNIDAD ENSENADA

FACULTAD DE INGENIERÍA



"DESARROLLO DE PROTOTIPO DE UN MEDIDOR VOLTAMPEROMÉTRICO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN COMPUTACIÓN

PRESENTA

GELACIO LÁZARO MARTÍNEZ

ENSENADA, B. C., MÉXICO, AGOSTO DE 2004

# DESARROLLO DE PROTOTIPO DE UN MEDIDOR VOLTAMPEROMÉTRICO

TESIS QUE PRESENTA:

GELACIO LÁZARO MARTÍNEZ

APROBADA POR:



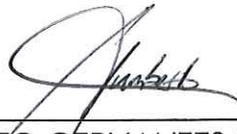
---

DR. OSCAR LÓPEZ BONILLA  
DIRECTOR EXTERNO



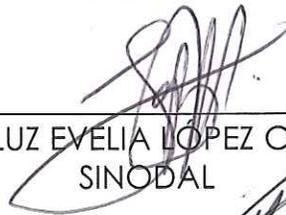
---

M. C. SERGIO INFANTE PRIETO  
DIRECTOR INTERNO



---

M.C. HUMBERTO CERVANTES DE AVILA  
SINODAL



---

ING. LUZ EVELIA LÓPEZ CHICO  
SINODAL



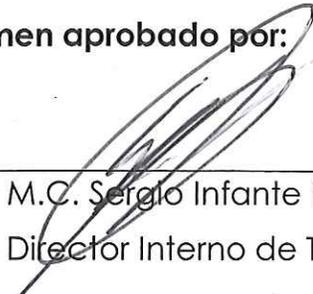
---

M.C. CARLOS GÓMEZ AGIS  
SINODAL

RESUMEN de la tesis de Gelacio Lázaro Martínez, **presentada como requisito parcial para la obtención del grado de INGENIERO EN COMPUTACIÓN, Ensenada, Baja California. Mayo 2004.**

## DESARROLLO DE PROTOTIPO DE UN MEDIDOR VOLTAMPEROMÉTRICO.

Resumen aprobado por:



---

M.C. Sergio Infante Prieto  
Director Interno de Tesis



---

Dr. Oscar López Bonilla  
Director Externo de Tesis

Se presenta el desarrollo de un prototipo de medidor cuantitativo y cualitativo de metales pesados basado en Voltamperometría, un método de análisis químico. Para el sistema se desarrollaron un módulo Adquisición de Datos, un generador de formas de potencial, un programa de control en una PC y un módulo de control para coordinación de los experimentos. El sistema utiliza una celda electrolítica que contiene el analito y tres electrodos sumergidos en ella: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Entre los electrodos de referencia y el de trabajo se aplica un potencial mientras que entre los de trabajo y auxiliar se mide la corriente. La corriente medida es directamente proporcional a la concentración de la especie del analito en el seno de la disolución y es función del potencial aplicado. Los resultados de los experimentos se muestran en el programa de control mediante un voltamperograma.

**Palabras clave:** Análisis instrumental, control, voltamperometría, generador de potencial, electrodos, celda electrolítica, adquisición de datos.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo:

A mis directores de tesis por guiarme con paciencia, corregirme y enseñarme de sus experiencias en la elaboración de la tesis.

Al Dr. Francisco Delgadillo H. (Oceanografía Química del IIO-UABC) por su ayuda y asesorías de Química Analítica y auxilio en las pruebas de laboratorio.

Al Ing. Feliciano Domínguez P. y M.I. Eliseo Estudillo por su valiosa ayuda.

A mis sinodales por sus valiosas observaciones e ideas en el mejoramiento de este trabajo.

A los maestros Humberto Cervantes de A., Luz Evelia López y José de Jesús Zamarrita T. por su apoyo durante la carrera.

A mis padres y hermanos por ayudarme a terminar este trabajo.

Al tata Cuaxtle por sus acertados consejos.

# CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	2
1.1	Aplicaciones de la Química Analítica.....	3
1.2	Clasificación de Métodos Analíticos.....	3
1.3	Antecedentes de la Voltamperometría.....	7
1.4	¿Qué es Voltamperometría?.....	8
1.5	Instrumentos necesarios que conforman un Voltamperómetro.....	9
1.6	Diagrama de Bloques del Sistema de Voltamperometría del Prototipo Desarrollado.....	11
2.	ANTECEDENTES.....	15
3.	PRINCIPIOS DE VOLTAMPEROMETRÍA.....	19
3.1	Base teórica.....	21
3.2	Limitación de difusión de la corriente faradaica.....	21
3.3	Perfil de concentración en la superficie de los electrodos durante la electrólisis.....	22
3.4	Los perfiles de concentración para A y P en la disolución.....	23
3.5	Corrientes voltamperométricas.....	25
4.	DESARROLLO DEL SISTEMA.....	29
4.1	Módulo de Control.....	29

4.1.1	Autómata implementado en el Módulo de Control.....	31
4.1.2	Descripción de actividades del Módulo de Control .....	33
4.1.3	Atención a interrupciones.....	35
4.1.4	Atención a interrupción suscitada por la llegada de un byte por el puerto serial	
	36	
4.1.5	Atención a interrupción por sobreflujo del Timer2.....	39
4.1.6	Base de tiempo .....	40
4.1.7	Modo de trabajo de Timer2.....	41
4.1.8	Programación del Timer2 para una interrupción cada un mS.....	43
<b>4.2</b>	<b>Módulo de Adquisición de Datos .....</b>	<b>45</b>
4.2.1	Descripción del MAX195 .....	46
4.2.2	Calibración .....	47
4.2.3	Interfaz Digital .....	48
4.2.4	Reloj Externo.....	50
4.2.5	Salida del resultado de conversión .....	51
4.2.6	Lectura de bits de datos en tiempo de conversión.....	52
4.2.7	Interfaz del Módulo de Adquisición de Datos con el Módulo de Control. ....	52
4.2.8	Diagrama de Actividades .....	53
<b>4.3</b>	<b>Módulo de Generador de Potencial .....</b>	<b>55</b>
4.3.1	Descripción de las conexiones .....	56
4.3.2	Descripción funcional del MAX531 .....	58
4.3.3	Amplificador de refuerzo .....	58

4.3.4	Voltaje de referencia interno .....	59
4.3.5	Voltaje de referencia externo .....	59
4.3.6	Frecuencia de reloj y rapidez de actualización digital .....	60
4.3.7	Interfaz Serial .....	61
4.3.8	Modos de trabajo .....	62
4.3.9	Configuración Unipolar.....	63
4.3.10	Configuración bipolar .....	65
4.3.11	Diagrama de Actividades.....	68
<b>4.4</b>	<b>Módulo de Programa de Control.....</b>	<b>69</b>
4.4.1	Interacción Módulo de Control y computadora personal.....	70
4.4.2	Herramientas utilizadas para el desarrollo del Programa de Control.....	71
4.4.3	Clase TVaComm .....	73
4.4.4	Clase TChart.....	73
4.4.5	Interfaz de usuario .....	74
4.4.6	Estructura del menú de opciones.....	75
4.4.7	Diagrama de actividades del Programa de Control codificado en Builder C++.	
	76	
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>78</b>
5.1	Módulo de Adquisición de Datos. ....	78
5.2	Módulo de Generador de Potencial .....	81
5.3	Módulo de Control .....	83

5.4 Programa de Control.....	86
6. CONCLUSIONES.....	93
ANEXOS .....	95
Anexo A: Protocolo de Interfaz Serializado ( SPI ).....	96
Anexo B: USART del microcontrolador.....	103
Anexo C: Características del microcontrolador PIC16F877.....	109
Anexo D: Diagrama de prototipo del medidor voltamperométrico desarrollado.....	111
BIBLIOGRAFÍA.....	113

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Celda electroquímica con un juego de tres electrodos. ....	9
Figura 2. Diagrama de bloques de Sistema de Voltamperometría. ....	12
Figura 3. (a) Señal de excitación para la determinación por redisolución de Cd <sup>2+</sup> y Cu <sup>2+</sup> . (b) Voltamperograma de redisolución. ....	20
Figura 4. Modelo de flujo en la superficie de un electrodo en una disolución agitada. ....	22
Figura 5. Perfiles de concentración en una interfase electrodo / disolución durante la electrolisis de una disolución agitada. ....	25
Figura 6. Diagrama de estados en el Módulo de Control ....	31
Figura 7. Diagrama de actividades del Módulo de Control ....	34
Figura 8. Subrutina de identificación de interrupciones. ....	36
Figura 9. Diagrama de actividades de atención a interrupción por llegada de un byte por puerto serie. ....	38
Figura 10. Diagramas de actividades de Atención interrupción de Timer2 ...	39
Figura 11. Ejemplo de técnica de muestro de corriente. ....	40
Figura 12. Diagramas de bloques de Timer2. ....	43
Figura 13. Configuración electrónica utilizada para el MAX195. ....	46
Figura 14. Diagrama funcional del MAX1195. ....	46
Figura 15. Inicio de Calibración. ....	47
Figura 16. Iniciando una conversión, al menos tres ciclos desde la conversión previa. ....	49
Figura 17. Conversión en inicio, menos de tres ciclos desde el fin de la conversión previa. ....	51

Figura 18. Formato de salida de datos, lectura de datos durante la conversión.....	52
Figura 19 Diagrama de señales para la lectura de los bits de datos, CPOL =0, CPHA=1.....	53
Figura 20. Diagrama de Actividades, programado en el Módulo de Control, para adquirir una medición de corriente.....	54
Figura 21. Generador de Potencial controlado por el Módulo de Control....	55
Figura 22. Descripción de líneas del convertidor analógico MAX531.....	56
Figura 23. Diagrama general del MAX531.....	58
Figura 24. Diagrama de tiempos.....	60
Figura 25. Conexión SPI.....	61
Figura 26. Los bits se leen en el flanco de subida, cambian en el flanco de bajada de SCLK.....	62
Figura 27. Circuito operacional del MAX531.....	63
Figura 28. Configuración unipolar, voltaje de salida de 0 a +2.048 Voltios. ....	63
Figura 29. Configuración unipolar con salida de voltaje de 0 a 4.096 Voltios. Ganancia de +2.....	64
Figura 30: Configuración bipolar del dispositivo MAX531.....	65
Figura 31. Diagrama de Actividades programado en el Módulo de Control para manejar el Módulo de Generación de Potencial.....	68
Figura 32. Diagrama de estados del Programa de Control.....	69
Figura 33. Comunicación Programa de Control y Módulo de Control.....	71
Figura 34. Diagrama de bloques de componentes principales del Módulo de Control.....	71
Figura 35 Ventana principal de interfaz de usuario.....	74
Figura 36. Diagrama de Actividades del Programa de Control.....	76
Figura 37. Alinealidad del Módulo de Adquisición de Datos. La línea azul representa las muestras tomadas por el Módulo de Adquisición de	

Datos y el color de rosa las que se tomaron con el multímetro Keithley. ....	80
Figura 38. Diferencias de las muestras tomadas por el Módulo de Adquisición de Datos y el Multímetro Keithley.....	80
Figura 39. Alinealidad del Módulo de Generador de Potencial. La línea de color de azul representa las mediciones hechas con el multímetro mientras que la de color de rosa la de generador ideal. ....	82
Figura 40. Diferencias de las mediciones del Módulo de Generador de Potencial en comparación con un Generador Ideal. ....	83
Figura 41. Cambio de estado en la línea cada milisegundo.....	84
Figura 42. (a) Duración de pulso, 500 ms.; (b) Longitud pulso 100 ms y (c) 50 ms. ....	85
Figura 43. Cambio en la línea de E/S cada segundo. ....	86
Figura 44. Ventana de configuración de puerto serie.....	87
Figura 45. Ventana de configuración de experimentos de onda cuadrada	88
Figura 46. Ventana principal del programa de control, resultados de laboratorio.....	90
Figura 47. Acercamiento del pico de la Figura 46.....	91
Figura 48. Lazo de dos dispositivos creado por el SPI. ....	97
Figura 49. Ejemplo de SPI en modo 1.1, Los datos solo cambian en el flanco de bajada de SCK y solo se leen en el flanco de subida del SCK. ....	100
Figura 50. Forma de onda de la señal de transmisión.....	105
Figura 51. Bloque de transmisión del USART. ....	106
Figura 52. Bloque de recepción del USART. ....	107

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Físicas y químicas utilizadas en los métodos instrumentales.....	6
Tabla 2. Configuración unipolar, salida de voltaje de 0 a $V_{REFIN}$ voltios, ganancia unitaria. ....	64
Tabla 3. Códigos en configuración unipolar, salida de voltaje de 0 a $2V_{REF}$ , ganancia de +2 .....	65
Tabla 4. Tabla de relación de entradas vs. Las salidas en configuración bipolar.....	66
Tabla 5. Polaridad de reloj. ....	100
Tabla 6. Relación de los modos de trabajo del SPI con la polaridad y fase de reloj. ....	101

# INTRODUCCIÓN

# 1. INTRODUCCIÓN

La química analítica, o el arte de reconocer diferentes sustancias y determinar sus componentes, ocupa un lugar destacado en las aplicaciones de la ciencia, ya que permite contestar las preguntas que surgen al emplear cualesquiera de los procesos químicos para fines técnicos o científicos. Por su gran importancia, la química analítica se cultiva desde los inicios de la historia de la química, y ha permitido gran parte del trabajo cuantitativo en todos los ámbitos de la ciencia [Wilhelm Ostwald, 1894] [1]. Desde entonces, la química analítica ha evolucionado, de ser considerada un arte se convirtió en una ciencia con aplicaciones prácticamente en todas las ciencias. Se transformó en la ciencia que se encarga de los métodos para la determinación de la composición química de la materia [1].

En química analítica interesa la identidad atómica o molecular de las especies o de los grupos que se hallan en una muestra, para este fin se utilizan los métodos cualitativos. Los métodos cuantitativos, por otra parte, informan sobre la cantidad numérica relativa que existe de uno o varios componentes.

## 1.1 Aplicaciones de la Química Analítica

Como ejemplo de las aplicaciones de la química analítica, a diario se determinan concentraciones de oxido y dióxido de carbono en millones de muestras de sangre para el diagnóstico; y el monóxido de carbono que se mide en los gases emitidos por los motores de los automóviles, permite medir la efectividad de los instrumentos empleados para el control de contaminación ambiental. Las mediciones cuantitativas del calcio iónico en el suero sanguíneo ayuda a diagnosticar anomalías en el funcionamiento de la paratiroides en los seres humanos. La determinación cuantitativa de nitrógeno en los alimentos sirve para establecer su contenido proteico, y por consiguiente, su valor nutricional, etc. Las mediciones analíticas cuantitativas también desempeñan un papel fundamental en muchas áreas de investigación en química, bioquímica, biología, geología, física y otras ciencias [ 2].

## 1.2 Clasificación de Métodos Analíticos

Los métodos analíticos se clasifican en clásicos e instrumentales. Los métodos clásicos se han utilizado desde los primeros años en los inicios de la química. Gran parte de los análisis se realizaban separando componentes de interés de una muestra por destilación, precipitación o extracción. Para la identificación de componentes, separados previamente, se trataban

con reactivos para originar productos que se podían identificar por su color, su punto de ebullición, su olor, punto de fusión, etc. [3]

En los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determinaba por medidas gravimétricas o volumétricas. En las gravimétricas, se determinaba la masa del analito o de algún compuesto creado a partir de ella, mientras que en las volumétricas, se determinaban el peso o el volumen de un reactivo patrón que reaccionase completamente con el analito.

El uso de los métodos clásicos de determinación y separación tiende a desaparecer con el tiempo y con el surgimiento de los métodos instrumentales.

En los primeros años del siglo XX, los químicos empezaron a utilizar fenómenos distintos de los utilizados en los métodos clásicos para resolver los problemas de análisis. Para el análisis cuantitativo de los analitos inorgánicos, orgánicos y bioquímicos se empezó la utilización de sus propiedades físicas como la conductividad, el potencial de electrodo, la absorción o emisión de la luz, la relación de masa / carga y la fluorescencia. En la separación de mezclas complejas, las técnicas cromatográficas y electroforéticas muy eficaces comenzaron a sustituir a la destilación, extracción y precipitación, como etapa previa a su determinación cualitativa y cuantitativa. Estos nuevos métodos de separación y determinación de especies se conocen como métodos instrumentales de análisis [3].

Aunque los fenómenos en los que se basan los métodos instrumentales se conocen desde hace más de dos siglos; su utilidad por gran parte de los químicos se retrasó por la escasa cosecha en el campo de la ciencia electrónica y la falta de instrumentación sencilla y confiable. El auge de los métodos de instrumentación de análisis ha ido de la mano al progreso de la industria electrónica y computacional.

Las propiedades químicas y físicas que se pueden utilizar en el análisis cualitativo y cuantitativo se enumeran en la Tabla 1[3]. La mayoría de las características requieren una fuente de energía para estimular una respuesta medible que procede del analito.

Propiedades	Métodos instrumentales
Emisión de la radiación	Espectroscopia de emisión( rayos X, UV, visible, de electrones, Auger ); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia( rayos X, UV y visible )
Absorción de la radiación	Espectrofotometría y fotometría( rayos X, UV, visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico
Dispersión de la radiación	Turbidimetría; nefelometría, espectroscopia Raman
Refracción de la radiación	Refractometria; interferometría
Difracción de la radiación	Métodos de difracción de rayos X y de electrones
Rotación de la radiación	Polarimetría; dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Culombimetría
Corriente eléctrica	Polarografía; amperometría, Voltamperometría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Masa	Gravimetría(microbalanza de cristal de cuarzo)
Razón masa a carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Gravimetría y volumetría térmica; calorimetría de barrido diferencia; análisis térmico diferencial; métodos de conductividad térmica.
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución isotópica.

**Tabla 1. Propiedades Físicas y químicas utilizadas en los métodos instrumentales.**

### 1.3 Antecedentes de la Voltamperometría

El medidor voltamperométrico es un equipo de instrumentación química para la cuantificación y detección de elementos o especies de una muestra (analito).

La voltamperometría engloba un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se desprende de la medición de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que estimulan la polarización de un electrodo indicador o de trabajo. Para obtener la polarización, el área de superficie de un electrodo de trabajo voltamperométrico oscila de unos pocos milímetros a unos pocos micrómetros cuadrados [4].

El campo de la voltamperometría se desarrolló a partir de la Polarografía, un tipo particular de voltamperometría que fue descubierto por el químico checo Jaroslav Heyrovky a principios de la década de 1920. La polarografía se diferencia de otros tipos importantes de voltamperometría en que el microelectrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio (DME).

La voltamperometría es muy utilizada por los químicos inorgánicos, los fisicoquímicos y los biólogos, con objetivos no analíticos que incluyen estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de absorción sobre superficies y mecanismos de

transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas.

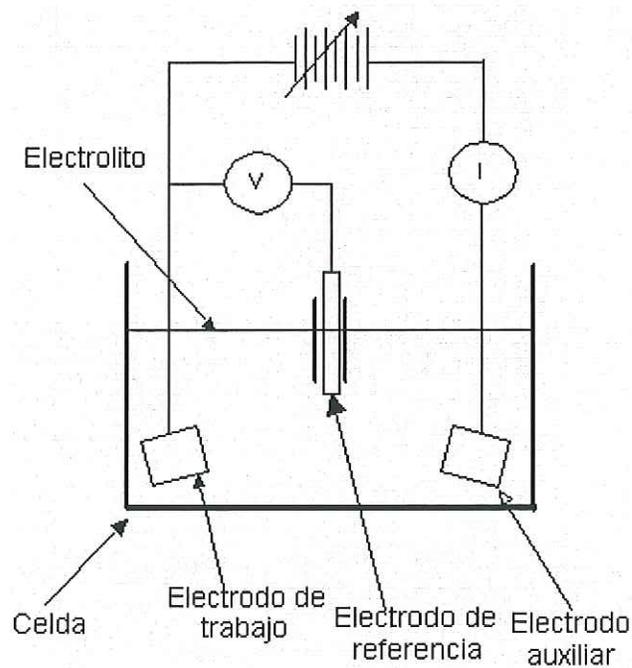
Hace años la voltamperometría era una herramienta importante para los químicos que la utilizaban para la determinación de iones inorgánicos y de algunas especies orgánicas en disoluciones acuosas. Sin embargo, a finales de los años cincuenta y principios de los sesenta, en muchas de estas aplicaciones analíticas fueron sustituidas por diversos métodos espectroscópicos, y la voltamperometría dejó de ser un método importante de análisis, excepto para algunas aplicaciones especiales, tales como la determinación del oxígeno molecular en las disoluciones.

A mediados de los sesenta, se desarrollaron diversas modificaciones importantes de las técnicas voltamperométricas clásicas que aumentaron significativamente la sensibilidad y la selectividad del método. Al mismo tiempo la introducción de los amplificadores operacionales de bajo costo, hizo posible el desarrollo comercial de instrumentos. El resultado ha sido el reciente resurgir del interés en la aplicación de los métodos voltamperométricos para la determinación de una multitud de especies, en particular de aquellas de interés farmacéutico, ambiental y biológico [3].

#### 1.4 ¿Qué es Voltamperometría?

La forma básica de voltamperometría, es la medición de corriente  $i$  en el electrodo reducción / oxidación en función del potencial de electrodo  $E$ . Durante el experimento, el electrodo es sumergido en una solución que

contiene especies electroactivas, especies con capacidad de experimentar una reacción del electrodo ( $E_0$ ). El electrodo de potencial se cambia de un valor  $E_1 < E_0$  a un valor  $E_2 > E_0$  o viceversa de manera que es predeterminado por el operador. De este modo, durante la medición, el equilibrio electroquímico cambia de la forma oxidada (reducida) del analito a una forma reducida (oxidada). La transferencia de carga que resulta a través de la interfaz electrodo / solución se observa como flujo de corriente, llamada *faradaica* [5].



**Figura 1. Celda electroquímica con un juego de tres electrodos.**

## 1.5 Instrumentos necesarios que conforman un Voltamperómetro

Las mediciones voltamperométricas se realizan en una celda electrolítica utilizando un juego de tres electrodos (Figura 1). El electrodo de reducción /oxidación donde ocurre el proceso se conoce como electrodo de trabajo o indicador; el potencial de este electrodo se mide con respecto al electrodo de referencia, que puede ser de Ag /AgCl o de calomel. Para igualar los potenciales del electrodo de trabajo y el de referencia, estos tienden al equilibrio forzando una corriente a través del electrodo de referencia. Debido que la corriente y el potencial de electrodo están relacionados funcionalmente, esta corriente es única.

Sin embargo, la corriente por medio del electrodo de referencia se debe mantener lo más pequeña posible. Por tal razón, un tercer electrodo, conocido como electrodo auxiliar se emplea para cerrar el circuito de corriente. Produciendo así, dos circuitos: Uno que abarca el electrodo de trabajo y el auxiliar, donde fluye corriente, y otro conformado por el electrodo de trabajo con el de referencia, entre los cuales se mide la diferencia de potencial.

Puesto que casi no circula corriente por medio del electrodo de referencia, su potencial se considera como una constante y los cambios de potencial medidos son únicamente debido a los cambios de potencial del electrodo de trabajo. El potencial del electrodo de trabajo se puede controlar ajustando el voltaje entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. Esto se realiza por un instrumento llamado *Potenciostato*, que básicamente consiste de una fuente de voltaje, un seguidor de voltaje de alta

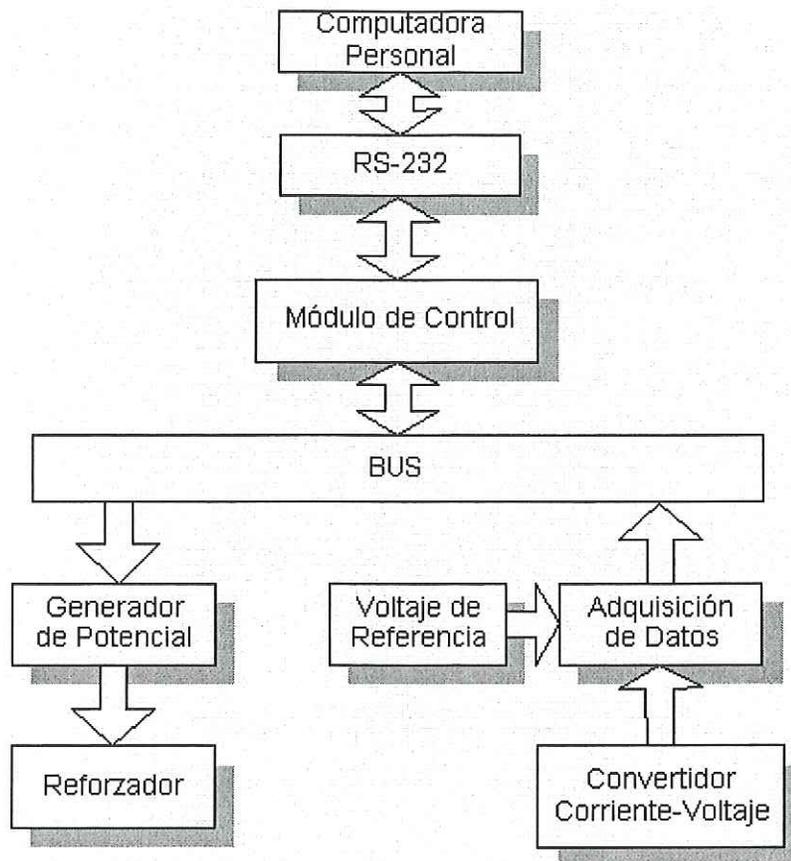
impedancia y con un generador de funciones, que puede estar integrado en el potenciostato, de manera que se puede predeterminar una relación potencial-tiempo.

Los potenciostatos modernos son controlados por una PC y ofrecen la posibilidad de programar diferentes formas de onda potencial-tiempo. La corriente medida se despliega en función del potencial de electrodo o del tiempo, usando una PC.

## 1.6 Diagrama de Bloques del Sistema de Voltamperometría del Prototipo Desarrollado

En resumen un sistema de Voltamperometría se integra de los siguientes instrumentos ( Figura 2 ):

**Computadora Personal:** La computadora personal se utiliza para la selección y programación de un método de voltamperometría, forma de onda, o de barrido y también para la graficación de los resultados de mediciones de corriente en función del potencial de electrodo.



**Figura 2. Diagrama de bloques de Sistema de Voltamperometría.**

**Módulo de Control:** El Módulo de Control se utiliza para la coordinación de los demás módulos del voltamperometría. Se encarga del manejo del Módulo de Adquisición de Datos y del Módulo de Generación de Potencial. Por medio de Módulo de Control se puede decir que la PC interactúa con los demás módulos. Este módulo es el que se encarga de generar el potencial y medir la intensidad de corriente a través de los módulos de Generación de Potencial y Adquisición de Datos respectivamente.

**Módulo de Adquisición de datos:** Se encarga de transformar la información del dominio analógico de tensión al dominio digital. La tensión que se convierte proviene del **Módulo Convertidor Corriente-Voltaje**. La

información resultante es enviada al Módulo de Control para su manipulación o proceso.

**Módulo Generador de Potencial:** Se utiliza para imponer o modificar el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Este módulo realiza el trabajo inverso a lo que hace el Módulo de Adquisición de Datos. En este caso se requiere implantar un potencial en el electrodo de trabajo. La transformación de información es desde el dominio digital al dominio analógico de tensión o voltios. La información de la magnitud de potencial se recibe del Módulo de Control. El Módulo de Generación de Potencial es necesario para provocar una respuesta del analito con intensidad de corriente.

**Reforzador / buffer:** Se utiliza para aumentar la potencia de la señal. Así virtualmente no se extrae corriente del Módulo de Generador de potencial, sino que a través de los componentes del circuito del reforzador y de la fuente de energía.

**Módulo Convertidor Corriente-Voltaje:** Este módulo se encarga de cambiar la intensidad de corriente a tensión. La corriente que transforma procede del electrodo de trabajo y el resultado de la transformación se envía al Módulo de Adquisición de Datos para su proceso.

# ANTECEDENTES

## 2. ANTECEDENTES

Para el laboratorio del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de Química Analítica, como cualquier otro relacionado con el área, el contar con instrumentos de análisis electrónicos es vital para la agilización de sus experimentos o estudios.

El Laboratorio de Química Analítica del IIO, actualmente cuenta con diferentes aparatos de instrumentación que fueron adquiridos de compañías comerciales y se enumeran a continuación:

- ❖ BAS 100B/W - Analizador Electroquímico.
- ❖ Sistema espectroscópico.

Los Instrumentos electrónicos de la lista anterior resuelven las necesidades del Laboratorio pero son muy costosos. Por lo cual se construye el siguiente Sistema de Voltamperometría como una alternativa a futuro, ya que al ser diseñado en el mismo Instituto reducirá de manera significativa los costos. Además, el mantenimiento de estos instrumentos representa un gasto extra el cual también es elevado. Con la construcción de este sistema, estos gastos adicionales ya no serán necesarios puesto que técnicos internos se encargaran de las fallas. El sistema disminuirá los gastos por concepto de adquisición y mantenimiento de equipo, ya que éste es de bajo costo.

Como segundo objetivo se pretende construir un sistema de tecnología propia, una aportación de la ingeniería mexicana desarrollado por alumnos y maestros del IIO y de la Facultad de Ingeniería de Ensenada de la UABC.

Esta es la primera fase para la culminación de un instrumento electrónico comparable o mejorado con los que ofrecen las compañías líderes en el mercado de instrumentación de química analítica.

En este trabajo se describe el desarrollo de un sistema de medición voltamperométrico que se lleva a cabo en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC. Se exponen los módulos básicos que conforman el sistema de instrumentación. Se ha estructurado de la siguiente manera, se comienza con una pequeña parte teórica en la que se basa la voltamperometría. Después se pasa a la parte del desarrollo del sistema, en la que se exponen los módulos que conforman el sistema, como lo son el Módulo de Control, Módulo de Adquisición de Datos, el Generador de Potencial y el Programa de Control. Posteriormente se presentan los resultados y las conclusiones del trabajo, estructurado también en módulos con la intención de visualizar los resultados en cada módulo en particular y de modo general con todo el sistema integrado. En la última parte se añaden algunos anexos compuestos por los protocolos de comunicación de puerto serie y el de interfaz serializado (SPI).

Principalmente, en el trabajo se hace énfasis en las siguientes partes del sistema:

- ❖ Programa de Control diseñado en un Lenguaje Visual.
- ❖ Módulo de Control, como se controla los módulos de Adquisición de Datos y el Generador de Potencial.
- ❖ Los protocolos de Comunicación utilizados
- ❖ Los dispositivos utilizados en cada uno de los módulos.
- ❖ La programación implementada para el Módulo de Control.
- ❖ Los principios de Voltamperometría
- ❖ Algoritmos para la implementación de los programas

En el capítulo de los Principios de Voltamperometría se proporciona una teoría básica en la que se sustenta la Voltamperometría. No es el objetivo de este trabajo el dar una explicación desde el punto de vista de la Química, más bien se centra en la parte de Instrumentación y Programación.

# PRINCIPIOS DE VOLTAMPEROMETRÍA

### 3. PRINCIPIOS DE VOLTAMPEROMETRÍA

En un experimento de Voltamperometría se sigue el procedimiento que se explica a continuación. Como paso preliminar se expulsa todo el oxígeno de la celda electroquímica, ésta, es burbujeada con  $N_2$ (nitrógeno) o He(Helio) para eliminar el oxígeno debido a que es sumamente reactivo y puede contribuir al aumento de corriente. Como primer paso se deposita el analito sobre un electrodo, normalmente desde una disolución agitada. Después de un tiempo medido con precisión, se para la electrolisis y la agitación, se deja reposar por un tiempo de alrededor de 30 s. En el segundo paso se determina el analito depositado por uno de los métodos voltamperométricos como la polarografía de muestreo de corriente, Polarografía de onda cuadrada, polarografía diferencial de impulsos, etc. En esta segunda fase de análisis, el analito depositado en el electrodo se redisuelve. En la Figura 3a se aprecia la forma de potencial aplicado. El análisis se completa con un método voltamperométrico de barrido lineal. En el inicio se aplica al electrodo de trabajo un potencial constante de  $-1$  V, el que provoca que los iones de cobre y cadmio se reduzcan y depositen como metales. El electrodo se mantiene a este potencial durante varios minutos hasta que se acumule en el electrodo una cantidad significativa de los dos metales. En ese momento se detiene la agitación durante unos 30 segundos manteniéndose el electrodo a  $-1$ V.

Enseguida el potencial de electrodo se disminuye linealmente hacia potenciales menos negativos mientras que se registra la magnitud de corriente de la celda en función del potencial. La Figura 3b muestra un voltamperograma resultante. A un potencial algo más negativo que  $-0.6$  V, comienza a oxidarse el cadmio, produciéndose un aumento brusco en la intensidad. Mientras se consume el depósito de cadmio, la cantidad alcanza un máximo y disminuye a su nivel original. Posteriormente se observa un segundo pico, cuando el potencial disminuye cerca de  $-0.1$  V, que corresponde a la oxidación del cobre. Las alturas de los dos picos son proporcionales a los pesos del metal depositado [6].

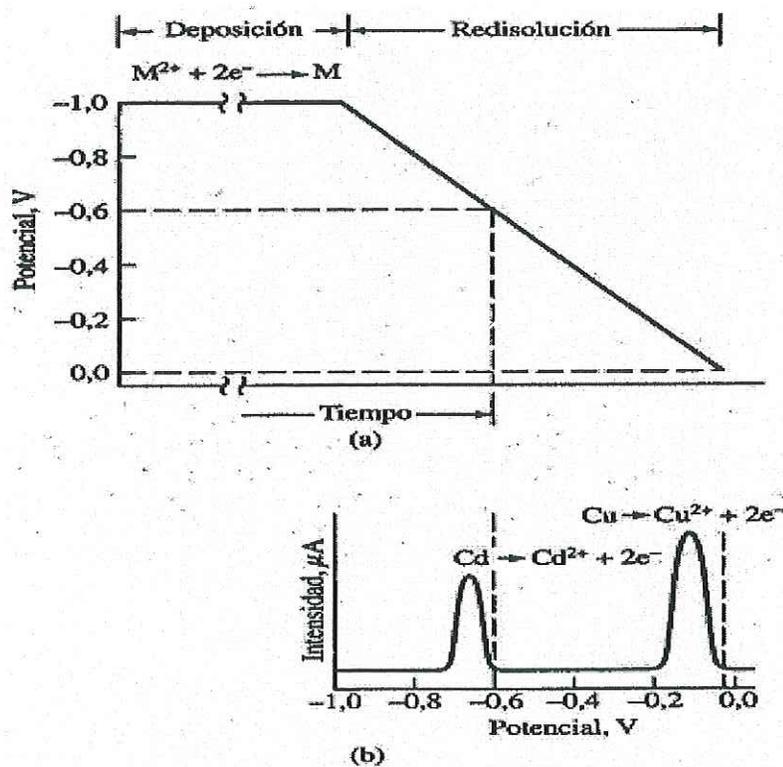


Figura 3. (a) Señal de excitación para la determinación por redisolución de  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . (b) Voltamperograma de redisolución.

### 3.1 Base teórica

La corriente de electrodo medido en voltamperometría es la suma de dos corrientes originadas debido a diferentes procesos. Junto a la corriente faradaica resulta una corriente de carga llevada por medio de la interfase electrodo / disolución sin que acompañe un proceso de oxidación / reducción.

La corriente faradaica es nuestro punto de interés ya que la cantidad de ésta es directamente proporcional a la concentración de masa de las especies del analito. Aunque la corriente faradaica es una medida directa de la velocidad de reacción del electrodo, ocurren otros efectos que deben considerarse.

### 3.2 Limitación de difusión de la corriente faradaica

La disminución de concentración del analito en la superficie del electrodo debido a la electrolisis debe ser equilibrada (balanceado) por difusión de las especies desde seno de solución. En la mayoría de las mediciones, el consumo de las especies activas es más rápido que el transporte de masa por difusión y se presenta el efecto de limitación de corriente faradaica por difusión.

### 3.3 Perfil de concentración en la superficie de los electrodos durante la electrólisis

Se consideran los perfiles de concentración en función de la distancia cuando la electrólisis se lleva a cabo en un microelectrodo sumergido en una disolución que está vigorosamente agitada. Como resultado de la agitación, se representa el flujo del líquido en la disolución con un electrodo plano por medio de un modelo (Figura 4).

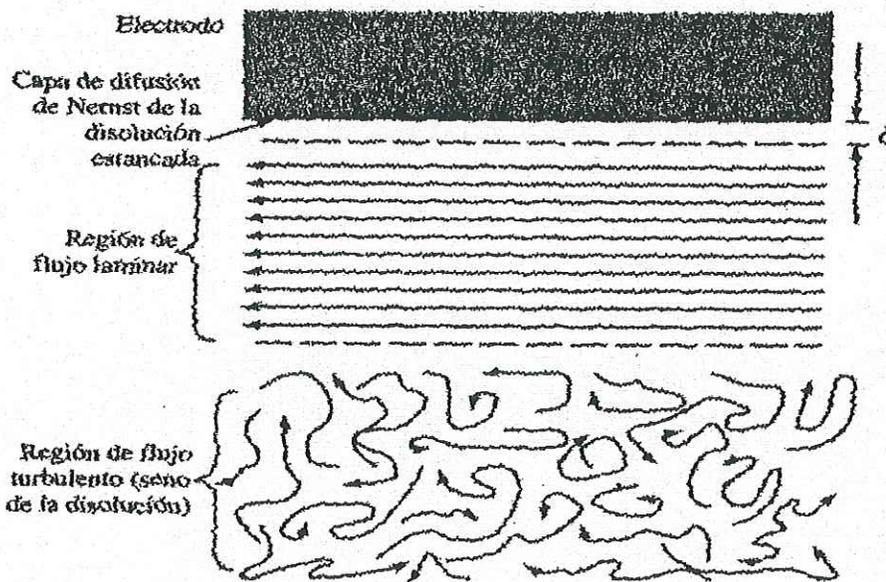


Figura 4. Modelo de flujo en la superficie de un electrodo en una disolución agitada.

Para visualizar el efecto de la agitación, en el modelo se representan tres tipos de flujo:

- ❖ *Flujo turbulento*: en el que el movimiento del líquido no tiene un modelo regular y tiene lugar en el seno de la disolución, lejos del electrodo.
- ❖ *Flujo laminar*: las capas del líquido se mueven unas respecto a otras en una dirección paralela a la superficie del electrodo.
- ❖ *Capa de difusión de Nernst*: A  $\delta$  cm. de la superficie del electrodo, la velocidad del flujo laminar se aproxima a cero como resultado de la fricción entre el líquido y el electrodo, resultando una capa delgada de disolución estancada / estacionada llamada capa de difusión de Nernst.

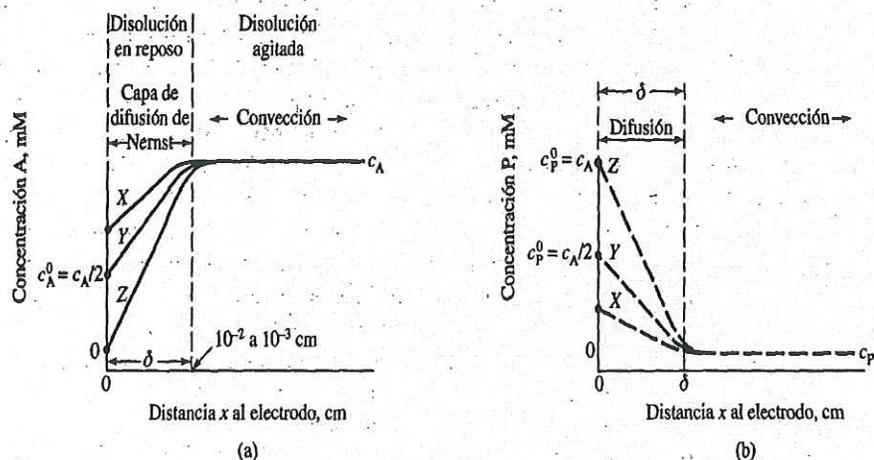
Es solo en la capa estancada de difusión de Nernst donde la concentración de reactante(A) y producto (P) difiere en función de la distancia a la superficie del electrodo. En otras palabras, en medio de las regiones de flujo laminar y turbulento, se mantiene la concentración del reactante(A) en su valor inicial y la concentración del producto (P) en un nivel de casi desaparición.

### 3.4 Los perfiles de concentración para A y P en la disolución

La disolución se parte en dos regiones. Una representa el seno de la disolución, está compuesta por la zona del flujo turbulento y laminar, donde la transferencia de masa sucede por convección mecánica provocada por

el agitador. La concentración de A en este sector es  $C_A$ , mientras que  $C_P$  es prácticamente cero. La segunda región es la capa de difusión de Nernst, que esta enseguida a la superficie del electrodo y posee un grosor de  $\delta$  cm. En la capa de difusión, la transferencia de masa ocurre sólo por difusión. En esta zona es como si la disolución no se agitara. No obstante, la difusión se encuentra confinada a una capa delgada de líquido; que no puede ensancharse hacia la disolución con el avance del tiempo como sucedería en una celda electrolítica sin agitación [7].

Como se ilustra en la Figura 5, mientras que la concentración de A disminuye en la capa de difusión, la concentración de P se incrementa. Y a potenciales más negativos prácticamente todos los iones de A que entran en la capa superficial se reducen instantáneamente a P. A potenciales mayores en valor absoluto la concentración de P en la capa superficial permanece constante en  $c_P^0 = c_A$  debido a la difusión de P hacia la región agitada.



**Figura 5. Perfiles de concentración en una interfase electrodo / disolución durante la electrolisis de una disolución agitada.**

### 3.5 Corrientes voltamperométricas

La intensidad de corriente en el transcurso de la electrolisis se determina por la velocidad de transporte de A del límite exterior de la capa de difusión hasta la superficie del electrodo. Debido a que el producto de la electrolisis P difunde desde la superficie hacia la disolución y finalmente es eliminado por convección, se requiere una corriente continua para mantener las concentraciones superficiales demandadas por la ecuación de Nernst. La convección, sin embargo, mantiene un suministro de A en el borde externo de la capa de difusión. De este modo se obtiene una intensidad de corriente constante que está determinado por el potencial aplicado. Esta intensidad de corriente es una medida cuantitativa de la rapidez con que A está siendo transportado a la superficie del electrodo y esta velocidad viene dada por  $t_{cA}/dx$  donde x es la distancia en cm. desde la superficie del electrodo. Para un electrodo plano, se ha demostrado científicamente que la intensidad de corriente viene dada por la expresión.

$$i = nFAD_A \frac{dC_A}{dx}$$

En donde **i** es la intensidad de corriente en Amperios.

**n** número de moles de electrones por mol de analito.

**F** es el Faraday

**A** es el área superficial de electrodo en cm<sup>2</sup>.

$D_A$  es el coeficiente de difusión de A en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Y  $c_A$  es la concentración de A en  $\text{mol cm}^{-3}$ .

Se puede ver que  $dc/dx$  es la pendiente de la parte inicial del perfil de concentración de la Figura 5 a, y las pendientes se acerca a  $(c_A - c_A^0)/\delta$ . En estos términos la ecuación se reduce a

(2)

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta} (c_A - c_A^0) = k_A (c_A - c_A^0)$$

Donde la constante  $k_A$  es igual a  $\frac{nFAD_A}{\delta}$

Esta ecuación revela que a medida que  $c_A^0$  se hace más pequeña debido a la aplicación de un potencial más negativo, la intensidad de corriente crece hasta que la concentración superficial se aproxima cero, partir de este instante la intensidad de corriente es constante e independiente del potencial aplicado. De modo que cuando  $c_A^0 \rightarrow 0$ , la intensidad de corriente llega a ser la corriente límite  $i_l$  y la ecuación anterior se reduce a

$$i_l = \left( \frac{nFAD_A}{\delta} \right) c_A = k_A c_A$$

Esta síntesis se sustenta en un modelo muy simplificado de la capa de difusión en el sentido que la interfase entre las capas móvil y estacionaria se visualiza como límite brusco en donde el transporte por convección cesa y empieza el transporte por difusión. Sin embargo, este modelo simplificado

proporciona un acercamiento justificable de la relación entre la intensidad de corriente y los cambios que afectan la intensidad [8].

# **DESARROLLO DEL SISTEMA**

## 4. DESARROLLO DEL SISTEMA

En este capítulo se describen los módulos que integran el medidor Voltamperométrico de prototipo. Se expone el Módulo de Control, Adquisición de Datos, Generador de Potencial y el Programa de Control. El Módulo de Control se construye utilizando un microcontrolador PIC16F877. Mientras que para el módulo de Adquisición de Datos y el Generador de Potencial se utilizan convertidores de analógico-digital y digital-analógico respectivamente. El Programa de Control se implementa en el lenguaje de programación Builder C++ versión 4.0. A continuación se explica y describe el funcionamiento de cada uno de estos módulos.

### 4.1 Módulo de Control

El Módulo de Control se encarga de manejar los módulos de Adquisición de Datos y el Generador de Potencial; y mantiene comunicación directa con el programa de interfaz de la Computadora Personal (PC) por medio del puerto serial. También manipula y transmite los datos para producir una forma de onda deseada a través de la salida del Generador de Potencial utilizando el protocolo SPI (Serial Protocol Interface). Además recibe los parámetros del tipo de experimento del Programa de Control para generar la forma de potencial con las especificaciones que estos indican. Por otra

parte recaba los datos de las mediciones de corriente que recibe del Módulo de Adquisición de Datos y a su vez los transfiere a la PC para su graficación o almacenamiento en archivo. Por último, calibra el dispositivo Convertidor Analógico-Digital que se utiliza para el Módulo de Adquisición de Datos, cuando inicia su funcionamiento.

El Módulo de Control consiste básicamente de un microcontrolador, el PIC16F877 de la compañía Microchip Corporation [Ver apéndice C, características del microcontrolador PIC16F877].

En esta sección se explica el papel que juega el Módulo de Control como parte del Sistema de Voltamperometría.

### 4.1.1 Autómata implementado en el Módulo de Control

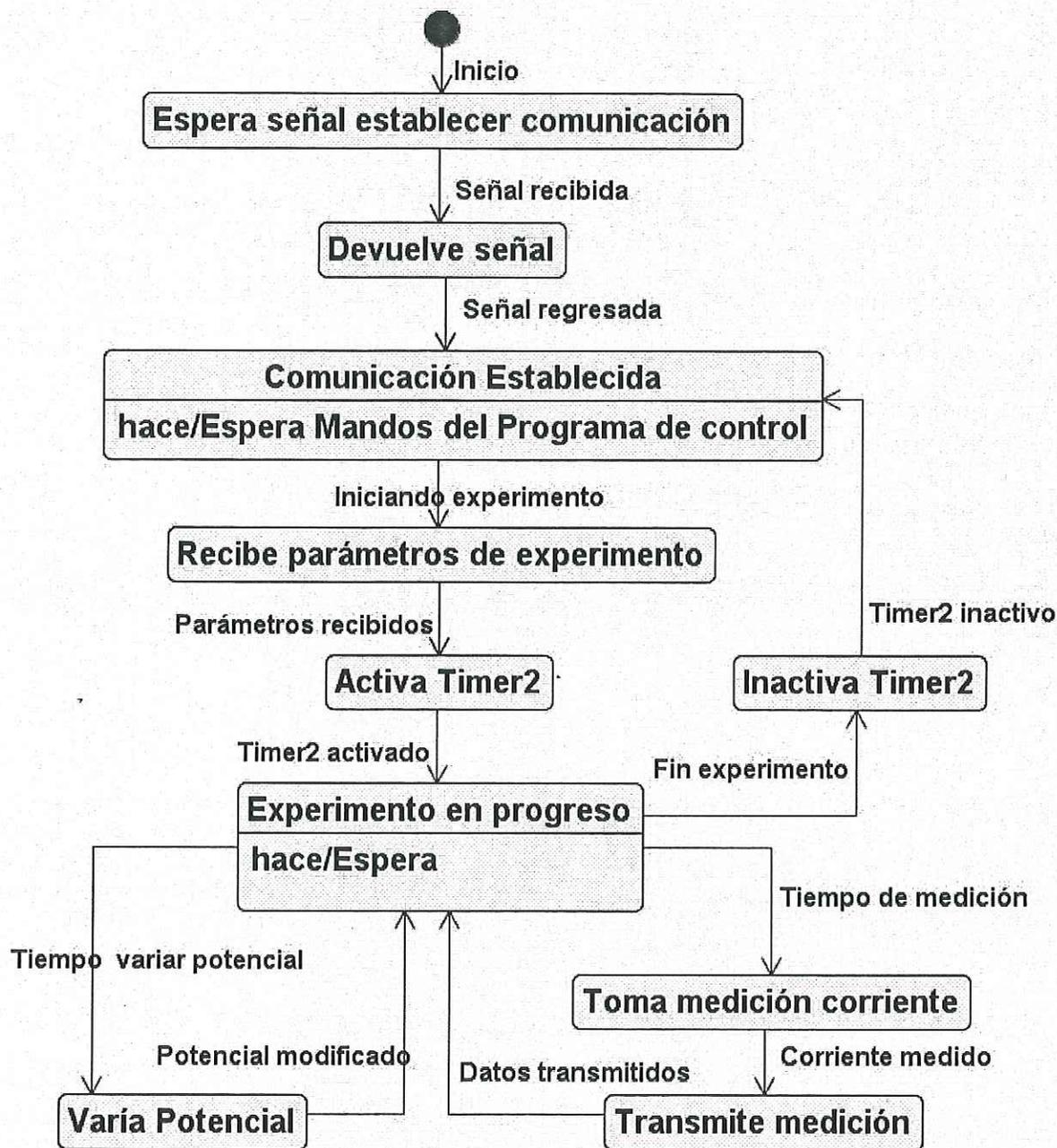


Figura 6. Diagrama de estados en el Módulo de Control

Desde el momento en que se activa el circuito del Módulo de Control, inicia la ejecución de las actividades del diagrama en la Figura 7. Enseguida continúa con un diagrama de estados mostrado en la Figura 6, en donde espera una señal por parte del Programa de Control para pasar al estado

de Conexión Establecida. Cuando la señal en espera llega, el Módulo de Control responde transmitiendo otra señal como indicación de que ha escuchado la señal que se le ha transmitido y está preparado para recibir mandos o comenzar la interacción.

Posteriormente, el autómata requiere que un experimento sea comenzado por el Programa de Control, de modo que cuando éste evento se suscita el Módulo de Control se prepara para recibir los parámetros de dicho experimento. Después de recibir los parámetros inmediatamente activa el Timer2 que es el que marca nuestra base de tiempo y pasa al estado de experimento en progreso.

Una vez que el Módulo de Control se encuentra en el Estado de Experimento en Progreso se pueden producir los siguientes tres eventos:

1. **Variación de Potencial:** Por medio de los parámetros recibidos y el conteo del tiempo se sabe el momento en que se debe incrementar o variar el potencial. Una vez variado el potencial, el control pasa de nuevo al estado de Experimento en progreso en donde puede ocurrir cualesquiera de los siguientes dos eventos.
2. **Muestro de Corriente:** Con los parámetros del experimento recibidos se sabe también el momento de obtener un muestreo de corriente, que inmediatamente después de adquirirla, se transmite al programa de control para su graficación.

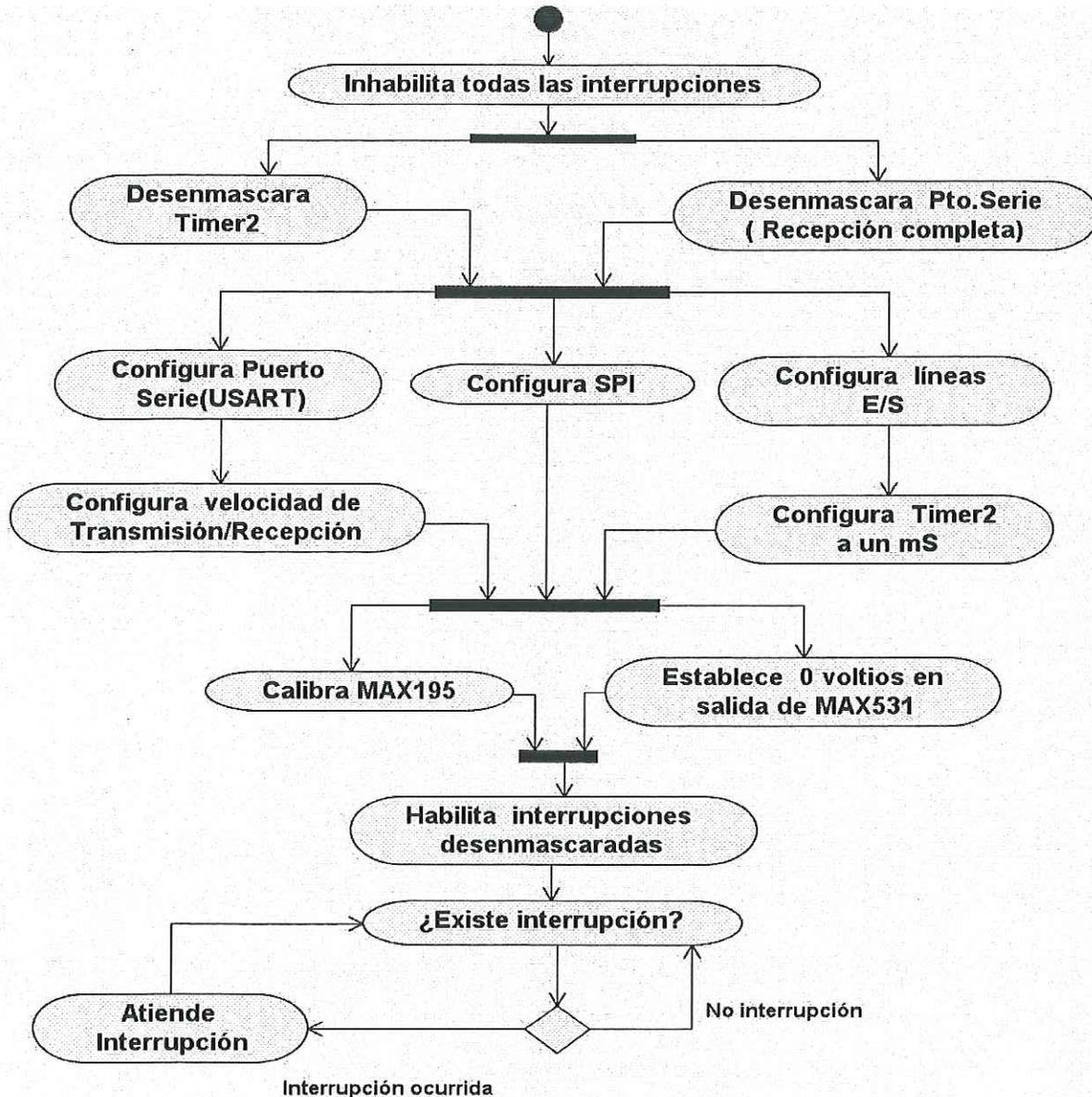
3. **Fin de Experimento:** El tercer evento es el de finalización. Con este evento el Timer2 es desactivado, el potencial se salida se pone a cero voltios y el programa se cambia al estado de Comunicación establecida para el siguiente experimento.

#### **4.1.2 Descripción de actividades del Módulo de Control**

Desde el instante en que se activa el circuito del Módulo de Control se realizan las actividades mostradas en el diagrama de la Figura 7. Primero desactiva las interrupciones para asegurar que no ocurrirá ninguna interrupción mientras se configura el puerto serie, el SPI y el Timer2, y se calibra del Módulo de Adquisición de Datos (MAX195). Como segunda actividad, desenmascara las interrupciones de recepción por puerto serie (USART) que permite una interrupción cada vez que llega un byte por el puerto serie del Programa de Control. Asimismo, desenmascara el Timer2 para que ocurra una interrupción cada vez que haya un sobreflujo.

Enseguida configura el puerto serie para la comunicación con el Programa de Control, configura los parámetros de recepción así como la velocidad que se realizaran las operaciones recepción / transmisión. Posteriormente configura el SPI para controlar los módulos de Generación de Potencial y el de Adquisición de Datos. La configuración del SPI en éstos dos módulos difiere debido a que trabajan en distintos modos del protocolo (ver apéndice de SPI).

Luego configura las líneas de E/S y el Timer2 para una interrupción cada un milisegundo cuando se encuentre activo.



**Figura 7. Diagrama de actividades del Módulo de Control**

Después de las configuraciones, calibra el dispositivo MAX195 del Módulo de Adquisición de Datos y establece la salida del Generador de potencial a cero voltios.

Por último, habilita las interrupciones desenmascaradas y el programa se encuentra listo para comunicarse con el Programa de Control mientras se mantiene en un lazo en espera de una interrupción.

### **4.1.3 Atención a interrupciones**

Cuando ocurre una interrupción en el Módulo de Control, como se muestra en la Figura 7 de Atención a Interrupción, el programa ejecuta las actividades en el diagrama de la Figura 8.

EL diagrama de la Figura 8 muestra como se identifica cual interrupción se ha producido. La interrupción puede deberse a la llegada de un byte por el puerto serie o a un sobreflujo en el Timer2. Para cada tipo de interrupción existe una subrutina distinta para su atención.

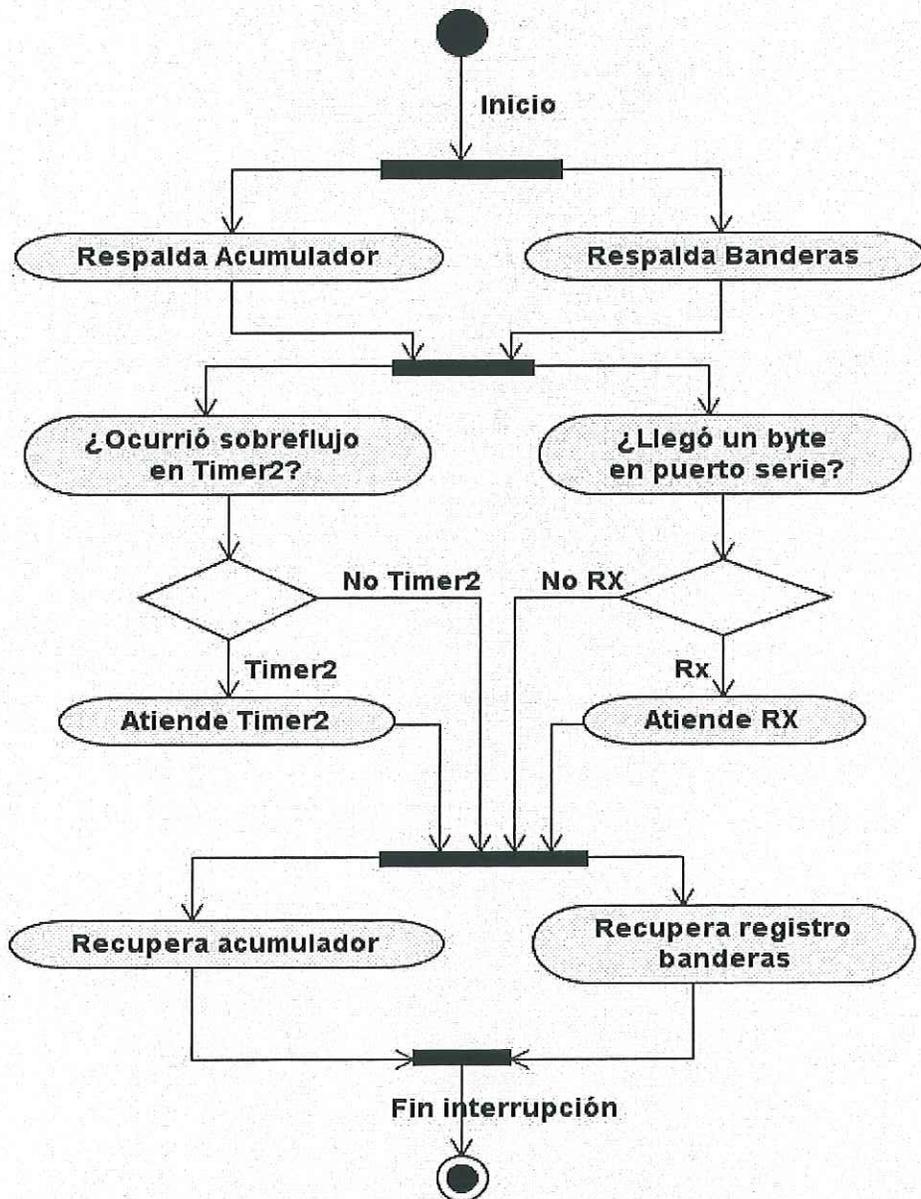


Figura 8. Subrutina de identificación de interrupciones.

#### 4.1.4 Atención a interrupción suscitada por la llegada de un byte por el puerto serial

Para atender las interrupciones originadas por el arribo de bytes por el puerto serie, se desarrollan las actividades del diagrama de la Figura 9. Dependiendo del nombre o número de estado actual del autómata se

ejecutan diferentes flujos de actividades como también se puede ver en la Figura 6.

Se utiliza una variable que representa el nombre o número de estado. La variable se llama "ESTADO" que en un inicio tiene el valor de Estado inicial.

Hay tres flujos que el programa puede seguir dependiendo del estado en que se encuentra el autómata (Figura 9) y se explican a continuación:

- ❖ **Estado de inicio:** Cuando el autómata se encuentra en el estado de inicio y llega un byte por el puerto serie, el programa verifica la señal y si es la de **Establecer Comunicación** se cambia a éste estado.

- ❖ **Comunicación Establecida:** Si el byte llega cuando la comunicación se encuentra establecida, la señal puede ser la de comenzar un experimento, si es así se cambia al estado de Experimento en Progreso, recibe el nombre y los parámetros del experimento. Se activa el Timer2 para la base de tiempo.

**Experimento en Progreso:** Cuando llega el byte por el puerto serie y un experimento se encuentra en progreso. La señal puede ser la de indicación de cancelar el experimento, cuando es así desactiva el Timer2 y regresa el autómata al estado de **Comunicación Establecida**.

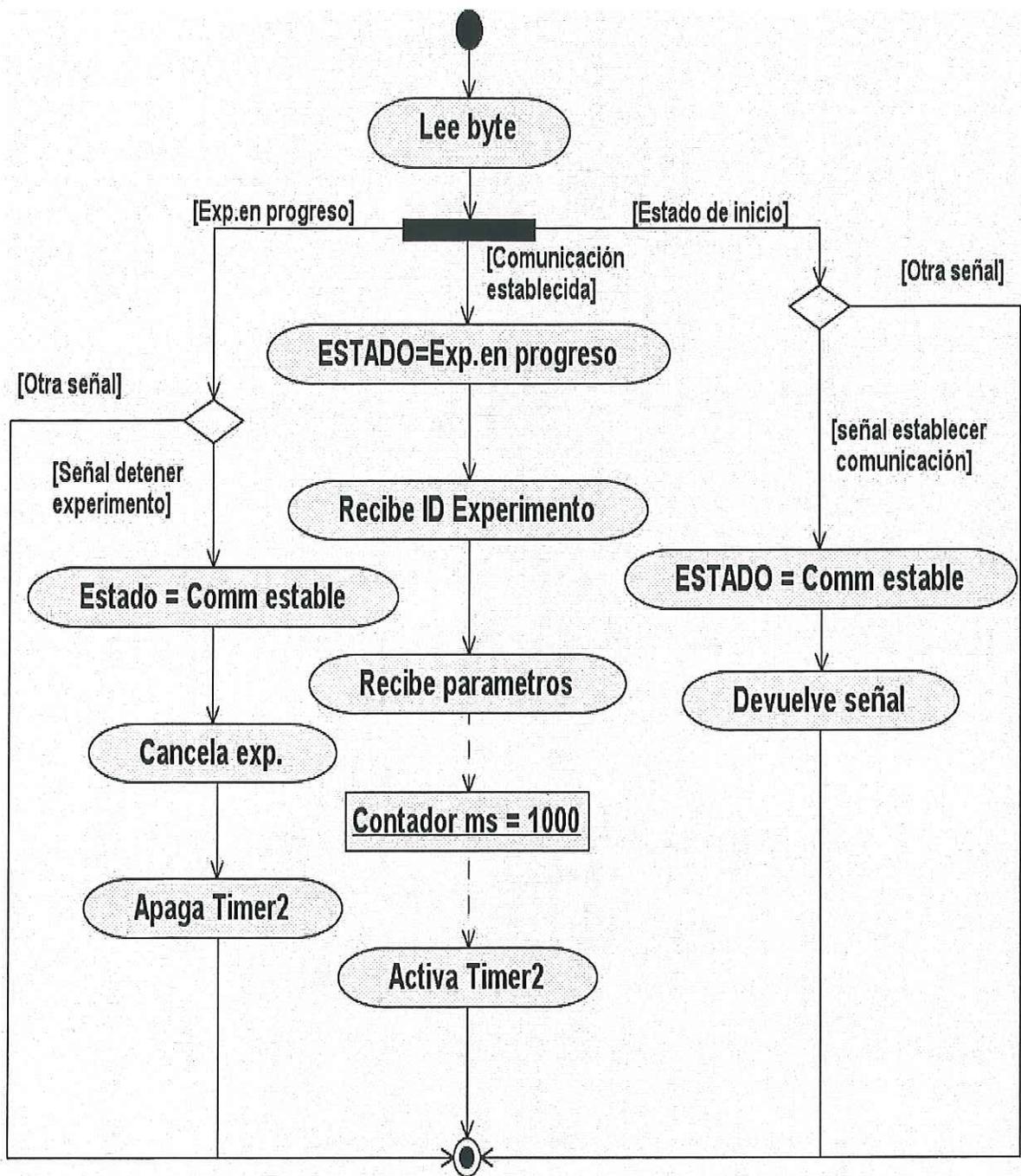


Figura 9. Diagrama de actividades de atención a interrupción por llegada de un byte por puerto serie.

#### 4.1.5 Atención a interrupción por sobreflujo del Timer2

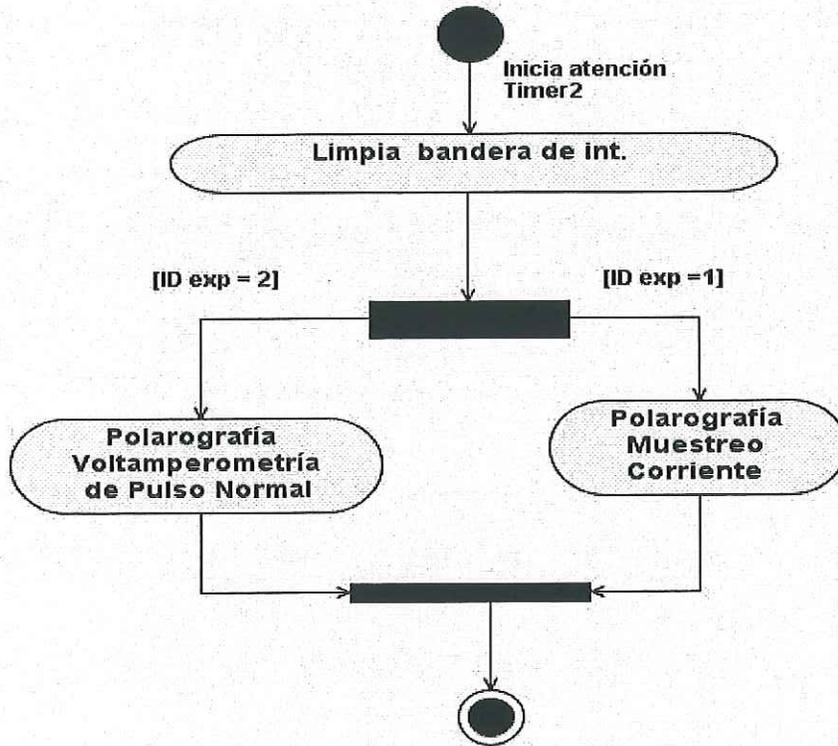


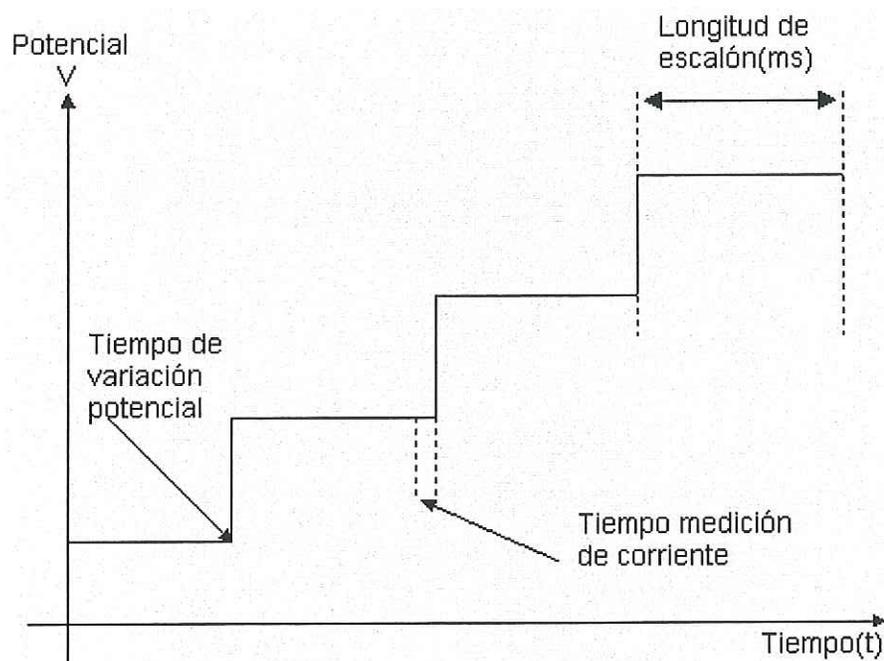
Figura 10. Diagramas de actividades de Atención interrupción de Timer2

La interrupción de Timer2 sucede sólo cuando se haya un experimento en progreso, como se muestra en los diagramas de la Figura 6 y Figura 9, debido a que ésta interrupción solamente se activa al inicio de un experimento y se apaga al final del mismo. Cuando esta interrupción sucede, se identifica el tipo de experimento que se encuentra en progreso con ayuda de la variable "ID exp" y dependiendo del valor de esta variable se ejecuta una subrutina en donde se verifica si es el momento de variar el potencial de electrodo o de adquirir una muestra de corriente como se muestra en la Figura 10, de acuerdo a la forma de potencial que se encuentra en proceso. Cada subrutina representa el inicio o la continuación del experimento, dado que una de ellas se ejecuta cada milisegundo

cuando es la que se encuentra en progreso hasta que el experimento finaliza o se cancela.

#### 4.1.6 Base de tiempo

Tanto el potencial que se aplica al electrodo como las mediciones de corriente se tienen que efectuar en tiempos muy precisos. Por ejemplo, en la técnica de Polarografía por Muestreo de Corriente (Figura 11), la duración de cada escalón se establece por unidades de tiempo medidos en milisegundos. Así mismo la lectura de corriente se efectúa en un tiempo preciso, medido en milisegundos, después de cada escalón. Haciendo así que nuestra unidad básica de tiempo sea el milisegundo.



**Figura 11. Ejemplo de técnica de muestro de corriente.**

En esta parte se explica como se establece la base de tiempo antes mencionada utilizando el microcontrolador. La base de tiempo es necesaria

para manejar los convertidores de D/A y A/D y con éstos, la aplicación del potencial en la muestra y la toma de las lecturas de corriente del electrodo.

El microcontrolador PIC16F877 tiene integrados dos módulos temporizadores, llamados *Timer1* y *Timer2*. Para la implementación de nuestra base de tiempo utilizamos el *Timer2*.

Como mencionamos anteriormente, se requiere generar una interrupción cada un milisegundo. Con ayuda de esta interrupción el Módulo de Control determina si es el momento de variar el potencial que se aplica al electrodo o si es el tiempo de hacer una medición de corriente. El *Timer2* esta programado para que genere una interrupción en este tiempo requerido.

En la rutina de atención a la interrupción del *Timer2*, se hace enlace a los segmentos de programación para variar el potencial en aplicación o para la toma de medición de la corriente en el electrodo.

#### **4.1.7 Modo de trabajo de Timer2**

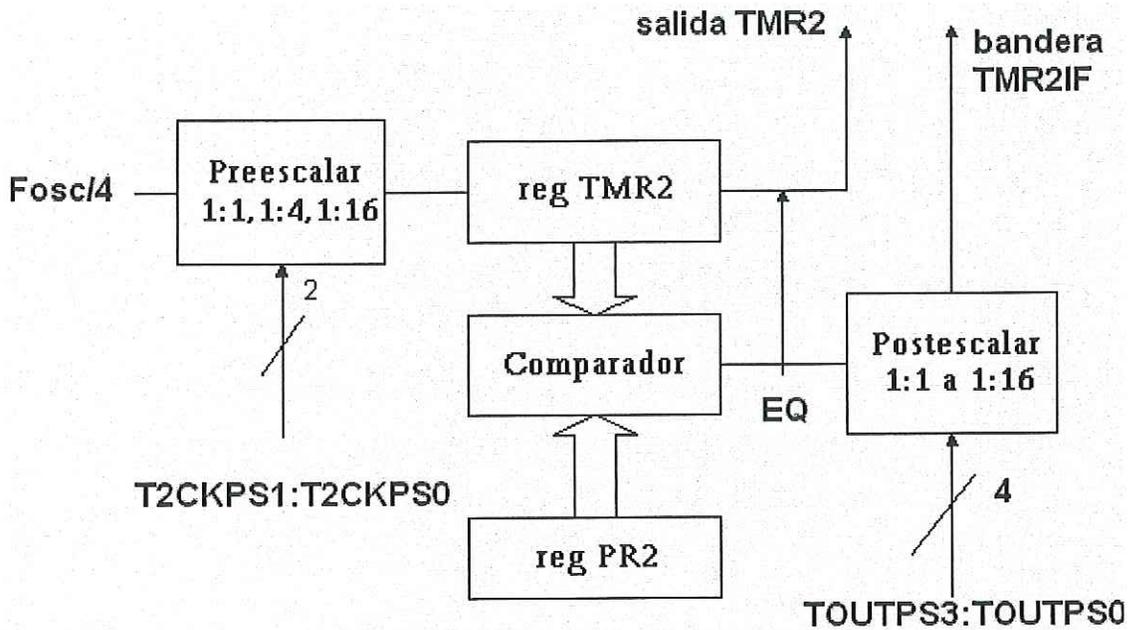
EL ***Timer2*** es un temporizador de 8 bits que cuenta con un preescalador y un postescalador. Además cuenta con un registro de periodo (PR2), registro del *Timer2* (TMR2) y el registro de control T2CON. Trabaja con una frecuencia de entrada que toma del oscilador del microcontrolador dividido por cuatro.

En el registro de periodo (PR2) se indica el número de ciclos que deben transcurrir para se dispare la interrupción, mientras que en el TMR2 se realiza

el conteo de los ciclos transcurridos, un incremento por cada ciclo por defecto. La interrupción ocurre cuando el TMR2 alcanza el valor de PR2 con ayuda de un comparador. No obstante, el número de ciclos por cada incremento de TMR2 es configurable por medio del preescalador que permite seleccionar desde 1, 4 y 16 ciclos para un incremento del TMR2, una manera de aumentar el tiempo con que ocurre la interrupción.

Otra manera de incrementar los lapsos de interrupción es mediante el postescalador. Este es configurable para indicar cuantas veces el valor de TMR2 debe alcanzar el de PR2 para que la interrupción ocurra. Permitiendo un intervalo de 1 a 16 veces.

El registro T2CON es el registro de control de Timer2. Este contiene un bit llamado TMR2ON para correr o parar el timer. Cuenta además con 2 bits para la configuración del preescalador (T2CKPS1 y T2CKPS0) y 4 para el postescalador (TOUTPS3: TPOUTPS0).



**Figura 12. Diagramas de bloques de Timer2.**

Inmediatamente después de activarse el Timer2, el registro TMR2 comienza a incrementarse hasta alcanzar el valor del registro de periodo. Cuando esto sucede el TMR2 se reinicia a 0x00 para el nuevo ciclo de incremento y se incrementa el conteo de postescalar, si se ha alcanzado del número programado en los bits TOUTPS3: TPOUTPS0, se genera la interrupción.

#### **4.1.8 Programación del Timer2 para una interrupción cada un mS.**

Finalmente para generar una interrupción de un milisegundo se utiliza el reloj del microcontrolador **Fosc** que tiene una frecuencia de 1.8432 MHz. Pero en la entrada del Timer2 se encuentra dividido por cuatro (Fosc/4) con lo que resulta una frecuencia de entrada de **460.80** kHz con periodo

T de 2.170138  $\mu\text{s}$ . Este tiempo multiplicado por el contenido de PR2 determina el tiempo en que debe ocurrir cada la interrupción.

Para conseguir la interrupción cada un milisegundo, escribimos en el registro PR2 el número 153 (0x99h). Este número multiplicado por T (2.170138  $\mu\text{s}$ ) equivale a 332.03125  $\mu\text{s}$ . Como último un post escalar de 1:3, programado en bits TOUTPS3:TOUTPS0, la interrupción ocurre cada 996.09375  $\mu\text{s} \approx 1 \text{ ms}$ .

## 4.2 Módulo de Adquisición de Datos

El Módulo de Adquisición de Datos es el encargado de tomar las mediciones de corriente que se origina en el transductor (electrodo indicador). Utiliza un Convertidor Analógico Digital de 16 bits, el MAX195 de la compañía MAXIM y un voltaje de referencia externo de 2.5 voltios. Es controlado por el Módulo de Control que coordina los tiempos que se toman las muestras de corriente utilizando el protocolo SPI, mediante el cual se transmiten los resultados de las conversiones (Figura 13).

El convertidor analógico digital que se utiliza es de voltaje, por lo que es preciso transformar la corriente en voltios. Se hace que la corriente generada circule a través de una resistencia de valor conocido para su conversión a voltaje. El circuito convertidor de corriente a voltaje se rige por la ley de Ohm, con la que se deduce la corriente a partir de la magnitud del potencial medido en la resistencia por el Módulo de Adquisición de Datos.

En esta sección se explica como funciona el Módulo de Adquisición de datos, los dispositivos que lo conforman y como interactúan estos dispositivos con el Módulo de Control.

El Módulo de Adquisición de Datos utiliza un dispositivo convertidor analógico a digital para reflejar la señal analógica en su equivalente binario. Éste convertidor es el MAX195[9]. La configuración utilizada en el sistema se muestra en la Figura 13.

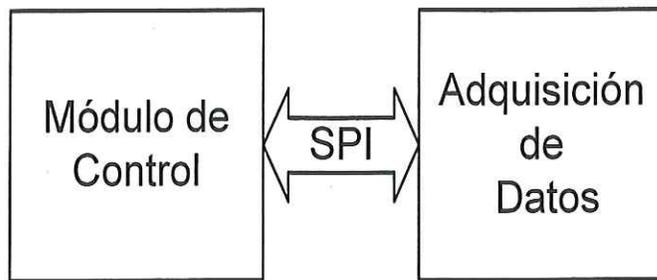


Figura 13. Configuración electrónica utilizada para el MAX195.

#### 4.2.1 Descripción del MAX195

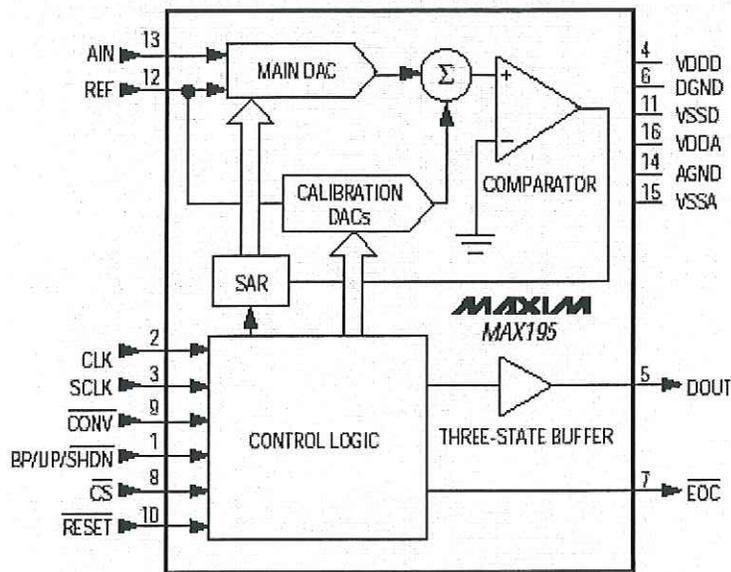


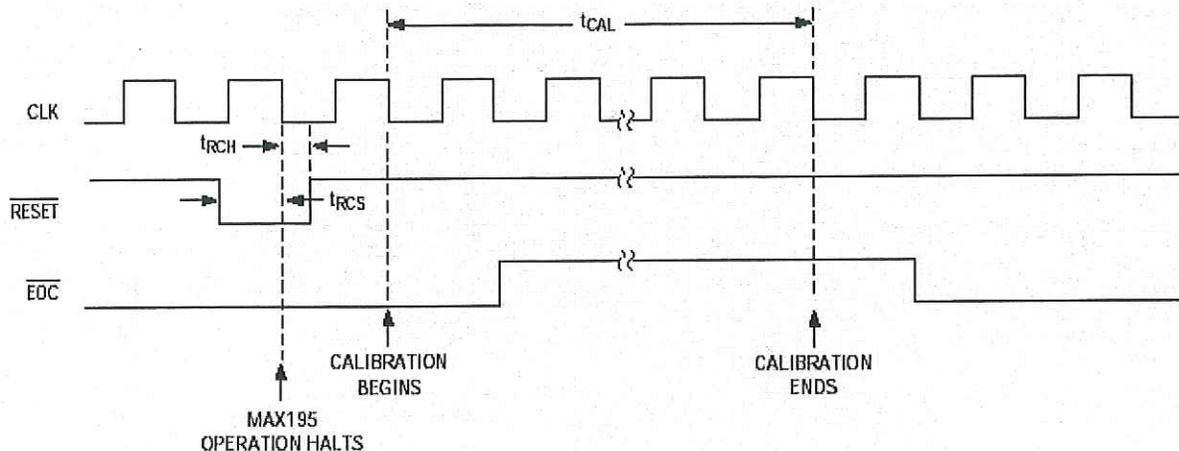
Figura 14. Diagrama funcional del MAX195.

El MAX195 utiliza un registro de aproximaciones sucesivas (SAR) para transformar las entradas analógicas a códigos digitales de 16 bits y entrega los resultados al Módulo de Control en forma serial. El resultado de la conversión se puede obtener, ya sea parcialmente conforme se lleva a cabo la conversión, o al final de ésta. En el primer caso se utiliza la línea CLK mientras que en el segundo caso se requieren las líneas CLK y SCLK.

Este microchip es un convertidor analógico-digital de arreglo de capacitores C-2C, que proporciona una entrada inherente de Muestra /

retención (track/hold), una interfaz serial, un comparador de muestreo usado por el SAR, diez calibraciones de DAC y un control lógico para la calibración y conversión.

#### 4.2.2 Calibración



**Figura 15. Inicio de Calibración.**

Los ajustes de fábrica no son suficientes para un desempeño de 16 bits o para compensar los cambios debido a variaciones de temperatura, fuentes de voltaje y otros parámetros. Por consiguiente el MAX195 incluye una calibración por cada capacitor en el arreglo del byte más significativo (MSB). Estas calibraciones están capacitivamente acopladas a la salida del DAC principal y de la compensación principal de acuerdo a sus valores de entrada digital.

Durante la calibración, se determinan y almacenan los códigos digitales correctos para compensar los errores en cada capacitor del MSB. Una vez concluida la etapa de calibración el código almacenado es puesto en la calibración apropiada del DAC siempre que el bit correspondiente en el

DAC principal está en alto, compensado así los errores asociados a ese capacitor.

El convertidor A/D se calibra automáticamente al encenderse. Para reducir los efectos de ruido, cada calibración se efectúa muchas veces y los resultados son promediados. La calibración requiere alrededor de 14,000 ciclos de reloj. Además de la calibración en tiempo de encendido, se puede iniciar el proceso de calibración al aplicarle la señal de reinicio (reset), como se aprecia en el diagrama de la Figura 15.

### 4.2.3 Interfaz Digital

La interfaz digital utiliza las líneas: BP/UP/ $\overline{\text{SHDN}}$ , CLK, SCLK,  $\overline{\text{EOC}}$ ,  $\overline{\text{CS}}$ ,  $\overline{\text{CONV}}$  y  $\overline{\text{RESET}}$ . A continuación se explica la función de cada una de estas líneas.

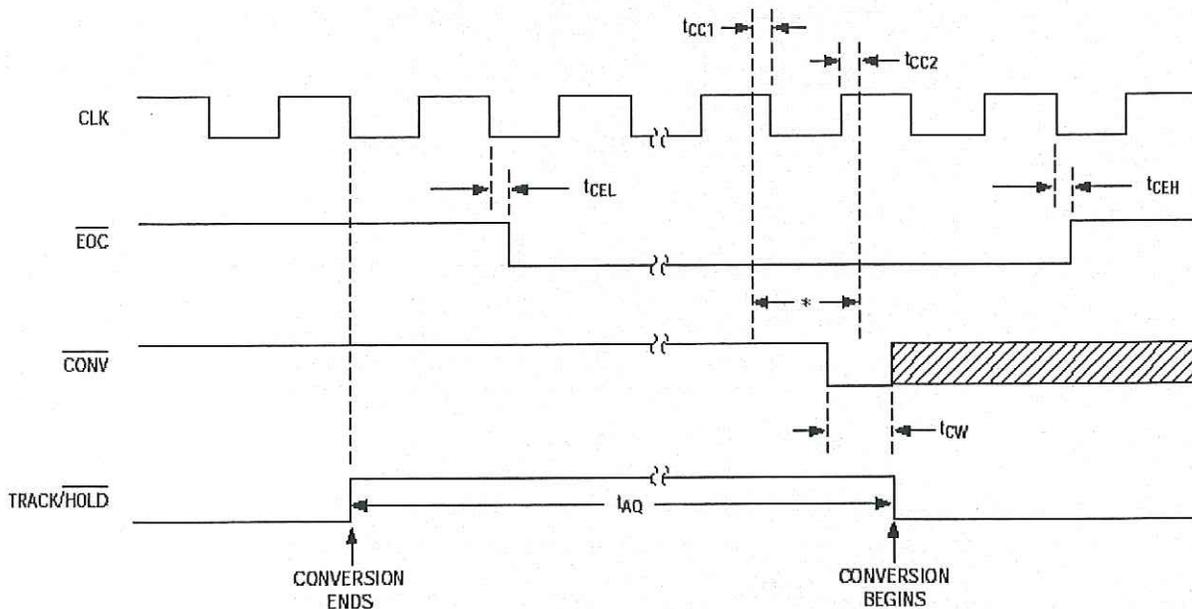
**BP/UP/ $\overline{\text{SHDN}}$ :** Esta línea sirve para indicar al DAC que la señal de entrada es bipolar o unipolar. Cuando se deja si conectar, el convertidor se configura en modo bipolar ( $\text{AIN} = -\text{VREF}$  a  $\text{VREF}$ ) mientras que cuando se conecta a 5 voltios trabaja de manera unipolar ( $\text{AIN} = 0 \text{ V}$  a  $\text{VREF}$ ). Como tercer modo, cuando se conecta a tierra, el convertidor se establece en bajo consumo ( $10 \mu\text{A}$ ).

**RESET:** Un cero lógico, en esta línea, detiene la operación del MAX195.

Un flanco de subida reiniciará el funcionamiento del convertidor empezando nuevamente con el proceso de calibración.

**CONV:** Para iniciar una conversión se genera un pulso bajo en esta línea. Seguidamente inicia el proceso de conversión, los pulsos adicionales de iniciar conversión se ignoran, en caso de haberlos.

El MAX195 automáticamente toma 4 periodos de CLK para el muestreo / retención de la señal. Si cuando se produce el pulso bajo en  $\overline{\text{CONV}}$  han pasado menos de cuatro ciclos desde el fin de la conversión anterior, la conversión inicia en el cuarto flanco de bajada después de fin de la última conversión y  $\overline{\text{EOC}}$  se pone en alto en los siguientes flancos de bajada de CLK (Figura 16).



\* THE FALLING EDGE OF  $\overline{\text{CONV}}$  MUST OCCUR IN THIS REGION

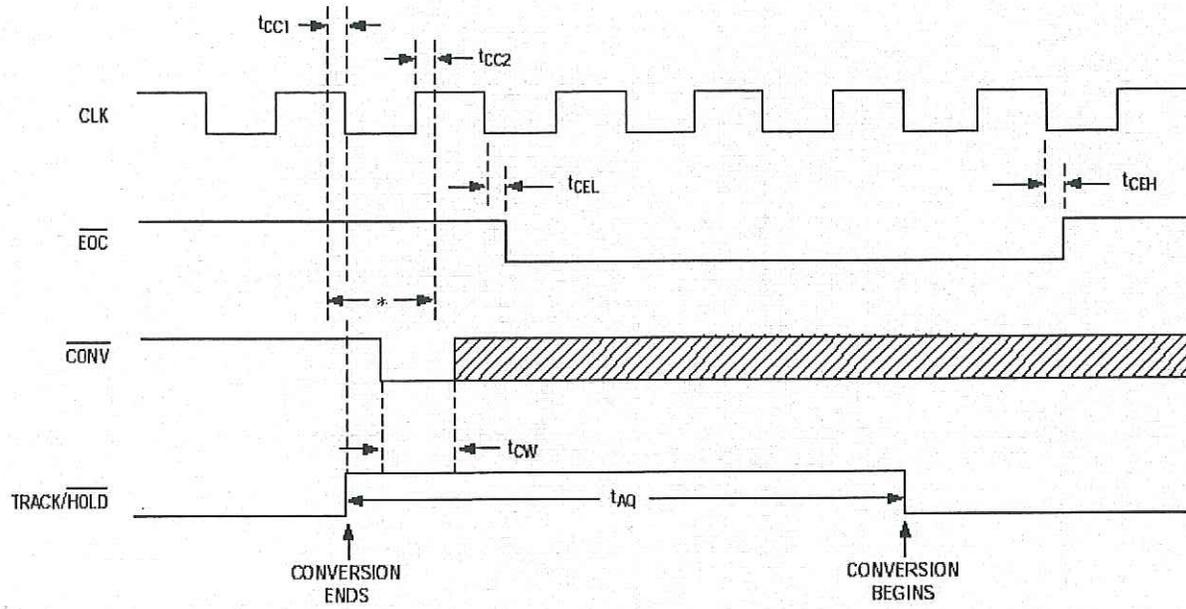
**Figura 16. Iniciando una conversión, al menos tres ciclos desde la conversión previa.**

#### 4.2.4 Reloj Externo

El reloj de conversión, por especificaciones del fabricante, debe encontrarse entre el 25% y 75% de la frecuencia máxima permitida (1.7 MHz) para este dispositivo (MAX195). Para las frecuencias bajas se debe tener cuidado de que los tiempos mínimos en alto y bajo sobrepasen los 150 ns.

La frecuencia mínima admitida para una conversión confiable es de 125Hz para temperaturas de hasta +75°C o un 1 kHz para temperaturas de hasta 125° C; debido al arreglo de capacitores de muestreo. Además, no se debe mantener el reloj en alto más de 50 mS a temperaturas de 70°C o más 500  $\mu$ S a 125°C. Si esto sucediera deberá reinicializarse (reset) el dispositivo para que se inicie la recalibración ya que existe la posibilidad de que la información guardada en la memoria dinámica interna se haya perdido. En contraste, el reloj del MAX195 puede detenerse por tiempo indefinido cuando este se mantiene en bajo.

Si la frecuencia u otros aspectos en la forma de la señal, la compensación creada por acoplamiento entre CLK y las entradas analógicas (AIN y REF), cambian. La recalibración es recomendable ya que esta corrige la compensación y recupera la exactitud en DC.



\* THE FALLING EDGE OF  $\overline{\text{CONV}}$  MUST OCCUR IN THIS REGION

**Figura 17. Conversión en inicio, menos de tres ciclos desde el fin de la conversión previa.**

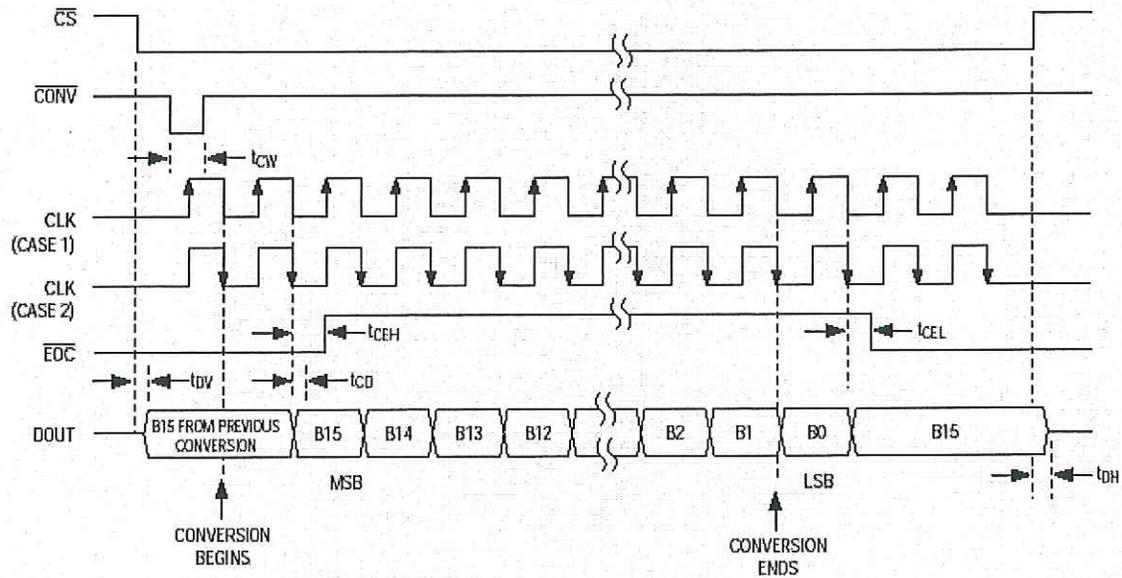
#### 4.2.5 Salida del resultado de conversión

El resultado de conversión se lee en la línea DOUT cuando  $\overline{\text{CS}}$  está en cero lógico. Hay dos maneras de leer estos bits:

- ❖ Leer los bits conforme se lleva a cabo la conversión (a la velocidad de CLK), con el  $\overline{\text{CS}}$  en cero lógico durante la conversión.
- ❖ Leer el resultado al final de la conversión, manteniendo  $\overline{\text{CS}}$  en cero lógico y el SCLK hasta 5MHz.

A continuación se explica como funciona el dispositivo cuando los bits se leen en tiempo de conversión.

#### 4.2.6 Lectura de bits de datos en tiempo de conversión



CASE 1: CLK IDLES LOW, DATA LATCHED ON RISING EDGE (CPOL - 0, CPHA - 0)  
CASE 2: CLK IDLES LOW, DATA LATCHED ON FALLING EDGE (CPOL - 0, CPHA - 1)  
NOTE: ARROWS ON CLK TRANSITIONS INDICATE LATCHING EDGE

**Figura 18. Formato de salida de datos, lectura de datos durante la conversión.**

Si se desea leer los bits conforme se están determinando,  $\overline{EOC}$  los enmarca (Figura 18). La conversión inicia en el primer flanco de bajada de reloj, después de que se da un pulso bajo en  $\overline{CONV}$  y se ha adquirido la señal de entrada. Los bits salen de DOUT en los subsecuentes flancos de CLK.

#### 4.2.7 Interfaz del Módulo de Adquisición de Datos con el Módulo de Control.

Para la comunicación con el Módulo de Control se utiliza el protocolo SPI (ver apéndice SPI). Para una conversión son necesarias tres generaciones de reloj (CLK) de 8 bits. Inicialmente se pone el  $\overline{CS}$  a cero lógico desde el Módulo de Control; como siguiente paso se genera un pulso bajo en la línea

$\overline{\text{CONV}}$  del convertidor para iniciar con la conversión, aunque en realidad, en nuestro caso, las líneas  $\overline{\text{CS}}$  y  $\overline{\text{CONV}}$  se manejan juntas con una sola línea de E/S del Módulo de Control. Después de situar estas líneas a cero lógico, el Módulo de Control comienza a capturar los bits provenientes de la línea salida DOUT del MAX195, siendo inválidos los primeros dos bits más significativos y los últimos 6 bits menos significativos. Por lo tanto, para capturar los 16 bits son necesarios tres bytes.

Posteriormente, el Módulo de Control se encarga de acomodar los 16 bits de datos en 2 bytes, por medio de operaciones de corrimiento de bits.

También como se puede observar en el diagrama de tiempos (Figura 19), se utiliza el modo de SPI: Polarización de reloj (Clock Polarity) de cero y los bits son capturados por el Módulo de Control en los flancos de bajada.

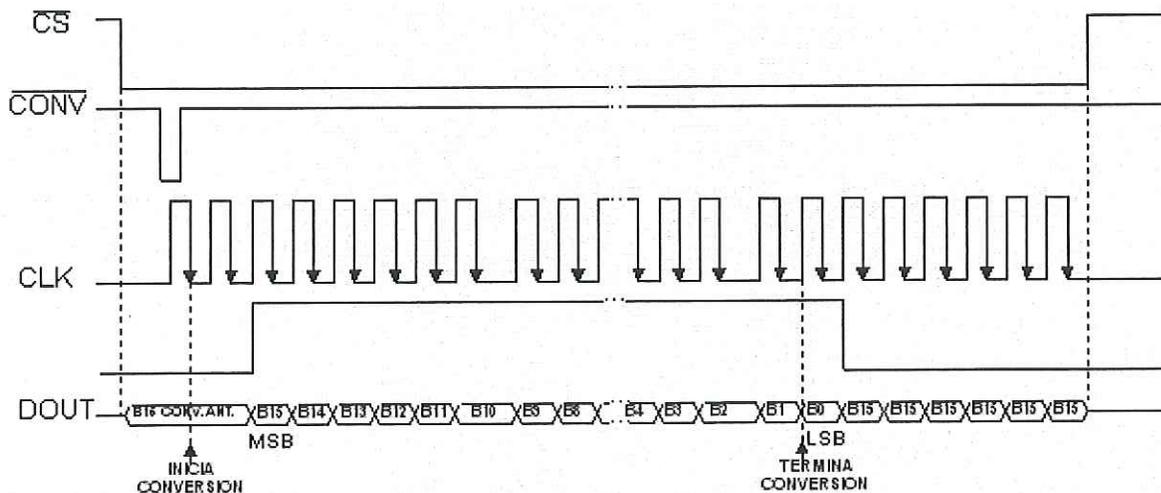


Figura 19 Diagrama de señales para la lectura de los bits de datos, CPOL =0, CPHA=1.

#### 4.2.8 Diagrama de Actividades

El diagrama de Actividades utilizado en el Módulo de Control para adquirir una muestra con el Módulo de Adquisición de Datos, se aprecia en la Figura 20.

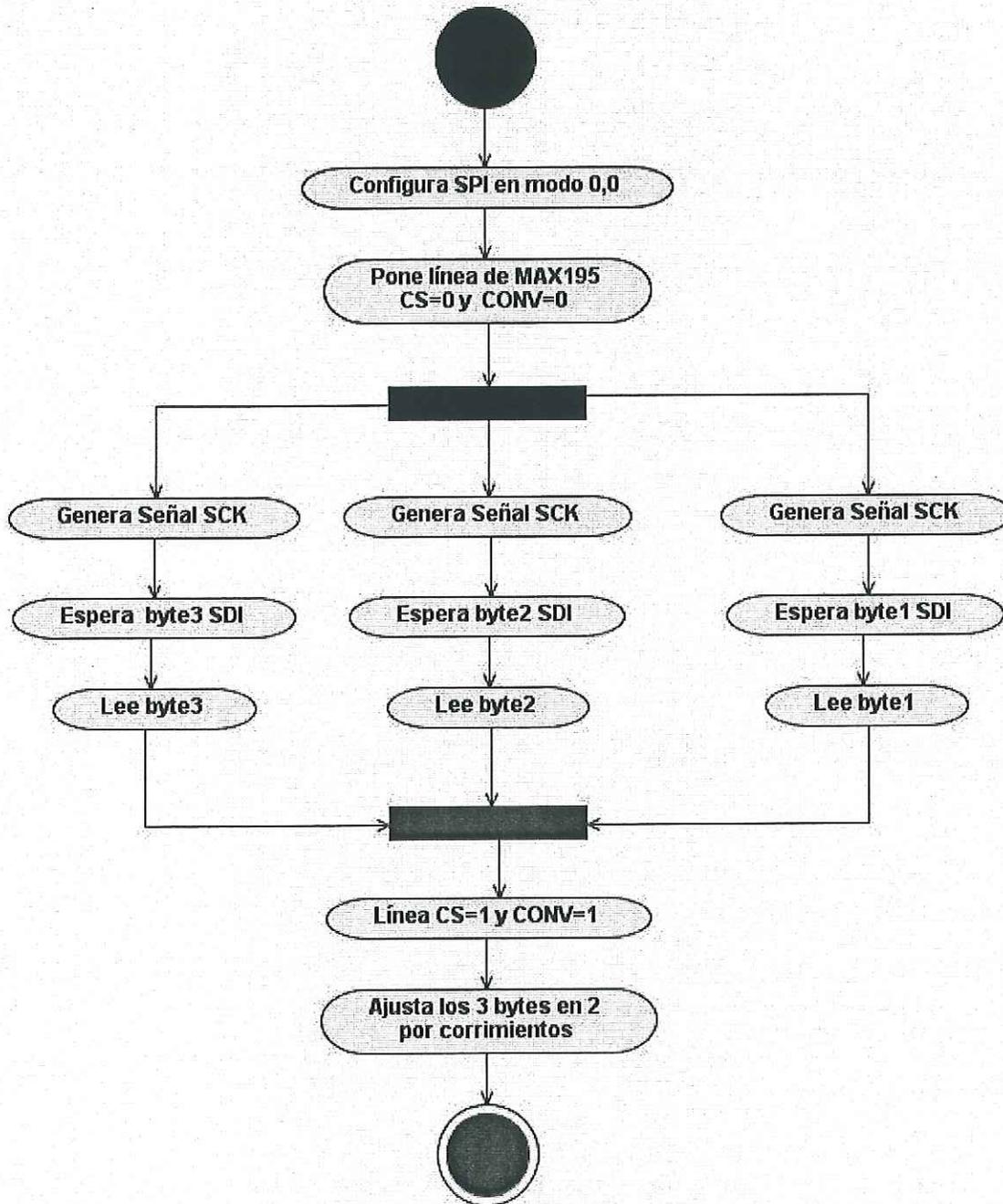
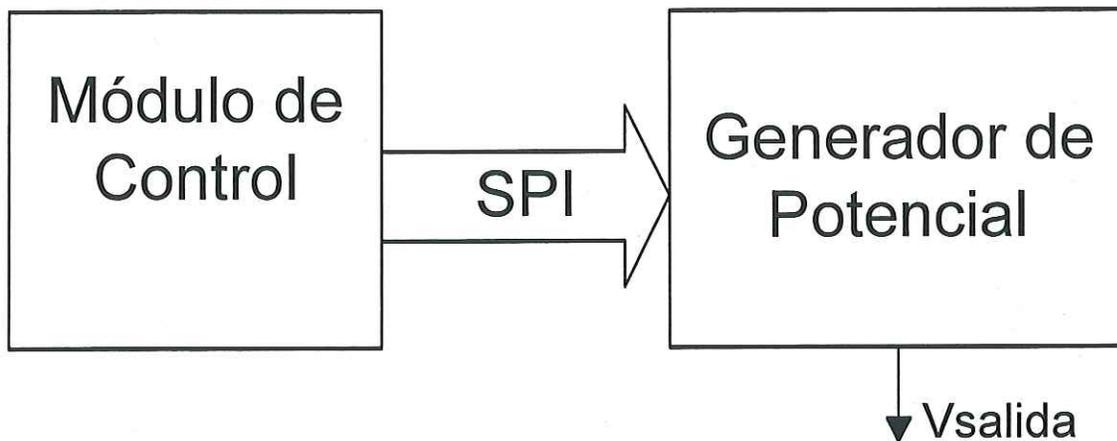


Figura 20. Diagrama de Actividades, programado en el Módulo de Control, para adquirir una medición de corriente.

### 4.3 Módulo de Generador de Potencial

En voltamperometría se utilizan varias técnicas de potencial o formas de onda que se aplican a la celda electroquímica. Entre las que se encuentran, Polarografía de Muestra de Corriente, Polarografía/Voltamperometría de Pulso Normal, Polarografía/Voltamperometría de Pulso Diferencial, etc. Para generar estas formas de onda se emplea un generador de potencial gobernado por el **Módulo de Control** (Figura 21) de tal forma que al variar el potencial en el tiempo se obtiene un generador de señales.



**Figura 21. Generador de Potencial controlado por el Módulo de Control.**

El generador de potencial consta básicamente de un dispositivo convertidor digital-analógico (DAC), el MAX531 de la compañía MAXIM [10]. Éste utiliza la técnica de la Red de Escalera R-2R y un Amplificador

Operacional para transformar números digitales de 12 bits a voltajes analógicos proporcionales ( Figura 22).

Las características de este convertidor son:

- ❖ Resolución de 12 bits seriales.
- ❖ Salida de voltaje reforzada
- ❖ Opera con una fuente simple de +5 Voltios o  $\pm 5$  Voltios.
- ❖ Cuenta con un voltaje de referencia interno de 2.048 V.
- ❖ Consume una corriente 260  $\mu\text{A}$ .
- ❖ Margen de error, Integral no lineal, de  $\pm \frac{1}{2}$  LSB(máximo)
- ❖ Diferencial no lineal  $\pm 1$  LSB
- ❖ Rango de salida de  $V_{SS} - V_{DD}$  voltios o  $0 - V_{DD}$  voltios.
- ❖ Tiempo de estabilización 25  $\mu\text{s}$

#### 4.3.1 Descripción de las conexiones

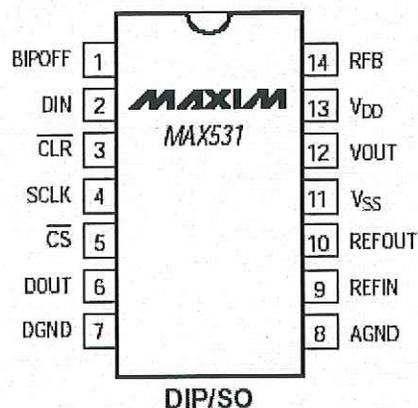


Figura 22. Descripción de líneas del convertidor analógico MAX531.

- ❖ **BIPOFF:** Compensación bipolar / resistencia de Ganancia

- ❖ **DIN**: Entrada serial de datos
- ❖  $\overline{\text{CLR}}$ : Limpia. Obliga la salida de voltaje a 0 voltios.
- ❖  $\overline{\text{CS}}$ : Selección de circuito.
- ❖ **DOUT**: Salida digital de datos
- ❖ **DGND**: Tierra digital
- ❖ **AGND**: Tierra analógica
- ❖ **REFIN**: Entrada de Referencia
- ❖ **REFOUT**: Salida de voltaje de referencia (2.048 voltios)
- ❖ **VSS**: Fuente de voltaje negativa.
- ❖ **VOUT**: Salida del DAC (Voltaje analógico)
- ❖ **VDD**: Fuente de voltaje positiva.
- ❖ **RFB**: Resistor de lazo.

### 4.3.2 Descripción funcional del MAX531

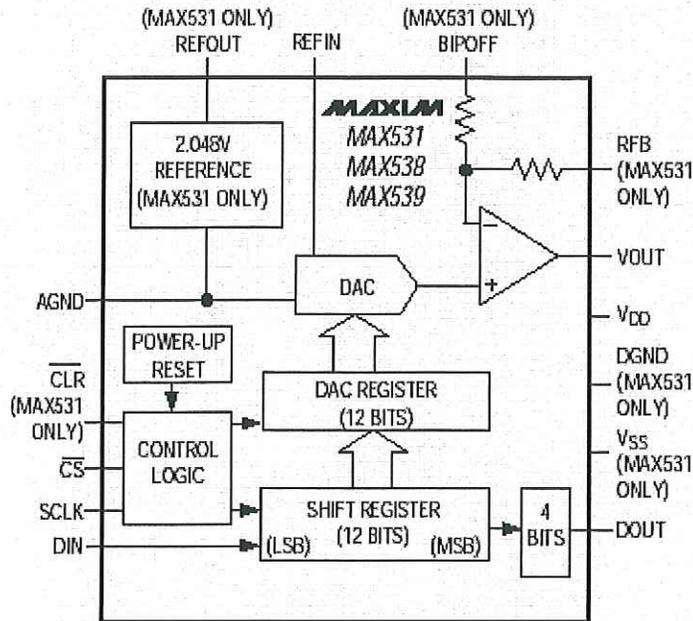


Figura 23. Diagrama general del MAX531.

El dispositivo cuenta con un circuito interno de reinicio (reset) que obliga al registro de DAC a tomar el valor 000hex con el convertidor en pleno funcionamiento. Incluye una línea llamada  $\overline{\text{CLR}}$  que igualmente obliga al registro de DAC a tomar el valor de 000hex cuando en esta línea se aplica un cero lógico. El  $\overline{\text{CLR}}$  es completamente independiente del  $\overline{\text{CS}}$ .

### 4.3.3 Amplificador de refuerzo

La salida de voltaje del DAC está reforzada con una ganancia unitaria estable en el Op-Amp. El voltaje de desbalance (offset) y el rechazo de modo común (CCMR) están adecuados para un desempeño mejor que 12 bits. El tiempo de estabilización es 25  $\mu\text{s}$  al 0.01% de valor final. Cuando el valor inicial del DAC es 000h el tiempo de estabilización se considera grande

porque con este código el Op-Amp está completamente desbalanceado. El voltaje de salida esta protegido de un corto circuito y maneja una carga máxima de  $2\text{ k}\Omega$  con más de  $100\text{pF}$  de capacitancia de carga.

#### **4.3.4 Voltaje de referencia interno**

El MAX531 incluye un voltaje de referencia interno de 2.048 voltios a la salida de la línea REFOUT. La etapa de salida funciona como fuente y sumidero de corriente para que el REFOUT pueda estabilizarse rápidamente al voltaje exacto en respuesta a los cambios de carga. Típicamente, puede proporcionar 5 mA y el sumidero de corriente es de  $100\text{ }\mu\text{A}$ .

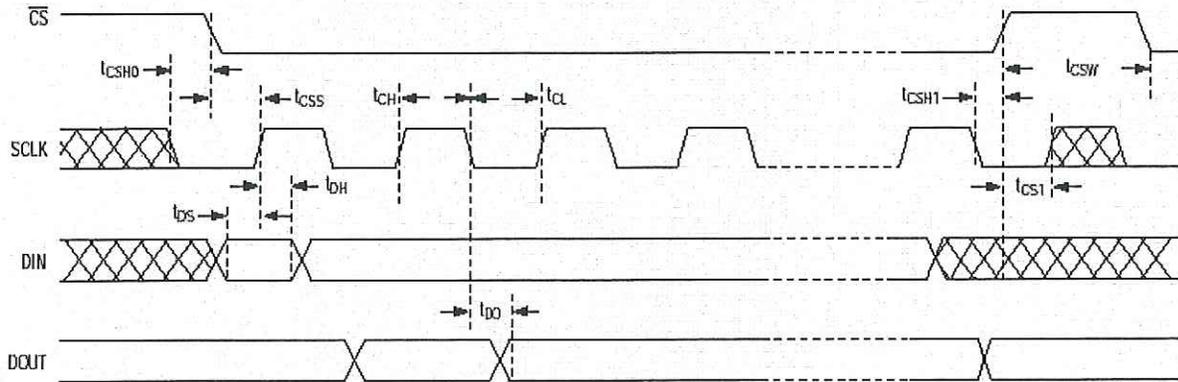
La línea REFOUT se une con la pata REFIN del circuito integrado para poner en contacto la referencia interna con la red de escalera R-2R. La red de escalera R-2R consume máximo  $50\text{ }\mu\text{A}$  de corriente de carga. Si se hace otra conexión a REFOUT, la carga no debe pasar los  $100\text{ }\mu\text{A}$  para evitar errores.

En nuestra aplicación se conecta un capacitor de  $33\text{ }\mu\text{F}$  de la línea REFOUT a tierra analógica (AGND) para el desempeño de bajo ruido. Si el ruido no afectara la aplicación se podría usar un capacitor de  $3.3\text{ }\mu\text{F}$  como mínimo.

#### **4.3.5 Voltaje de referencia externo**

Cuando se utiliza una fuente dual, la referencia externa de voltaje en uso deberá estar en el intervalo de  $(V_{SS} + 2V)$  hasta  $(V_{DD} - 2V)$ . Si la fuente es

simple la referencia deberá ser positiva y no exceder  $(V_{DD} - 2)$  Voltios. El voltaje de referencia determina la escala de salida del DAC. La resistencia de entrada del DAC depende del código y es mínimo ( $40\text{ k}\Omega$ ) con el código 555 hex y virtualmente infinito con el código 000 hex.



**Figura 24. Diagrama de tiempos.**

#### 4.3.6 Frecuencia de reloj y rapidez de actualización digital

La frecuencia máxima de reloj está dada por  $1/(t_{CH} + t_{CL})$ , donde los tiempos de  $t_{CH}$  y  $t_{CL}$  deberán ser como mínimos 35 ns, de acuerdo con las especificaciones del fabricante. De estos resulta una frecuencia máxima aproximada de 14 MHz.

Como la frecuencia de trabajo del DAC se deriva de la frecuencia de trabajo del Módulo de Control  $F_{OSC}/4$ , donde  $F_{OSC} = 1.8432\text{ MHz}$ . La frecuencia máxima de trabajo es 461 kHz.

La actualización digital de códigos está limitada por el  $\overline{CS}$ , que es  $16 \times (t_{CH} + t_{CL}) + t_{CSW}$ , donde  $t_{CSW}$  como mínimo debe ser 20 ns. Esto es igual a  $35\text{ }\mu\text{s}$  o 28.8125 kHz de velocidad de cambio digital.

### 4.3.7 Interfaz Serial

El MAX531 utiliza una interfaz serial de 3 líneas que es compatible con el protocolo SPI con el modo de trabajo de polaridad (Clock polarity) y fase (Clock phase) de reloj igual a CPOL = 0 y CPHA = 0 (Ver sección de Protocolo de Interfaz serializado).

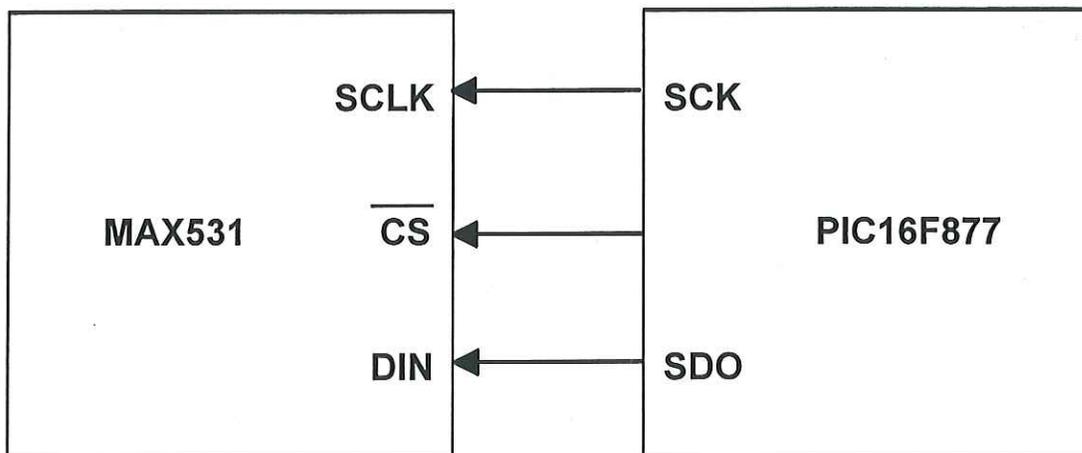


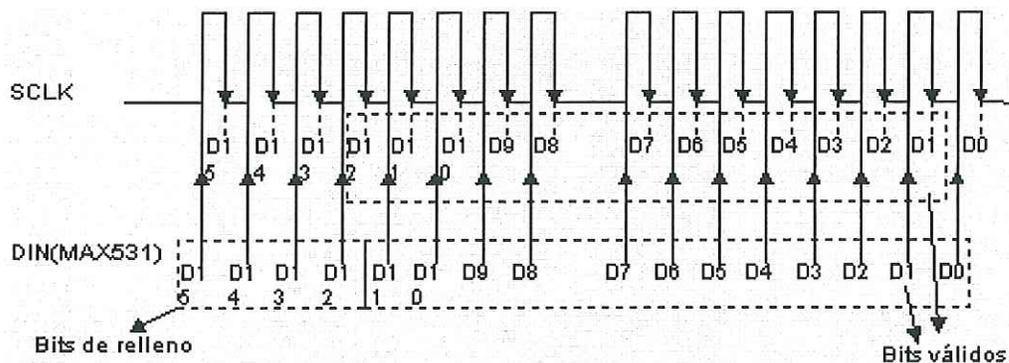
Figura 25. Conexión SPI.

El DAC se programa escribiendo 2 palabras de 8 bits. Los cuatro bits más significativos que recibe el MAX531 (SDI) son ignorados, por lo que se considera que los bits válidos son del D12 al D1 que conforman los 12 bits que envía el Módulo de Control (SDO). Los bits válidos de DOUT son D12 a D1 en la parte del Módulo de Control que son los bits de D11 a D0 en el lado del convertidor ( Figura 26). Los bits se leen en los flancos de subida de SCK y cambian en el flanco de bajada, mientras el  $\overline{CS}$  está en bajo. Los 2 bytes de información se almacenan en el registro de intercambio del DAC y cuando

el  $\overline{CS}$  cambia a estado alto, los 12 bits de información se pasan al registro DAC, actualizándose así su salida.

En el Módulo de Control, los bits se posicionan a su lugar correspondiente por operaciones de corrimiento, previo de su envío, para que sean válidos en el orden en que son recibidos por el dispositivo MAX531 (Figura 26).

EL MAX531 recibe los datos en bloques de 16 bits. Como la salida del protocolo SPI es de 8 bits, son necesarias dos escrituras de 2 bytes para transmitir información al DAC.



**Figura 26. Los bits se leen en el flanco de subida, cambian en el flanco de bajada de SCLK.**

#### 4.3.8 Modos de trabajo

El MAX531 está diseñado para funcionar en configuración unipolar y bipolar a través de conexiones externas de líneas. En configuración unipolar el circuito interno permite una ganancia de voltaje de +1 y +2 de voltaje de salida.

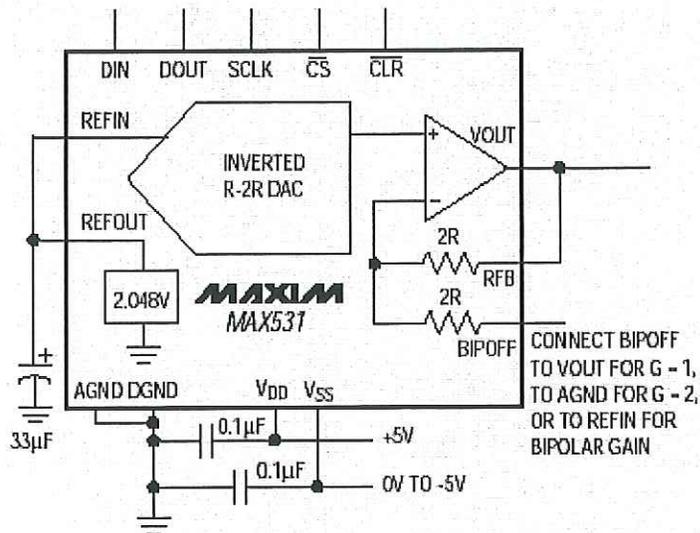


Figura 27. Circuito operacional del MAX531.

#### 4.3.9 Configuración Unipolar

Conectando las líneas BIPOFF a VOUT y RFB a VOUT se obtiene una ganancia unitaria ( $G = 1$ ). Como se puede ver en la Figura 27 el circuito interno queda configurado como circuito seguidor unitario sin inversión de polaridad. Ya que las dos resistencias  $2R$  quedan en paralelo. El dispositivo queda conectado de la siguiente forma ( Figura 28).

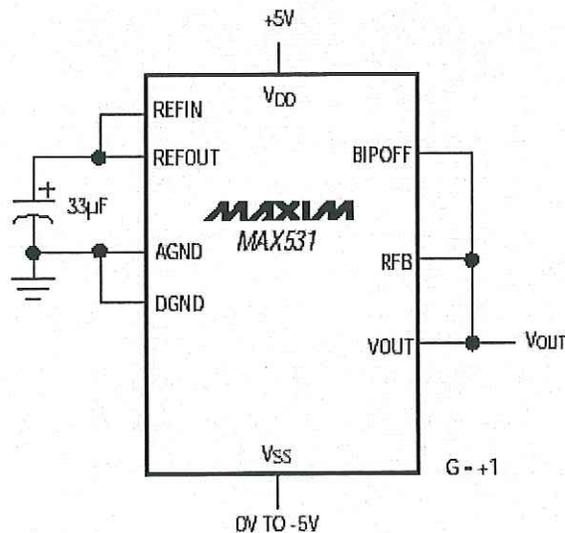
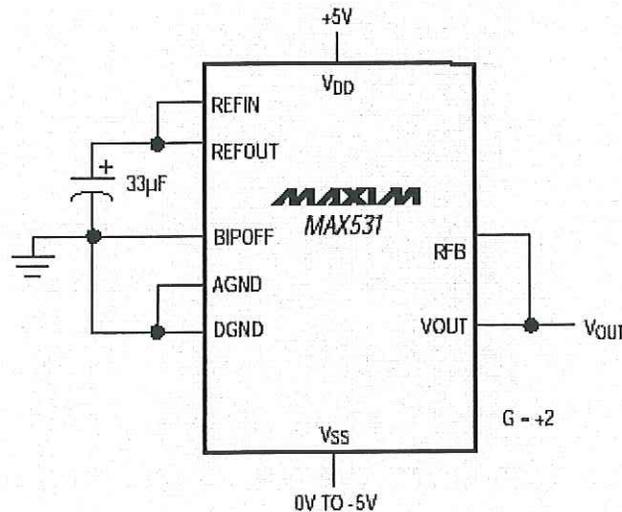


Figura 28. Configuración unipolar, voltaje de salida de 0 a +2.048 Voltios.

La relación entre los códigos digitales y las señales analógicas de salida se muestran en la Tabla 2.

ENTRADAS	SALIDAS(voltios)
1111 1111 1111	(VREFIN) 4095/4096
1000 0000 0001	(VREFIN) 2049/4096
1000 0000 0000	(VREFIN) 2048/4096 = +VREFIN/2
0111 1111 1111	(VREFIN) 2047/4096
0000 0000 0001	(VREFIN) 1/4096
0000 0000 0000	0 V

**Tabla 2. Configuración unipolar, salida de voltaje de 0 a  $V_{REFIN}$  voltios, ganancia unitaria.**



**Figura 29. Configuración unipolar con salida de voltaje de 0 a 4.096 Voltios. Ganancia de +2.**

Conectando las líneas BIPOFF a AGND y RFB a VOUT se obtiene una ganancia  $G = +2$ . La ganancia de +2 se consigue porque el circuito interno del convertidor queda configurado como un amplificador no inversor y las 2

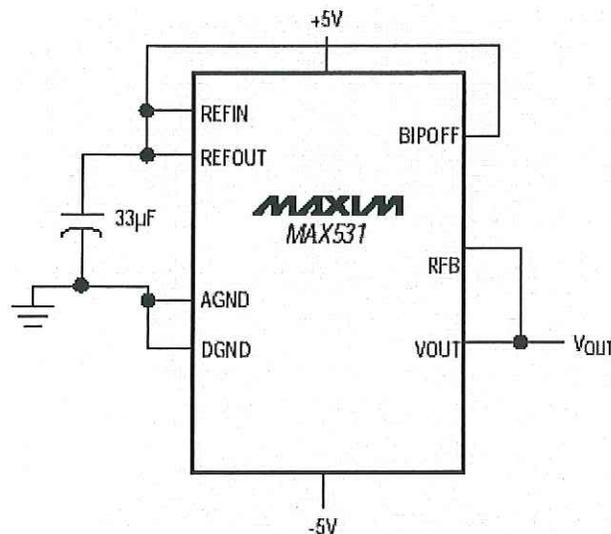
resistencias  $2R$  del Op-Amp permiten una ganancia de  $+2$  ( Figura 27 ). El dispositivo queda conectado como se muestra en la Figura 29.

ENTRADAS	SALIDAS(voltios)
1111 1111 1111	$+2(V_{REFIN})$ 4095/4096
1000 0000 0001	$+2(V_{REFIN})$ 2049/4096
1000 0000 0000	$+2(V_{REFIN})$ 2048/4096 = $+REFIN$
0111 1111 1111	$+2(V_{REFIN})$ 2047/4096
0000 0000 0001	$+2(V_{REFIN})$ 1/4096
0000 0000 0000	0 V

**Tabla 3. Códigos en configuración unipolar, salida de voltaje de 0 a  $2V_{REF}$ , ganancia de  $+2$**

Para la configuración del convertidor con  $G = +2$ , la relación entre la entrada digital y la salida de voltaje esta dado por la Tabla 3.

#### 4.3.10 Configuración bipolar



**Figura 30. Configuración bipolar del dispositivo MAX531.**

La configuración bipolar se consigue al conectar las líneas BIPOFF a  $V_{REFIN}$  y RFB a  $V_{OUT}$ , y al utilizar una fuente de voltaje dual ( Figura 30). Al hacer estas conexiones el circuito interno queda configurado (ver Figura 27) para que el voltaje de salida ( $V_{OUT}$ ) este dado por la función

$$V_{OUT} = 2 V_{IN} - V_{REFIN}$$

En esta configuración el incremento mínimo que podemos generar, utilizando la referencia interna de 2.048 voltios ( $1LSB = V_{REFIN} \times 2^{-11}$ ), es de 1 mV.

La relación entradas digitales ( $D_{IN}$ ) con salidas de voltaje analógico ( $V_{OUT}$ ) se da en la Tabla 4.

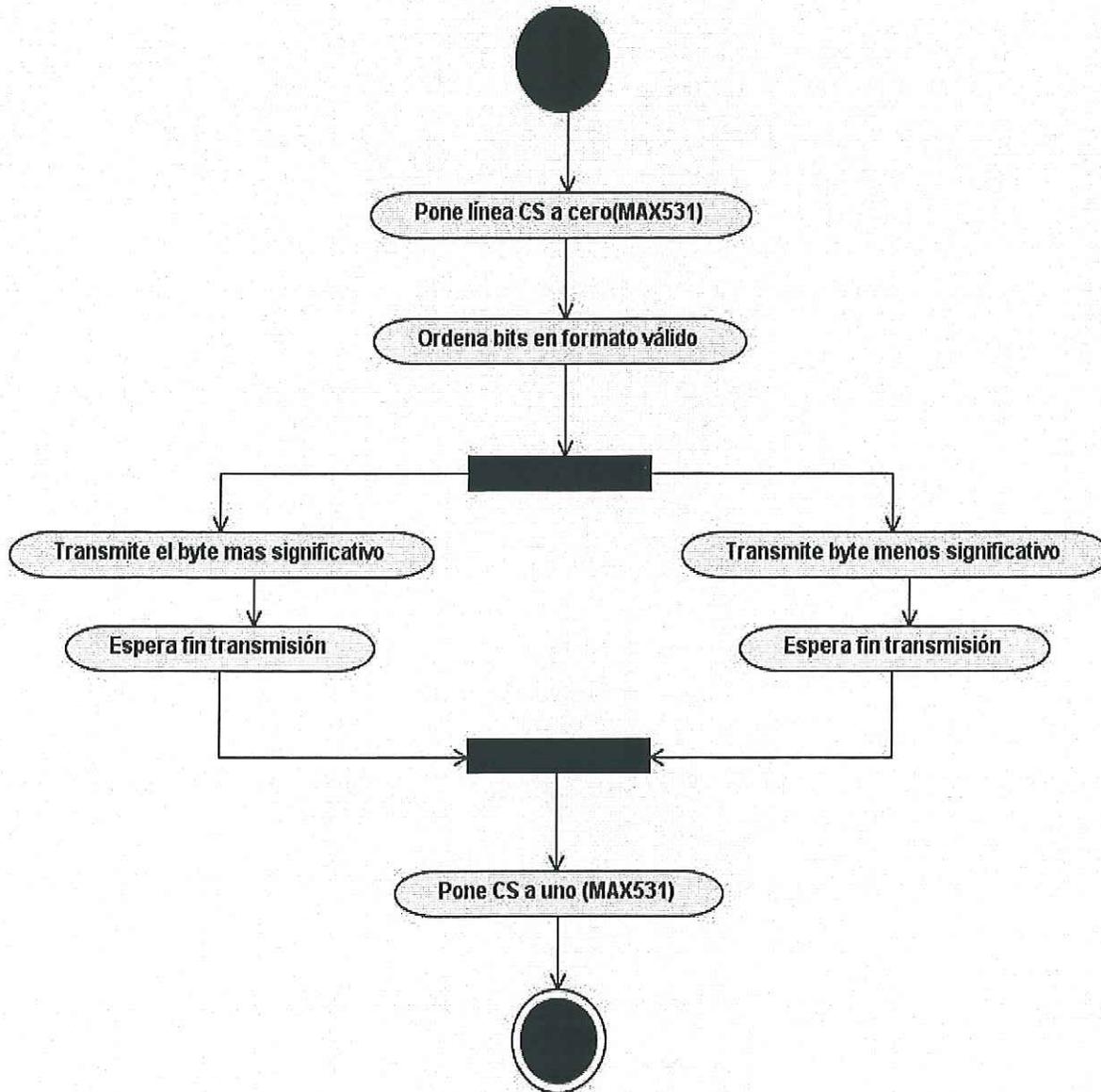
ENTRADAS DIGITALES	SALIDA( $V_{OUT}$ )
1111 1111 1111	(+VREFIN) 2047/2048
1000 0000 0001	(+VREFIN) x 1 /2048
1000 0000 0000	0V
0111 1111 1111	(-VREFIN) x 1/2048
0000 0000 0001	(-VREFIN)x 2047/2048
0000 0000 0000	(-VREFIN) x 2048/2048 = -REFIN

**Tabla 4. Tabla de relación de entradas vs. Las salidas en configuración bipolar.**

La configuración seleccionada para el sistema es bipolar. Esto permite que obtengamos potenciales negativos y positivos para el sistema de Voltamperometría, ampliando así el conjunto de elementos químicos que se

pueden detectar por medio de este sistema, ya que algunas especies reaccionan con potenciales negativos.

### 4.3.11 Diagrama de Actividades



**Figura 31. Diagrama de Actividades programado en el Módulo de Control para manejar el Módulo de Generación de Potencial.**

Las actividades que se ejecutan por parte del Módulo de Control para el manejo del Generador de Potencial se muestran en la Figura 31.

#### 4.4 Módulo de Programa de Control

La interfaz gráfica es un módulo fundamental del sistema voltamperométrico en la computadora personal (PC). Las funciones de ésta son: permitir al operador de sistema seleccionar y programar diferentes métodos analíticos de voltamperometría que se aplica al electrodo de trabajo; graficar las mediciones de corriente tomadas en función del potencial de electrodo; y hacer posible el monitoreo de progreso del experimento y el almacenamiento de los resultados en disco.

En esta sección se describe la construcción del programa de interfaz que hace operable el sistema de manera sencilla.

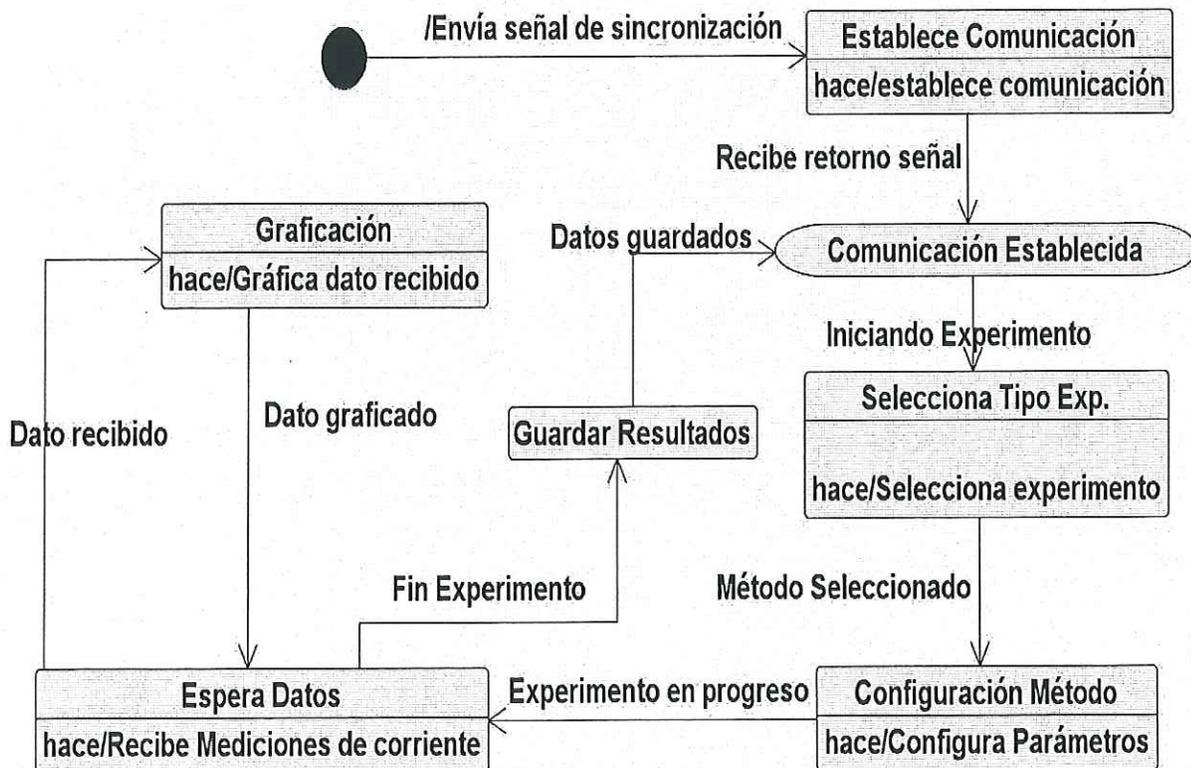


Figura 32. Diagrama de estados del Programa de Control

Para la interacción entre la interfaz gráfica y el Módulo de Control se ha diseñado el autómata mostrado en la Figura 32.

Para que el usuario pueda realizar un experimento, deberá seguir los siguientes pasos a través del programa de interfaz:

- ❖ Habilitar el puerto serie con el número de Com que se encuentra conectado el Módulo de Control.
- ❖ Seleccionar y programar el método de voltamperometría para su ejecución y graficación de resultados en el transcurso de éste.
- ❖ Durante el transcurso del experimento, el usuario tiene la opción de cancelarla. Una vez terminado el experimento el usuario tiene la opción de guardar los resultados a archivo de disco.

#### **4.4.1 Interacción Módulo de Control y computadora personal**

La interfaz de usuario es necesaria para las siguientes funciones en interacción entre la PC con el Módulo de Control (Figura 33):

- ❖ Seleccionar y definir el método analítico que se aplicará.
- ❖ Graficar las mediciones de corriente tomadas.
- ❖ Monitorear el experimento en progreso.
- ❖ Guardar en archivo los resultados del experimento.

Para la interconexión Módulo de Control y Computadora Personal se utiliza el puerto serial con el protocolo RS-232. La conexión se aprecia en la Figura 33.

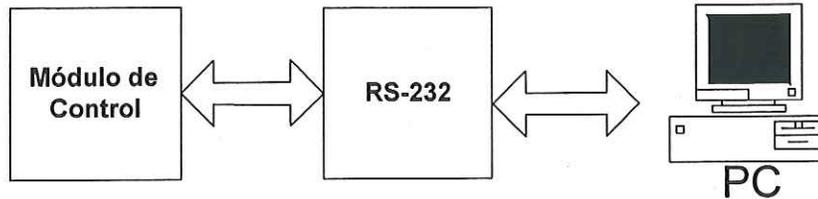


Figura 33. Comunicación Programa de Control y Módulo de Control.

#### 4.4.2 Herramientas utilizadas para el desarrollo del Programa de Control

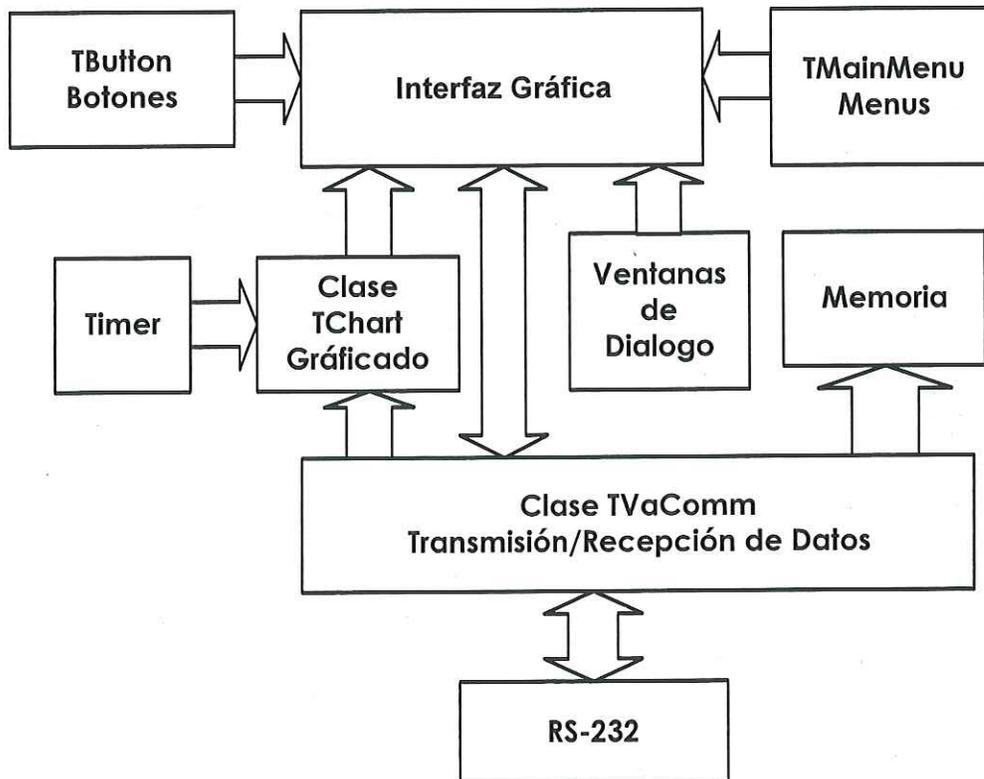


Figura 34. Diagrama de bloques de componentes principales del Módulo de Control.

El Programa de Control es un software hecho en el lenguaje de programación Builder 4.00 C++ para el sistema operativo Windows

98/2000/ME/XP. El programa se encuentra constituido por los siguientes componentes del lenguaje:

- ❖ **TChart:** Componente utiliza para graficar los puntos de las muestras tomadas con respecto al voltaje aplicando en la celda (Voltamperograma).
- ❖ **TVaComm:** Permite la comunicación serial en nuestra aplicación permitiendo la transmisión y recepción a través del puerto serial con el Módulo de Control.
- ❖ **Timer:** Contiene las funciones de Timer de Windows API.
- ❖ **TMainMenu:** Empleado para diseñar menús de opciones.
- ❖ **TButton:** Componente de control de botones.
- ❖ **TSaveDialog:** Ventana de dialogo de Salvar como... para grabación en archivo.
- ❖ **TOpenDialog:** Ventana de dialogo de Abrir... (para abrir archivos existentes).

La interfaz gráfica, utiliza clase TVaComm de Variant Async, para establecer la comunicación con el microcontrolador a través del Puerto serial.

Utiliza la clase TChart para graficar las mediciones de corriente con respecto al voltaje aplicado en la celda.

### 4.4.3 Clase TVaComm

Se utiliza la clase TVaComm para controlar la comunicación serial con el microcontrolador PIC16F877 (Módulo de Control).

TVaComm forma parte de una librería, Variant Async32, diseñado para Borland Delphi 4/5/6 y BCB 4/5. La librería provee comunicación serial para nuestra aplicación permitiendo la transmisión y recepción de datos a través del puerto serial.

Un objeto de clase TVaComm hace comunicación por manejo de eventos para las interacciones del puerto serial. Notifica en el momento que ocurre un acontecimiento, por ejemplo, cuando llega un carácter, cuando ocurre un cambio en la línea Carry Detect (CD) o en la línea Request to Send (RTS). También detecta y controla los errores de comunicación.

### 4.4.4 Clase TChart

TChart es una clase que forma parte de la librería TeeChart, creado para propósitos de graficado. Permite diferentes tipos de graficado. Para nuestra aplicación se uso el tipo Fast Line que tiene las siguientes propiedades y ventajas:

- ❖ Alejamiento o acercamiento de una parte de la gráfica.
- ❖ Funciones de impresión
- ❖ Graficado rápido (con una adecuada configuración).

- ❖ Editor de gráfica

#### 4.4.5 Interfaz de usuario

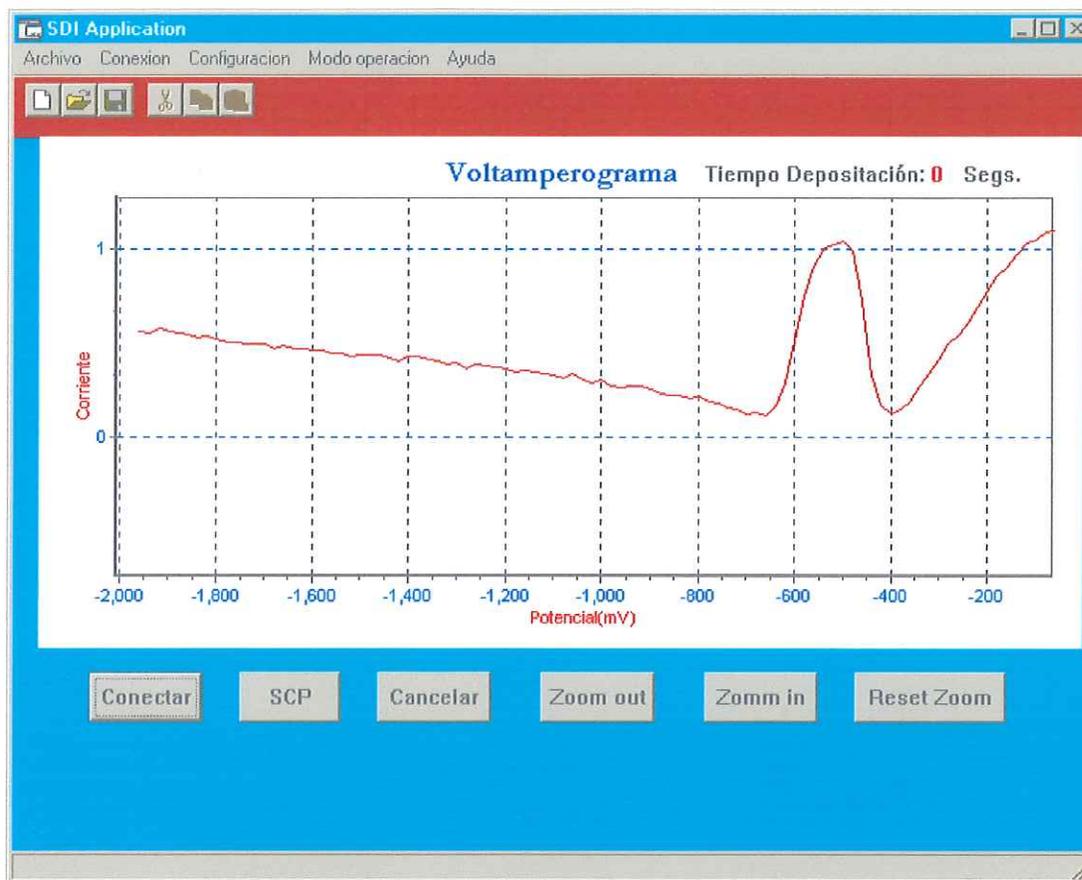


Figura 35 Ventana principal de interfaz de usuario.

La interfaz de usuario se encuentra compuesto por los siguientes elementos:

- ❖ Área para graficar las muestras de corriente con respecto a voltaje.
- ❖ Un menú para manipulación de archivos.
- ❖ Un menú la Configurar los parámetros de Comunicación.

- ❖ Un menú para establecer los parámetros de forma de onda.
- ❖ Un menú con las formas de onda disponibles.
- ❖ Un menú para cortar y establecer la comunicación.
- ❖ Botones para correr o detener el experimento.

#### **4.4.6 Estructura del menú de opciones**

Consta de un menú principal con las opciones siguientes:

- ❖ Archivo
  - Nuevo
  - Abrir
  - Grabar
  - Imprimir
  - Salir
- ❖ Conexión
  - Establecer
  - Cortar
- ❖ Configuración
  - Parámetros Comm
  - Parámetros Técnica
- ❖ Modos de Operación
  - Polarografía de Muestreo de Corriente

- Voltamperometría / Polarografía de Pulso Normal

- ❖ Ayuda

- Acerca de...

#### 4.4.7 Diagrama de actividades del Programa de Control codificado en Builder C++.

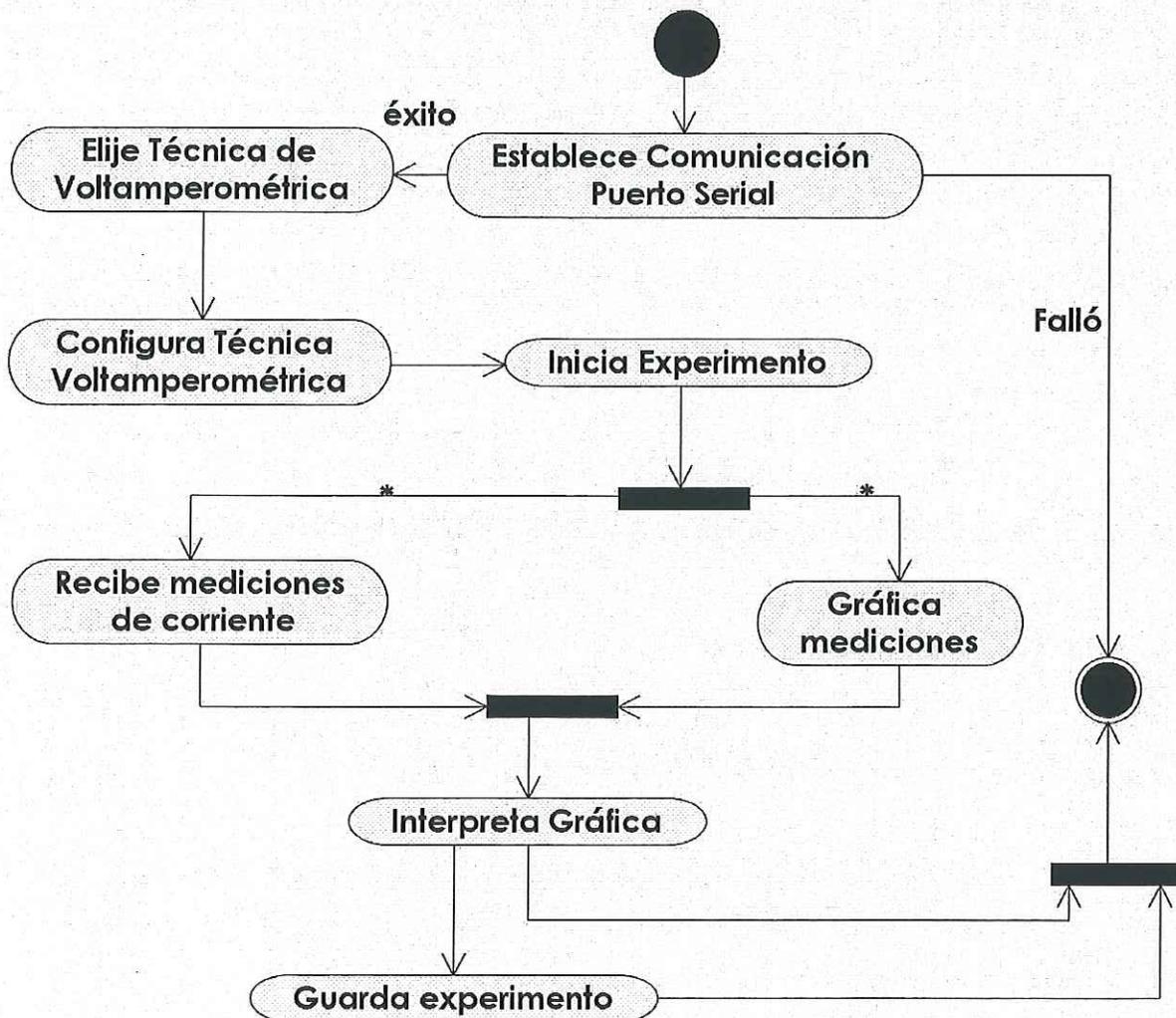


Figura 36. Diagrama de Actividades del Programa de Control.

Para poner en marcha un experimento utilizando el Programa de Control se ejecutan las actividades que se muestran en el diagrama de la Figura 36.

# RESULTADOS

## 5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del sistema de voltamperometría. Los resultados incluyen mediciones de resolución, precisión, respuesta en tiempo y finalmente los resultados utilizando todos los componentes del sistema. También se incluyen imágenes de la interfaz de usuario, donde se puede apreciar la facilidad de uso del sistema.

### 5.1 Módulo de Adquisición de Datos.

El Módulo de Adquisición de Datos combina exactitud y velocidad. Cuenta con una resolución de 16 bits, es decir que puede detectar cambios hasta de  $76 \mu\text{V}$  utilizando un potencial de referencia de 2.5 Voltios en configuración bipolar, posee un intervalo de  $-2.5$  a  $+2.5$  Voltios de entrada analógica, con una No Linealidad Diferencial (DNL) máxima de  $\pm 2\text{LSB}$  y una No Linealidad Integral (INL) máxima de  $\pm 0.004$ , de acuerdo con la documentación del fabricante (MAX195). Tiene un tiempo de conversión de  $9.4 \mu\text{s}$  y en cuanto al oscilador puede trabajar hasta con 1.7 MHz, aunque esto último es función de la frecuencia de trabajo del Módulo de Control. De la frecuencia del Módulo de Control se deriva la frecuencia de Adquisición de Datos que es de 460.80 kHz (con un periodo T de  $2.170138 \mu\text{s}$ ). El tiempo de conversión se obtiene multiplicando el periodo por 24 ciclos de reloj que toma cada conversión / transmisión dando como resultado un tiempo de 53

$\mu\text{s}$  por cada muestra y 19 mil muestras por segundo, suficiente para los requerimientos del Sistema de Voltamperometría.

La alinealidad del Módulo de Adquisición de Datos se muestra en la Figura 37. La Figura 38 muestra las diferencias entre la medición obtenida por el Módulo de Adquisición y las mediciones hechas con un multímetro marca Keithley modelo 169 de 4 dígitos de resolución. En esta figura se puede apreciar que el error máximo detectado fue de  $\pm 0.03$  voltios, lo cual es bastante aceptable para las mediciones que se pretenden realizar.

Para medir la linealidad de este Módulo se utilizó un reóstato que nos permite variar el voltaje en una de sus terminales. Se generaron voltajes en un rango de  $-2.5\text{ V}$  a  $+2.5\text{ V}$  y se tomaron las mediciones tanto del Módulo de Adquisición como del multímetro. La Figura 37 y Figura 38 muestran tanto los resultados de ambas mediciones como las diferencias que se encontraron entre estas.

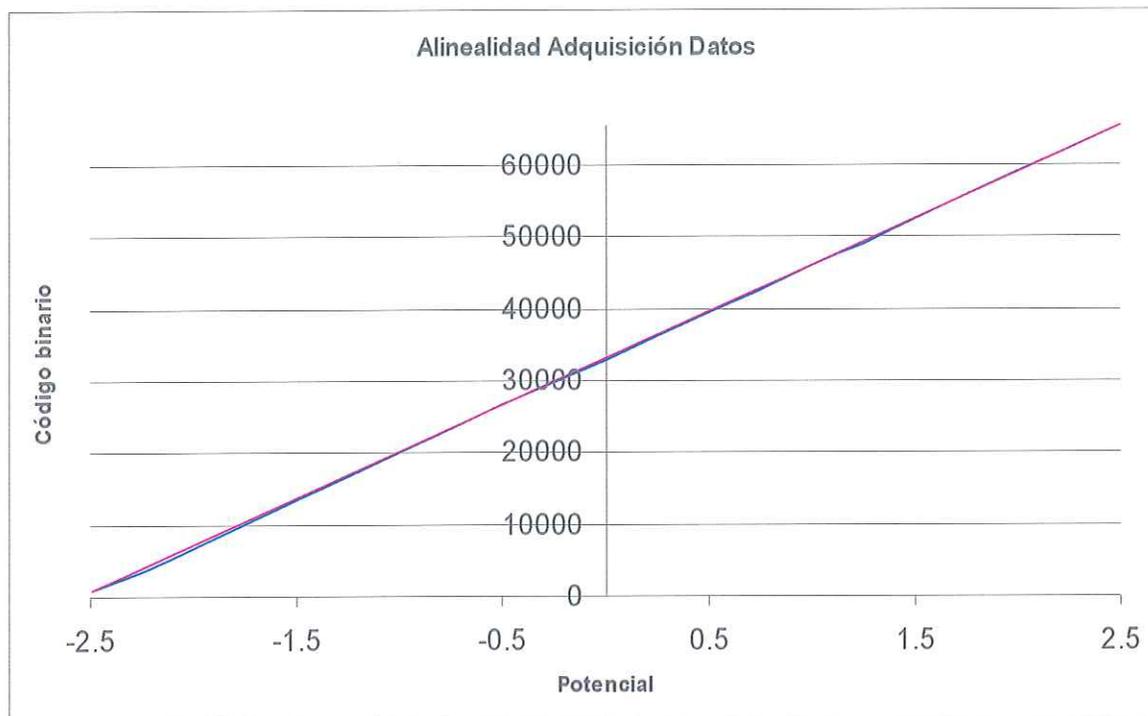


Figura 37. Alinealidad del Módulo de Adquisición de Datos. La línea azul representa las muestras tomadas por el Módulo de Adquisición de Datos y el color de rosa las que se tomaron con el multímetro Keithley.

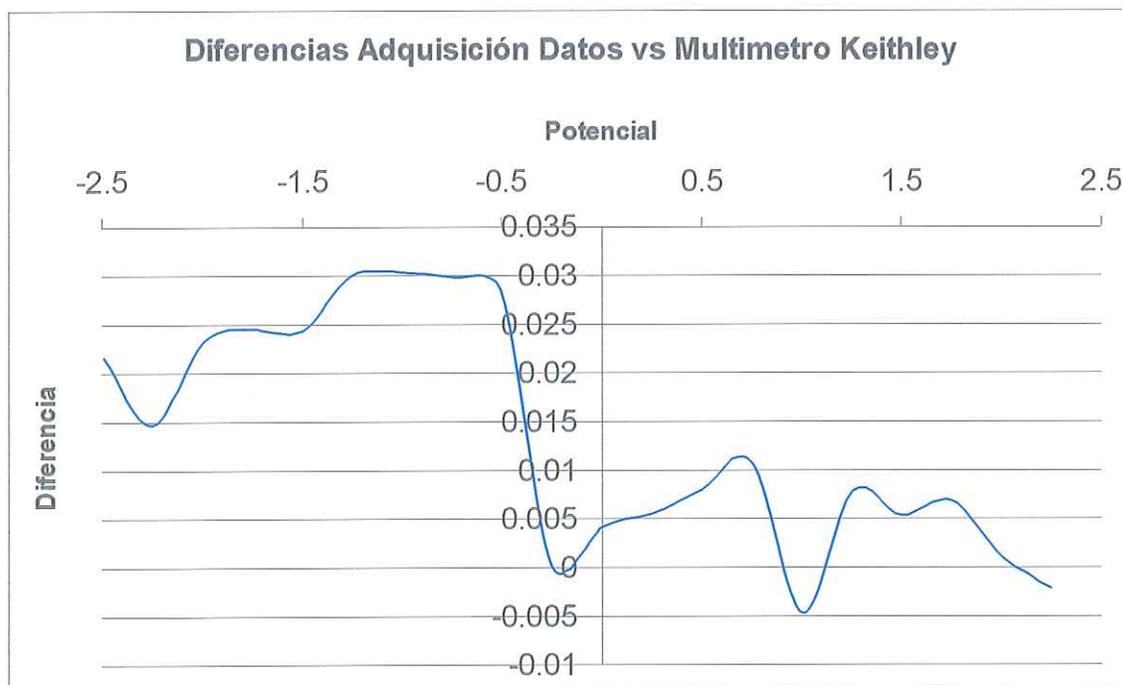


Figura 38. Diferencias de las muestras tomadas por el Módulo de Adquisición de Datos y el Multímetro Keithley.

## 5.2 Módulo de Generador de Potencial

El Módulo Generador de Potencial posee una resolución de 12 bits y una referencia de 2.048 voltios con los que puede generar en configuración bipolar hasta 1 mV de LSB; cuenta con un rango de voltajes de salida de -2.048 a +2.048 voltios. Con una No Linealidad Integral (INL) máxima de  $\pm 1/2$  LSB de acuerdo a la documentación del fabricante (MAX531) y una No Linealidad Diferencial máxima de  $\pm 1$  LSB.

El Generador de Potencial tiene un tiempo de asentamiento de 25  $\mu$ s y un tiempo de respuesta de 35  $\mu$ s. Además puede suministrar una corriente hasta de 12 microamperios, misma que se refuerza con un amplificador a la salida de ésta.

En un convertidor digital-analógico es muy importante la linealidad o la alinealidad ya que permite visualizar la desviación máxima entre la característica de transferencia real e ideal. Del Módulo de Control se enviaron algunos códigos binarios de entrada (eje de las X) al Generador de Potencial y se realizó la medición de tensión a la salida de éste, utilizando el mismo multímetro que en el Módulo de Adquisición de Datos.

La alinealidad del Módulo de Generador de Potencial se muestra en la Figura 39 mientras que en la Figura 40 se muestran las diferencias de voltaje entre las mediciones hechas con el multímetro y las de un generador ideal. Como se puede observar la diferencia máxima es de 0.027 en magnitud considerada como buena para los requerimientos del sistema.

Para medir las salidas de voltaje se utilizó un Multímetro Keithley modelo 169 A, que es un instrumento de medición de alta resolución y exactitud de acuerdo con las características del mismo.

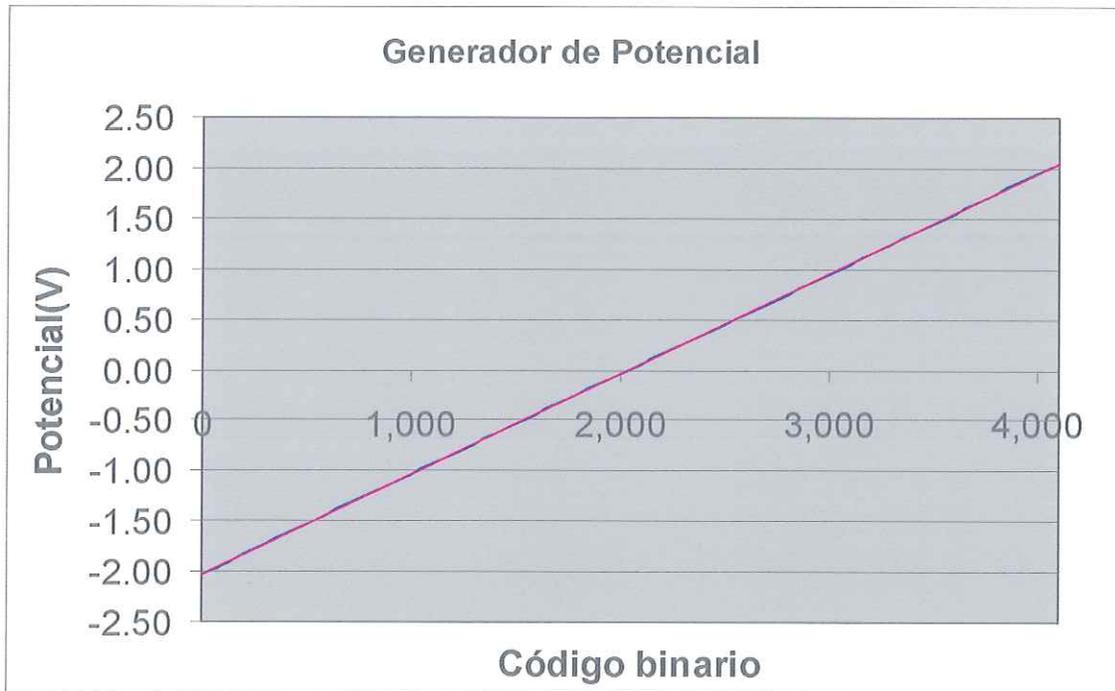
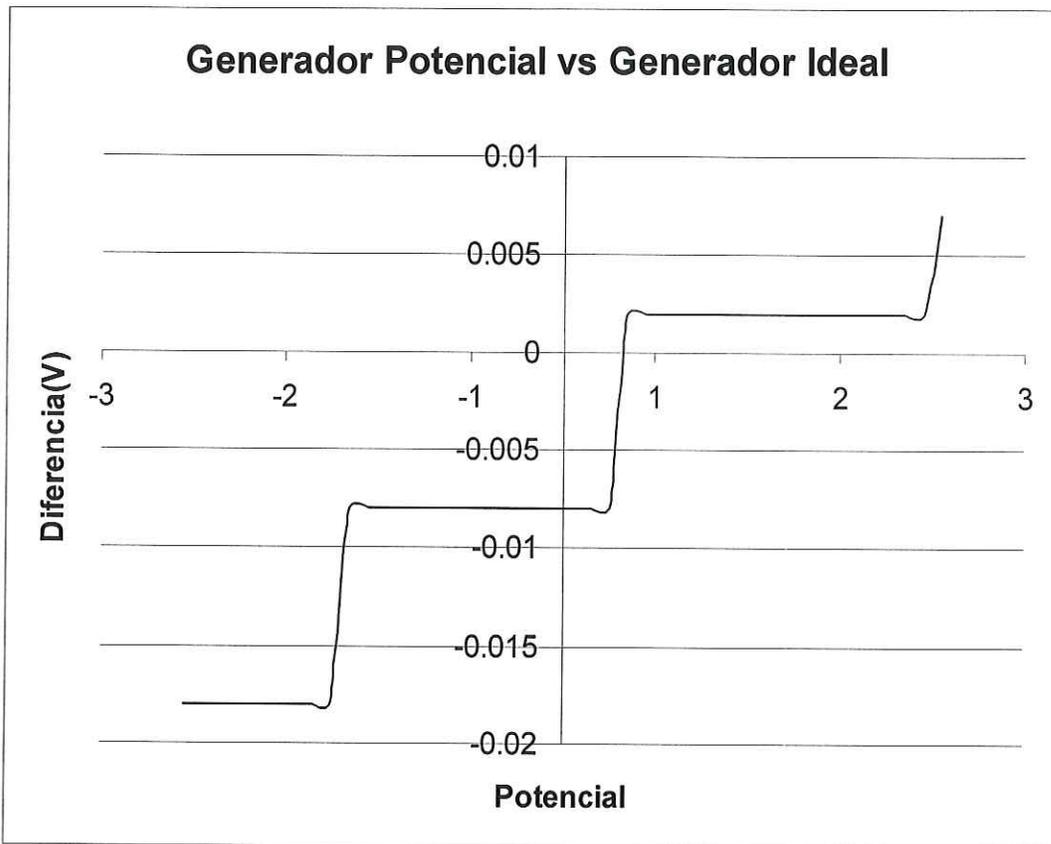


Figura 39. Alinealidad del Módulo de Generador de Potencial. La línea de color de azul representa las mediciones hechas con el multímetro mientras que la de color de rosa representa un generador ideal.



**Figura 40. Diferencias de las mediciones del Módulo de Generador de Potencial en comparación con un Generador Ideal.**

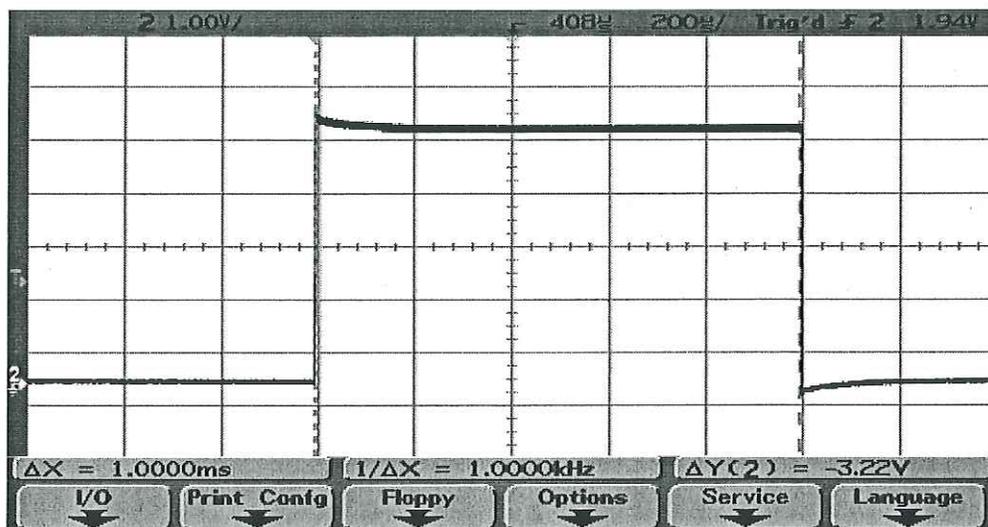
### 5.3 Módulo de Control

El Módulo de Control maneja los tiempos entre escalón y escalón en los diferentes métodos voltamperométricos. La exactitud del tiempo que transcurre entre estos cambios es muy importante.

Para la medición de estos tiempos se utilizó una línea de E/S del Módulo de Control, el cual se cambia de alto a bajo o viceversa cuando se ha cumplido un tiempo previamente programado con la ayuda del Timer2.

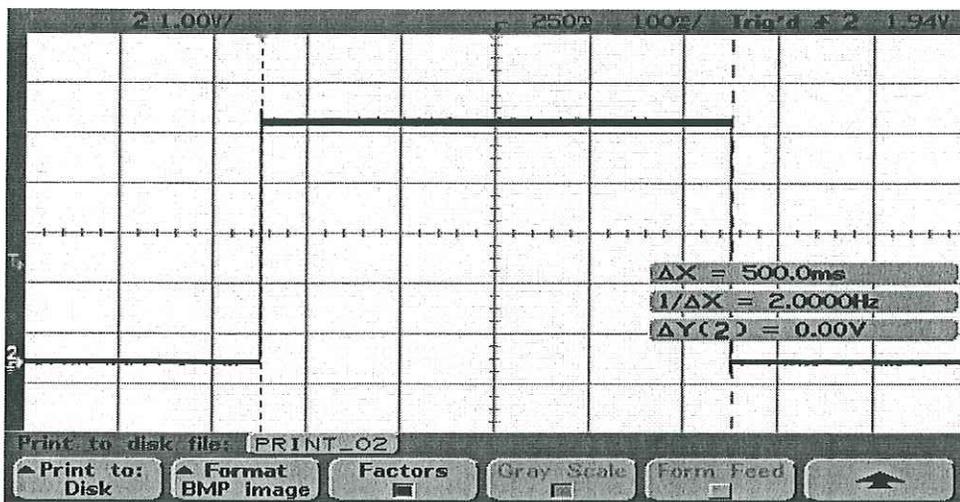
Para monitorear los cambios en la línea se utilizó un osciloscopio Agilent 54622A de 100 MHz y 200Msa/s, programados con varios tiempos de las cuales se obtuvieron las siguientes gráficas.

Como resultado de la programación para que el cambio de estado de la línea ocurriera en cada milisegundo se obtuvo el pulso mostrado en la Figura 41. Del que se ve que en efecto el pulso tiene una duración de un milisegundo.

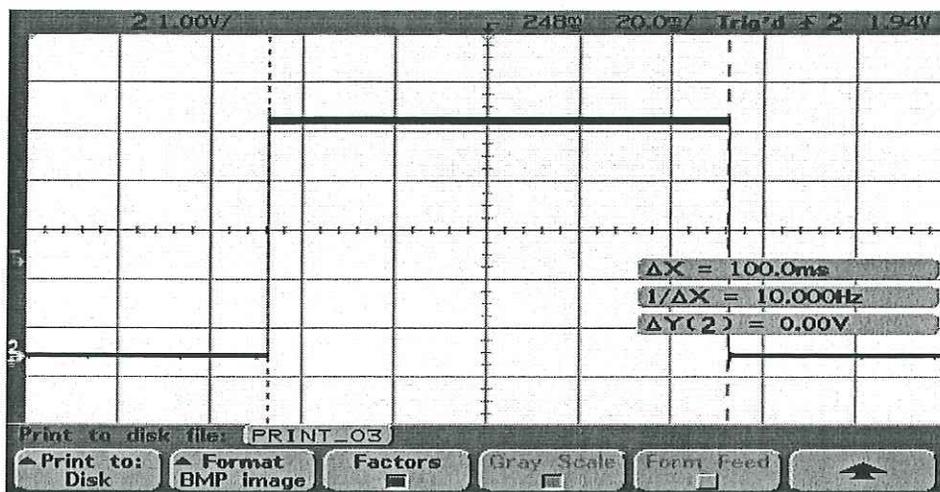


**Figura 41. Cambio de estado en la línea cada milisegundo.**

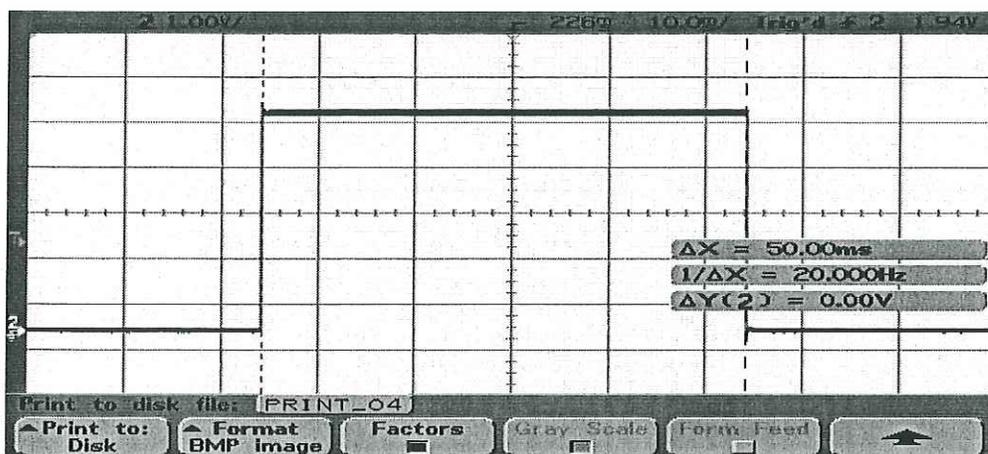
Los pulsos que se muestran en la Figura 42 fueron programados para que ocurrieran en 50, 100 y 500 milisegundos respectivamente. Se observa que de hecho los cambios en la línea ocurren en los tiempos programados.



(a)



(b)



(c)

Figura 42. (a) Duración de pulso, 500 ms.; (b) Longitud pulso 100 ms y (c) 50 ms.

Otro tiempo que se programó en el Módulo de Control para que el cambio en la línea suceda, fue de un segundo, del cual se logró la gráfica mostrada en la Figura 43, en la que se puede observar que realmente el cambio sucede cada segundo.

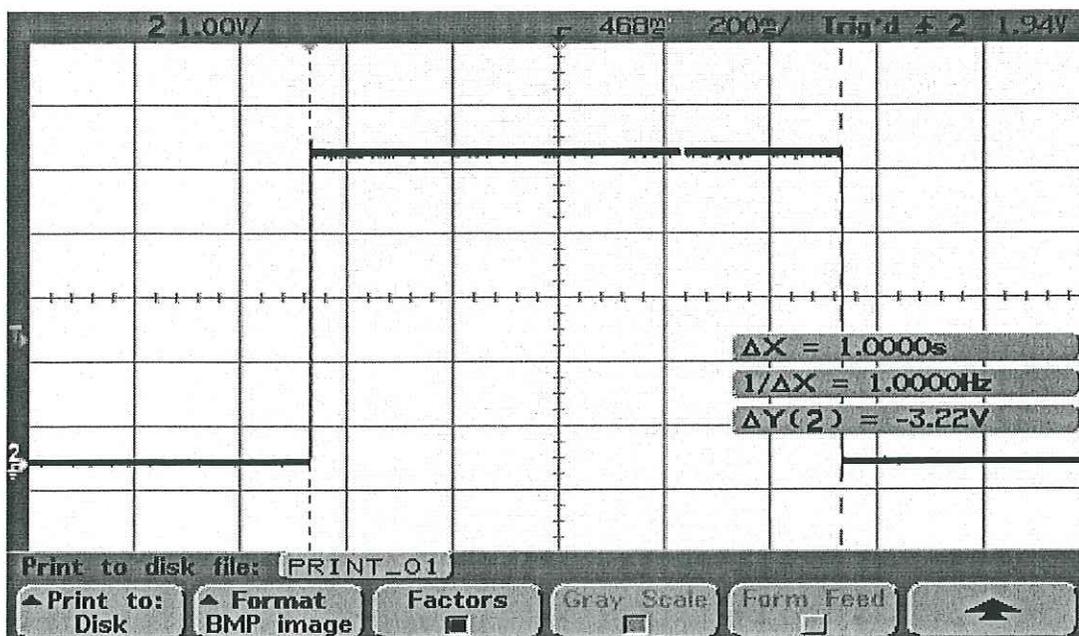


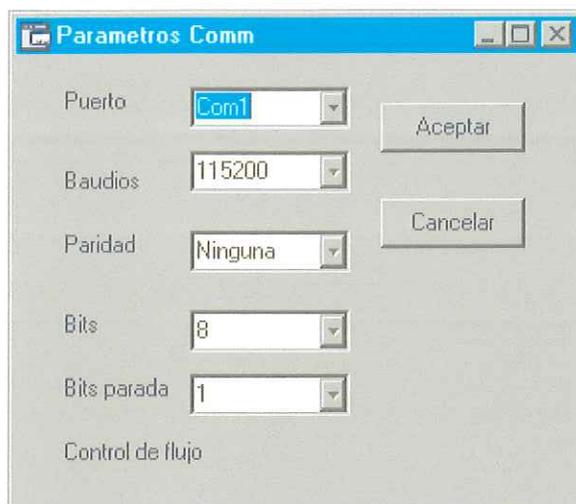
Figura 43. Cambio en la línea de E/S cada segundo.

De las gráficas anteriores se puede decir que la medición de tiempo entre los cuales suceden los cambios de potencial y la toma de muestras en los experimentos tiene una alta exactitud y precisión.

## 5.4 Programa de Control

El Módulo del Programa de Control es una interfaz sencilla de manejar, como se observa en las siguientes gráficas. Este módulo utiliza tres ventanas para comunicarse con el usuario; ventana de parámetros de comunicación, ventana de parámetros del pulso y la ventana principal.

En la ventana de parámetros de comunicación del puerto serie se cuentan con las opciones de seleccionar el puerto de comunicación, la velocidad de comunicación, el tipo de paridad, el número de bits de la palabra y el número de bits de alto.



**Figura 44. Ventana de configuración de puerto serie.**

En la ventana de parámetros del pulso se pueden especificar: El potencial inicial y final del experimento, el tiempo de depositado de la muestra, el tamaño del escalón en voltios por segundo (scan rate), el tiempo de muestreo inicial y final, así como el periodo del pulso.

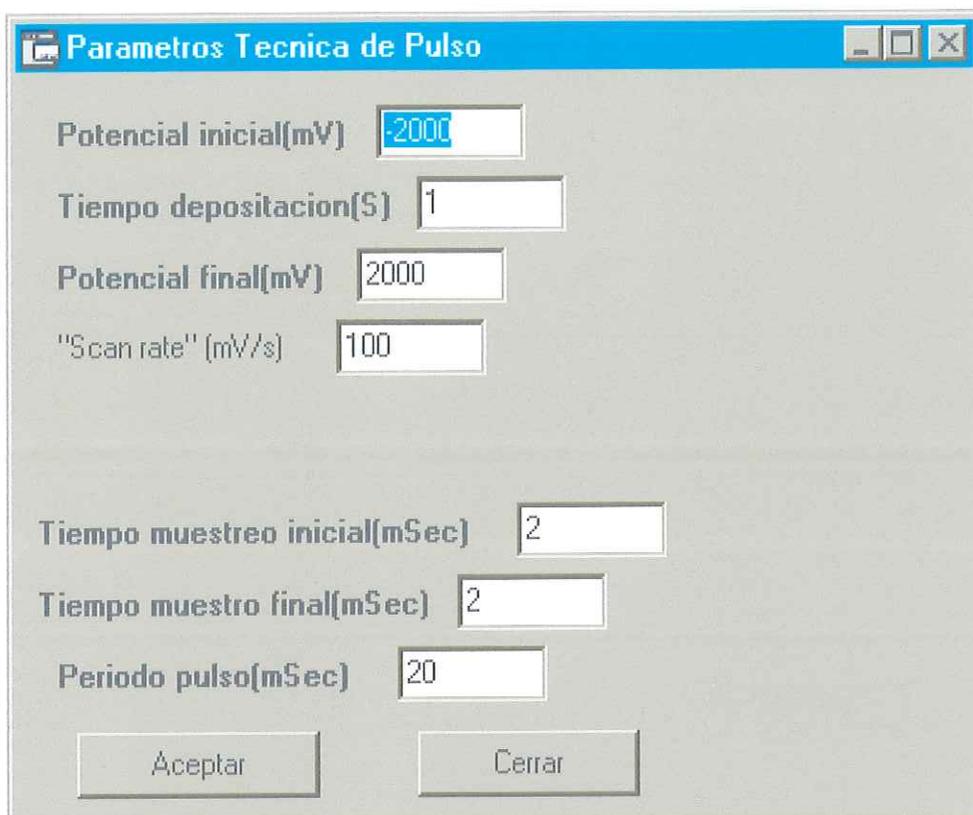


Figura 45. Ventana de configuración de experimentos de onda cuadrada

La ventana principal es la ventana inicial, desde esta ventana el usuario puede pasar a configurar la comunicación serie (menú conexión), configurar los parámetros para un nuevo experimento (menú configuración) antes de iniciar un experimento.

El menú Modo de Operación contiene las opciones de los tipos de voltamperometría como la Polarografía de Muestreo de Corriente y Voltamperometría / Polarografía de Pulso Normal con las que cuenta hasta ahora el submenú.

En la ventana principal se aprecia un área para el graficado de los resultados (Voltamperograma). En donde el eje de los X representa los

potenciales aplicados a la celda electrolítica mientras que el eje de la Y la respuesta en corriente de las especies analito.

Para iniciar el experimento el usuario cuenta con el botón de inicio (SCP), durante el desarrollo del experimento el usuario puede supervisar de manera gráfica, en caso de desearlo puede interrumpirlo con ayuda del botón de cancelación. Una vez concluido el experimento esta interfaz nos permite ampliar (Figura 47) alguna zona de la gráfica (Zoom In), decrementar la zona en observación (Zoom Out), o regresar al tamaño original (Reset Zoom). Finalmente el usuario tiene la opción de guardar la información generada en este experimento con ayuda del menú de archivado.

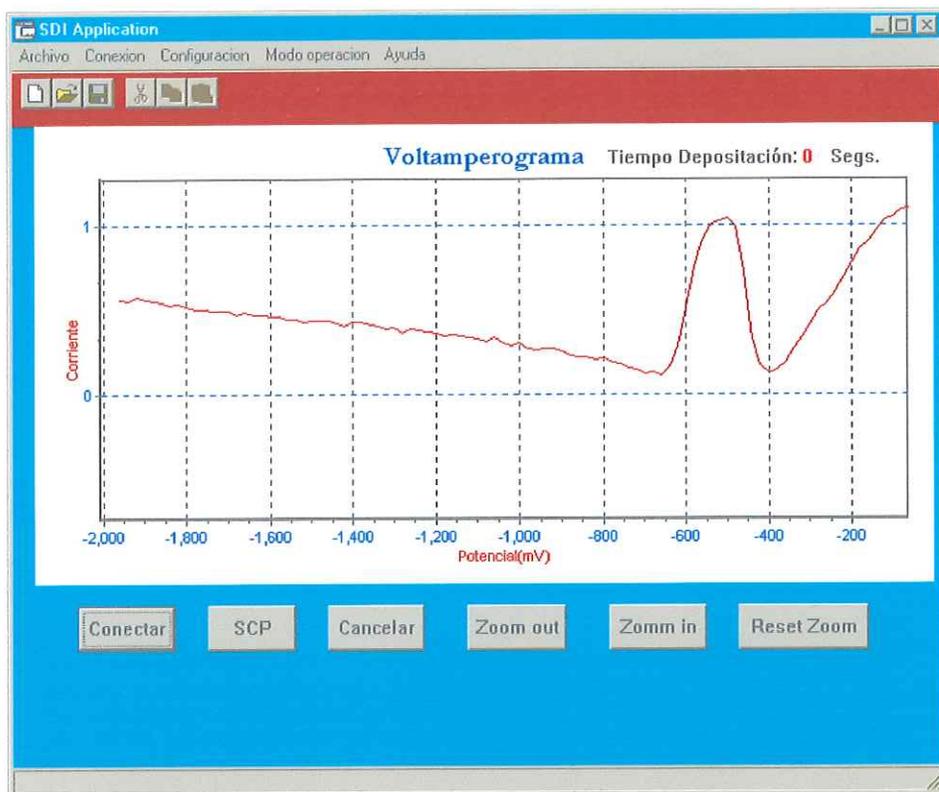


Figura 46. Ventana principal del programa de control, resultados de laboratorio.

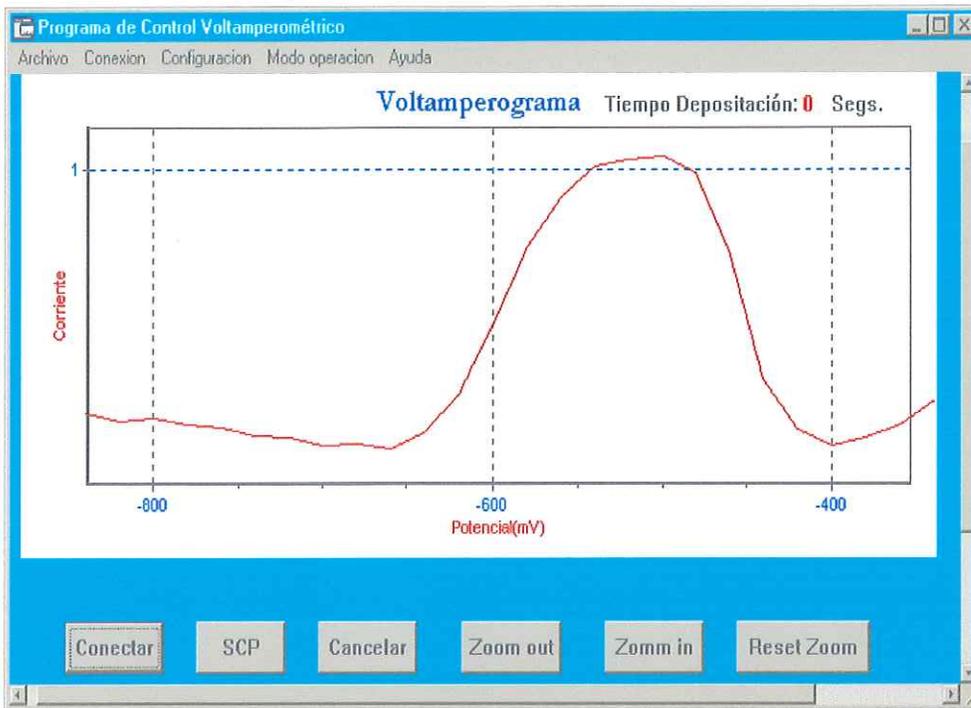
La Figura 46 muestra los resultados de una prueba de laboratorio en condiciones reales. Estos resultados han sido considerados satisfactorios por los encargados del laboratorio de química del Instituto de Investigaciones Oceanológicas, que son quienes finalmente serán los usuarios del equipo.

El sistema en general se considera bastante aceptable porque realiza eficientemente las siguientes funciones:

- ❖ El sistema genera el potencial programable.
- ❖ Toma muestras en el tiempo que se programa con una alta resolución.
- ❖ El programa de control envía los parámetros de un experimento, supervisa su realización, mantiene informado de manera gráfica al

usuario y finalmente recibe y gráfica los resultados en pantalla además de guardarlos en archivo.

- ❖ El Módulo de Control cumple con las funciones para los cuales fue programado.



**Figura 47. Acercamiento del pico de la Figura 46.**

# CONCLUSIONES

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la construcción de un Sistema de Voltamperometría básico en la fase de prototipo. Un sistema muy económico, aunque todavía básico y con limitaciones.

Con este trabajo se aporta a la Ingeniería Mexicana un Sistema de Adquisición de Datos, un Generador de Potencial, un Módulo de Control de Voltamperometría y un Programa de Interfaz voltamperométrico. Todos estos subsistemas cumplen con los requerimientos mínimos de un Sistema de Voltamperometría actual.

El Módulo de Control coordina satisfactoriamente los experimentos que se ejecutan en el Sistema, mediante programas diseñados en lenguaje ensamblador.

La adquisición de Datos cuenta con un margen de error aceptable.

El Programa de Control e Interfaz de fácil manejo, trabaja en una computadora personal e interactúa con el Módulo de Control.

El Generador de Potencial es capaz de generar formas de onda predeterminadas.

Actualmente el sistema tiene la capacidad de detección de metales pesados, pero se espera que un futuro se extienda a otros tipos de especies.

Con este trabajo la Facultad de Ingeniería Ensenada y el Instituto de Investigaciones Oceanológicas cuentan con un prototipo de Sistema Voltamperométrico en condiciones operativas y que además puede ser mejorado por alumnos y maestros.

Se contempla que a mediano plazo, se cuente con un sistema más exacto y económico que pueda estar al alcance de Laboratorios de Preparatorias y Universidades Mexicanas, apoyando de este modo el mejoramiento de la calidad de la educación.

Con el Sistema de Voltamperometría se abren oportunidades de acceso a equipos de alta calidad y de competir en el ámbito internacional. Con equipos como el diseñado en este trabajo, que es mejorable y económico, en un futuro cuando se haya mejorado y sea accesible por todos los laboratorios y al ser de alta calidad y barato será una fuerte competencia de las demás compañías extranjeras. Además ayudara a la Investigación Mexicana porque ya no dependerá de tecnología extranjera en las aplicaciones y necesidades en que la Voltamperometría es indispensable.

Con el desarrollo de prototipo de este Medidor Voltamperométrico se contribuye al desarrollo del país mediante la aportación de un sistema de tecnología propia en el campo de la Química Analítica, porque cuando país desarrolla su propia tecnología es independiente tecnológicamente y de allí, independiente en todo lo demás.

# ANEXOS

## Anexo A: Protocolo de Interfaz Serializado ( SPI )

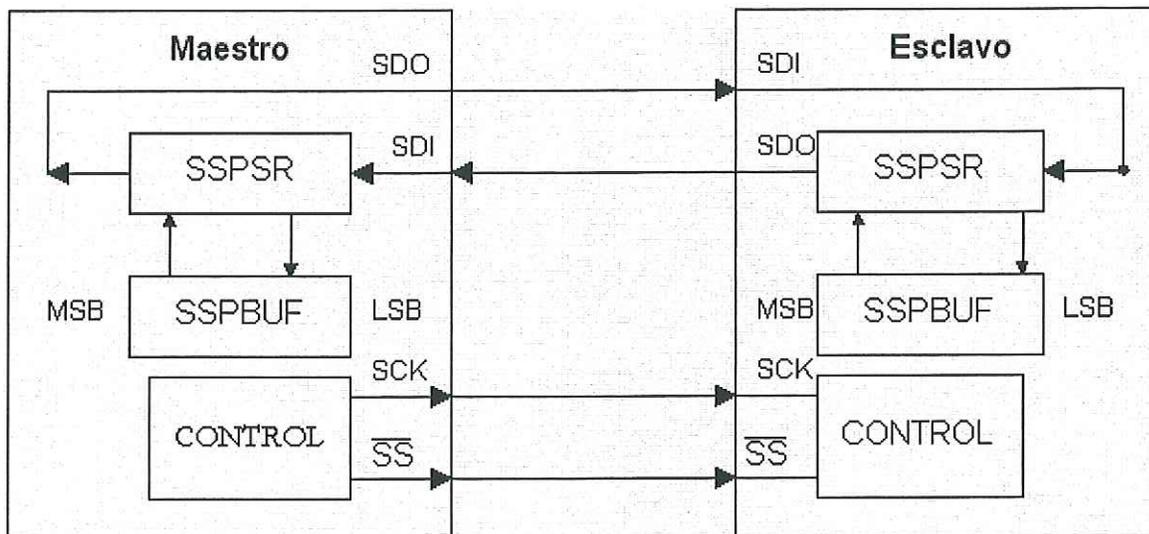
Para la comunicación entre los módulos microcontrolador y los convertidores A/D y D/A se utiliza el protocolo SPI. SPI viene de acrónimo Serial Protocol Interface. SPI es un protocolo de sincronía que permite a un dispositivo maestro iniciar la comunicación con un dispositivo esclavo. Los datos se intercambian entre estos dos dispositivos.

### El SPI es una interfaz serial.

El SPI es una interfaz serial que utiliza las siguientes líneas para serializar el intercambio de datos con otros dispositivos:

- ❖  $\overline{SS}$  *Chip Select* o *Slave Select*: Cuando esta línea está en bajo, el esclavo escucha la señal de reloj y las de datos.
- ❖ *SCK Serial Clock*. Esta línea controla el momento en que se envía o lee un dato. La señal se genera por el dispositivo maestro.
- ❖ *SDO Serial Data Output*. Esta es la señal de Salida de Datos Serializados. Esta línea lleva datos hacia afuera del dispositivo.
- ❖ *SDI Serial Data Input*. Esta es la línea de Entrada de datos serial. Esta línea transporta datos hacia adentro del dispositivo.

### Transferencia de datos en el SPI



**Figura 48. Lazo de dos dispositivos creado por el SPI.**

EL SPI crea un lazo de datos entre dos dispositivos. Los datos que salen del maestro por la línea SDO (Serial Data Output). Los datos que entran en el maestro, llegan por la línea SDI (Figura 48 ). La señal de reloj (SCK), que es generada por el dispositivo maestro, controla cuando y a que velocidad se intercambian los datos entre los dos dispositivos. La línea  $\overline{SS}$ , permite al dispositivo maestro seleccionar a un dispositivo esclavo en particular. Esto permite tener más de un esclavo y simplificar las líneas de comunicación. Cuando la línea  $\overline{SS}$  cambia a estado bajo en un dispositivo esclavo, solo éste es seleccionado para intercambiar información por el SPI.

## **SPI como protocolo síncrono**

El SPI es un protocolo síncrono. La señal de reloj es proporcionada por el dispositivo maestro para la sincronización con el dispositivo esclavo. La señal de reloj controla el flujo de datos, en que momento cambian los datos y cuando son validos para la lectura. La frecuencia de la señal de reloj puede variar sin interrupción en el flujo de datos. La velocidad de transmisión de datos solamente cambia con la velocidad de reloj, haciendo el SPI ideal, cuando la frecuencia de reloj es imprecisa, como con un oscilador RC.

### **SPI es un protocolo Maestro-Eslavo.**

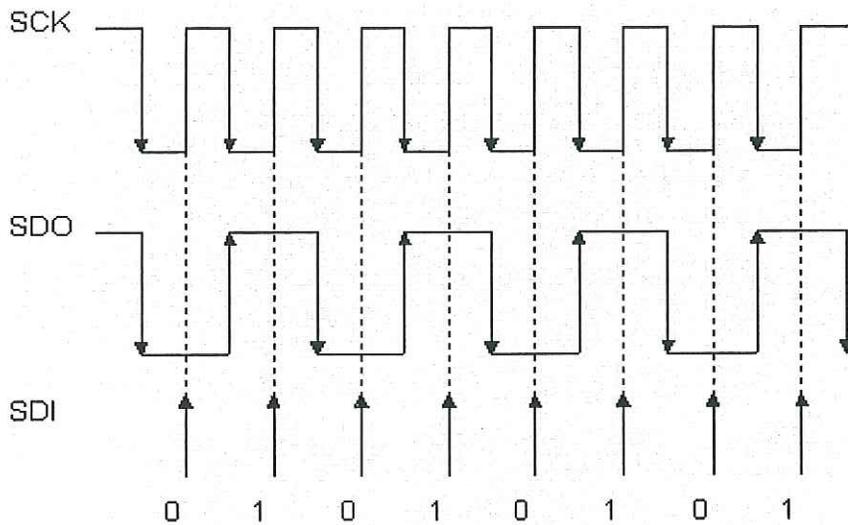
- ❖ Solamente el dispositivo maestro puede controlar la señal de reloj.
- ❖ Los datos no se transfieren sin la señal de reloj.
- ❖ Todos los dispositivos esclavos son manejados por el dispositivo maestro.
- ❖ El esclavo no puede manipular la señal de reloj.
- ❖ El SPI es un protocolo de intercambio de datos

El SPI es un protocolo de intercambio de datos. Mientras un dato se registra como salida otro dato se registra como entrada. Cuando se transmite un dato, el dato entrante debe leerse antes de transmitir otra vez. Si el dato entrante no se lee, este se pierde y puede, como resultado,

inhabilitar el SPI. Ningún dispositivo es solo transmisor o receptor, cada uno tiene uno tiene dos líneas, una de entrada y otra de salida. Estos intercambios de datos son controlados por la línea de reloj, SCK, que siempre es controlada por el dispositivo maestro. Una línea de selección de esclavo sirve para controlar exclusivamente a un dispositivo. Esta señal se utiliza cuando existe más de un esclavo en el sistema, aunque es opcional cuando solo existe un esclavo en el circuito. Esta señal es conocida como  $\overline{SS}$  y viene del acrónimo *Slave Select*. Esta línea indica cual esclavo es seleccionado cuando el maestro desea iniciar un intercambio de datos con el. La línea es activo bajo. También se usa para mejorar la inmunidad de ruido al sistema. Su función es reiniciar el esclavo cuando está preparado para recibir el siguiente dato.

En SPI, los datos cambian en el flanco de subida o en el flanco de bajada de SCK. Así es como la transferencia de datos se sincronizan con la señal de reloj. Los datos se leen en el flanco opuesto de cuando cambian. Los datos son validos solo en este punto de lectura (Figura 49).

Ejemplo de comunicación SPI. La Figura 49 ilustra como se realiza el intercambio de datos. Las flechas indican cuando las señales tienen un flanco de subida y cuando un flanco de bajada. SDI muestra cuando los datos se leen.



**Figura 49. Ejemplo de SPI en modo 1.1, Los datos solo cambian en el flanco de bajada de SCK y solo se leen en el flanco de subida del SCK.**

Como puede apreciarse, los datos son tomados en el flanco opuesto del reloj de cuando los datos cambian (Figura 49).

### **Polaridad y fase de reloj**

La polaridad y fase de reloj (CPOL, Clock Polarity) se utiliza en conjunto con el control de fase de reloj para producir una relación *reloj-datos* deseada entre el dispositivo maestro y el esclavo.

CPOL	Descripción
0	El Estado ocioso de reloj es en bajo (Activo alto).
1	El estado ocioso de reloj es en Alto. Activo bajo.

**Tabla 5. Polaridad de reloj.**

La fase de reloj (CPHA, Clock phase) en conjunción con la polaridad de reloj, manejan la relación entre los datos de las líneas SDI, SDO y el reloj. La señal de reloj se produce o recibe en la línea SCK.

<b>Modo SPI</b>	<b>CPOL</b>	<b>CPHA</b>	<b>Descripción</b>
0,1	0	0	La transmisión ocurre de una transición del estado de ocio al estado activo del reloj.
0,0	0	1	La transmisión ocurre de una transición de estado activo a estado de ocio del reloj.
1,1	1	0	Los datos se transmiten en los flancos de bajada del CLK.
1,0	1	1	Los datos se transmiten en los flancos de subida del CLK.

**Tabla 6. Relación de los modos de trabajo del SPI con la polaridad y fase de reloj.**

### **El puerto Serial Síncrono (SSP) o Puerto Serial Síncrono Maestro (MSSP) del microcontrolador PIC16F877.**

El SPI viene integrado en el PIC16F877 como módulo de Synchronous Serial Port o Master Serial Synchronous Port. Este módulo permite la comunicación serial entre dos o más dispositivos.

En esta sección se explica como trabaja este protocolo en el microcontrolador PIC16F877 de la Compañía Microchip.

El registro SSPSR del PIC16F877 es el registro de intercambio para el módulo de SPI. En este registro se intercambian los datos de salida por los de entrada con el dispositivo esclavo. Los datos de mueven en un lazo al

siguiente registro de intercambio. Viajan de la línea SDO de un dispositivo a la SDI del otro.

Una vez que los datos han sido intercambiados entre los dos dispositivos, estos se copian al registro SSPBUF, donde el programa de usuario puede leerlos.

Cuando se desea transmitir un dato, se escribe en el registro SSPBUF, el microcontrolador transfiere el dato al registro SSPSR. Si el dispositivo donde se escribe el dato es maestro, inicia la transferencia inmediatamente. Si es un dispositivo esclavo, espera la señal de reloj del maestro.

El bloque de control determina cuando se puede llevar a cabo la transferencia. En el lado del maestro, este bloque transmite las señales de reloj y la de selección esclavo ( $\overline{SS}$ ). El dispositivo esclavo espera estas señales para procesar los datos.

La señal de selección esclavo  $\overline{SS}$  se controla por programación y es una línea de E/S. Cuando termina la transferencia señal de selección esclavo  $\overline{SS}$  debe regresar a nivel lógico alto.

## **Anexo B: USART del microcontrolador**

Los experimentos de voltamperometría se controlan y programan desde una computadora personal. Para lograr esto, se usa el puerto serie de la computadora para hacer posible la comunicación con el módulo del microcontrolador PIC16F877, utilizando el protocolo RS-232. Para la comunicación en serie se utiliza el USART que viene del acrónimo Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter. También se conoce como Serial Communications Interface o SCI.

En este capítulo se explica como funciona la comunicación serial asíncrona y como se utiliza para el proyecto.

### **Descripción de la comunicación serie**

La comunicación serial puede ser sincronía o asíncrona. Es síncrona cuando se emplea una línea de reloj para la transmisión de datos y es asincronía cuando no se utiliza ninguna señal de reloj. Se utiliza una línea para recepción y otra para transmisión. La transmisión y recepción puede ocurrir al mismo tiempo, operación *full duplex*, o también pueden habilitarse independientemente.

## **Velocidad de transmisión**

En la comunicación serie se envían los datos bit por bit. Es necesario por tanto definir el tiempo en que se va a mantener vigente el valor del bit en la línea de comunicación o visto de otra forma la velocidad a la que se envían los datos. El protocolo RS-232 define algunas velocidades estándares de comunicación, estas son entre otras: 9,600, 19,200, 38,400, 115,200. En nuestro caso utilizamos la velocidad de 115,200 bits por segundo o baudios.

## **Señales de USART**

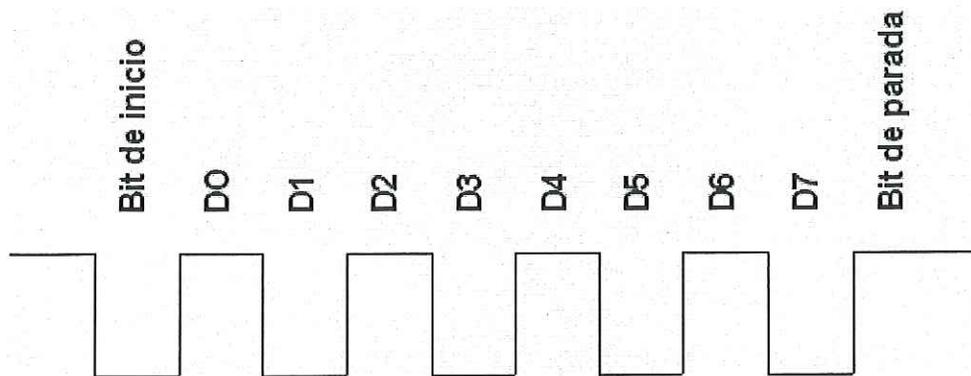
EL USART del microcontrolador es configurable para transmisión de ocho o nueve bits de datos. Las señales de entrada/salida son niveles lógicos. Para las salidas se utiliza la línea TX y para las entradas, la RX. Cuando no existe transmisión en progreso estas líneas se mantienen en uno lógico.

Cuando inicia una transmisión hay una transición a cero lógico en la señal y así se mantiene durante todo el periodo del bit conocido como de inicio. El bit de inicio se utiliza para notificar al dispositivo que recibe y sincronizar así el mecanismo que separa los bits.

El bit de inicio es seguido por los bits de datos que pueden ser 8 o 9 bits. Se transmite primero el bit menos significativo. En la Figura 50 se muestra el ejemplo para 8 bits de datos.

Para terminar se transmite un bit de alto. La transmisión termina así con la línea en alto. Después puede ocurrir un nuevo bit de inicio para la siguiente transmisión.

Como se aprecia en la Figura 50 que representa la forma de onda de las líneas TX y RX del microcontrolador. El bit de inicio es un cero y el bit de parada es un uno. Los bits de datos se envían en el orden de bit menos significativo primero.



**Figura 50. Forma de onda de la señal de transmisión.**

### **Niveles de voltaje**

Las señales de los pines del USART utilizan niveles TTL. El protocolo RS-232 trabaja con niveles de +12 y -12 voltios. Es por tanto necesario contar con un dispositivo que convierta las señales de salida de niveles TTL a niveles RS-232 y las señales de entrada de niveles RS-232 a niveles TTL. En este trabajo utilizamos el dispositivo MAX232 para cambiar las señales a los niveles requeridos.

## Diagrama de bloques de transmisión

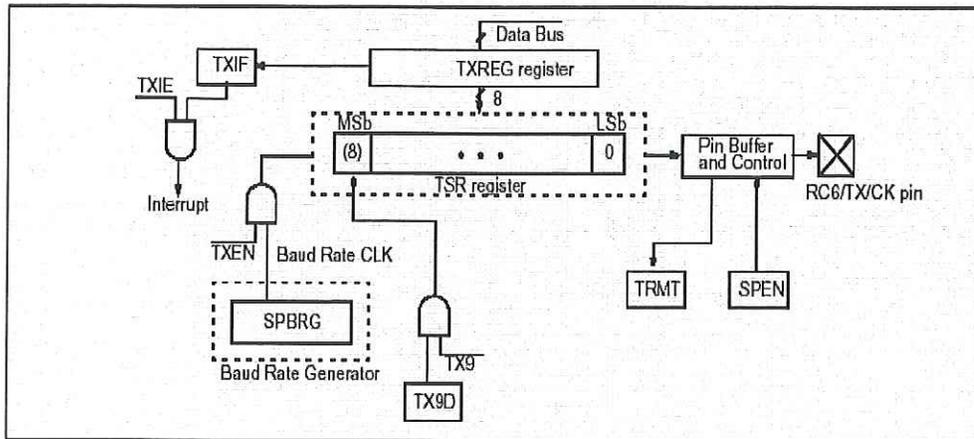


Figura 51. Bloque de transmisión del USART.

El USART se puede configurar para transmitir 8 o 9 bits. Cuando se desea utilizar 9 bits el noveno bit se almacena en el bit TX9D, ante de escribir los restantes 8 el registro TXREG. Una vez que los 8 o 9 bits se han escrito, se moverán al registro de desplazamiento. Y de aquí son movidos a la línea TX precedidos de un bit de inicio y seguidos por un bit de alto como se explicó anteriormente..

El uso separado del registro de desplazamiento permite que un nuevo dato sea escrito en el registro TXREG mientras que el dato previo todavía esta transmitiéndose. Aprovechando así al máximo el módulo.

## Diagrama de bloques de recepción

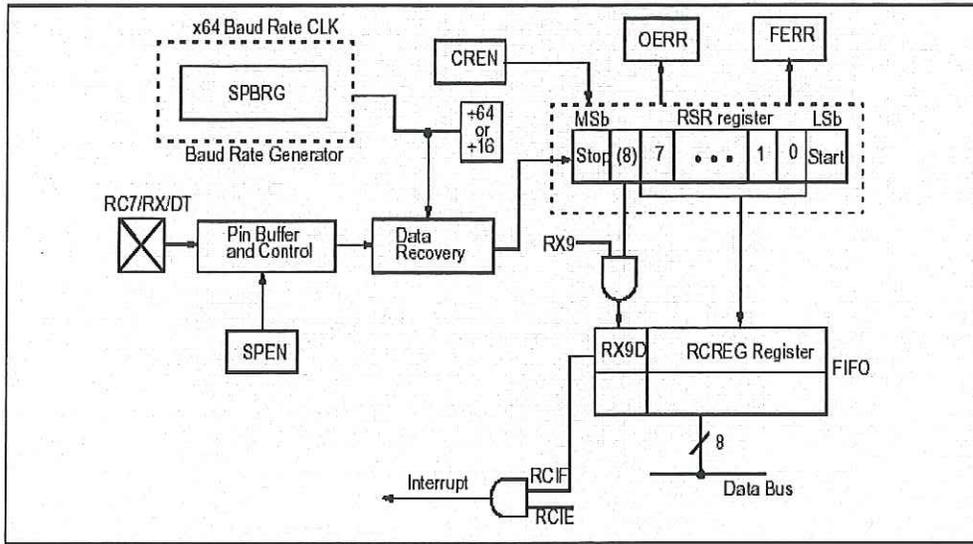


Figura 52. Bloque de recepción del USART.

El USART es configurable mediante el bit RX9 para recibir 8 o 9. Después de que el bit de inicio es detectado, ocho o nueve bits seriales se mueven bit por bit de la línea RX. Después de que el último bit se ha desplazado, se verifica el bit de parada y el dato se mueve al buffer, éste pasa el dato al registro RCREG si se encuentra vacío. Cuando el USART está configurado para recibir 9 bits, el noveno bit se guarda en el bit RX9 del registro RCSTA mientras que los otros 8 se quedan en el registro RCSTA.

### Flujo de control

El USART recibirá el dato tan pronto como la velocidad de transmisión se lo permita. En algunas circunstancias, el software que debe leer el dato del registro RCREG puede que no lo haga tan rápido como el dato se esta

recibiendo. En este caso, hay necesidad de decirle al dispositivo transmisor que suspenda la transmisión de datos temporalmente.

De forma similar, el Microcontrolador puede ser recibir una señal para que suspenda la transmisión temporalmente. Esto se hace por lo que se llama control de flujo. Existen dos métodos comunes de control de flujo, XON/XOFF y hardware.

El control de flujo XON/XOFF puede implementarse completamente por software sin ningún hardware externo, esto requiere contar con comunicación full duplex. Cuando se requiere la suspensión de comunicación, se transmite un byte XOFF al dispositivo que esta transmitiendo. Para que el dispositivo reanude la transmisión vez, se le envía un byte XON. XON y XOFF son caracteres estándar ASCII. Se debe tener cuidado cuando se transmiten otros tipos de datos en lugar de texto ASCII. Se debe asegurar de no enviar por accidente un carácter XON o XOFF.

El control de flujo por hardware emplea señales extras para controlar el flujo de datos y esta definidos como parte el protocolo de comunicaciones RS-232. Como por ejemplo, para llevar a cabo la implementación de flujo de control por hardware en el PICmicro, se deben usar líneas extras de E/S. Por lo general, una línea de salida es controlada por el dispositivo que recibe para indicar al dispositivo que esta transmitiendo suspender o reanudar transmisión. El dispositivo transmisor verifica una línea de entrada para determinar cuando los datos pueden enviarse.

## Anexo C: Características del microcontrolador PIC16F877.

El microcontrolador empleado para el Módulo de Control tiene las siguientes características de periféricos [11]:

- ❖ Timer0: Timer de 8 bits con preescalar de 8 bits.
- ❖ Timer1: Timer de 16 bits con preescalar incrementable a través de cristal / reloj.
- ❖ Timer2: contador/timer de 8 bits con un registro de periodo de 8 bits, un preescalador y un postescalador.
- ❖ Convertidor Analógico a Digital de 10 bits (multicanal).
- ❖ Puerto Serial Síncrono con SPI (modo maestro) e I<sup>2</sup>C (Maestro/Esclavo).
- ❖ Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter (USART/SCI) con 9 bits de detección.
- ❖ Puerto paralelo esclavo de 8 bits, con controles de  $\overline{RD}$ ,  $\overline{WR}$  y  $\overline{CS}$ .

Las características del microcontrolador:

- ❖ CPU de tecnología RISC
- ❖ Frecuencia de trabajo
- ❖ DC – 20 MHz reloj de entrada.
- ❖ DC-200 ns ciclo de instrucción.
- ❖ Memoria Flash de programa para hasta 8 K x 14 palabras.

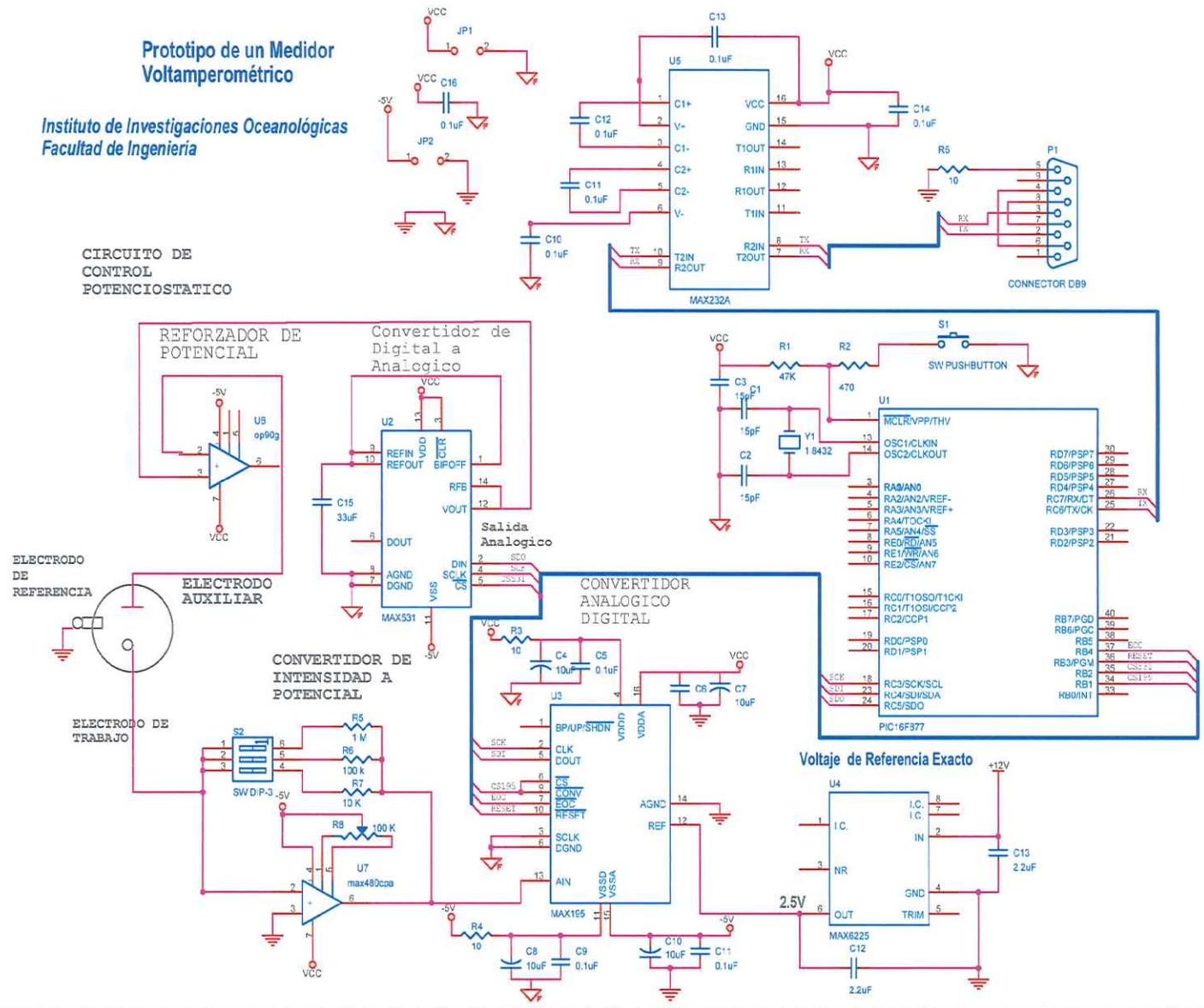
- ❖ Memoria RAM de 368 x 8 bytes
- ❖ Memoria de datos EEPROM de 256 x 8 bytes
- ❖ Interrupciones para 14 códigos
- ❖ Pila de 8 niveles.
- ❖ Direccionamiento directo, indirecto y relativo
- ❖ Voltaje de operación de 2.0V a 5.5 V.
- ❖ Fuente de corriente de 25 microamperios.
- ❖ Bajo consumo
- ❖ < 2 mA típico @ 5 V, 4 MHz.
- ❖ 20  $\mu$ A típico @ 3 V, 32 kHz
- ❖ < 2 $\mu$ A típico en bajo consumo.

Microchip presentación de 40 patas en DIP.

# Prototipo de un Medidor Voltamperométrico

Instituto de Investigaciones Oceanológicas  
Facultad de Ingeniería

CIRCUITO DE CONTROL  
POTENCIOSTATICO



Anexo D: Diagrama de prototipo del medidor voltamperométrico desarrollado.

# BIBLIOGRAFÍA

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Skoog Douglas A.; West Donald M.; Holler F. James; Crouch Stanley R. (1998). Química Analítica. McGrawHill. México: Séptima Edición.
- 2 Skoog Douglas A.; Holler F. James, Donald M. West ( 2000 ). Fundamentos de Química Analítica. Editorial Reverté. España: Cuarta Edición Volumen 1
- 3 Skoog Douglas A.; Holler F. James; y Nieman Timhoty A (2001). Principios de Análisis Instrumental, Clasificación de Los Métodos Analíticos. McGrawHill. Quinta Edición.
- 4 Skoog Douglas A.; West Donald A.; y Holler F. James (1997). Fundamentos de Química Analítica, Voltametría. Editorial Reverté. España: Cuarta Edición Volumen 2.
- 5 Webster, John G. (1999). The Measurement, Intrumentation, and Sensor Handbook; Electrochemical Composition Measurement. CRC Press LCL, pp 70-1 – 70-47.
- 6 Skoog Douglas A.; West Donald A.; y Holler F. James (1997). Fundamentos de Química Analítica, Voltametría. Editorial Reverté. España: Cuarta Edición Volumen 2. Pág. 721.

- 7 Skoog Douglas A.; West Donald A.; y Holler F. James (1997). Fundamentos de Química Analítica, Voltametría. Editorial Reverté. España: Cuarta Edición Volumen 2. Pág. 698-700.
- 8 Skoog Douglas A.; West Donald A.; y Holler F. James (1997). Fundamentos de Química Analítica, Voltametría. Editorial Reverté. España: Cuarta Edición Volumen 2. Pág. 701.
- 9 Maxim Integrated Products (1998). Manual de referencia del convertidor analógico-digital MAX195. 19-0377 Rev. 1, USA.
- 10 Maxim Integrated Products (1997). Manual de referencia del convertidor digital-analógico MAX531. 19-0172 Rev. 6, USA.
- 11 Microchip Technology Incorporated (1999). Manual de referencia del microcontrolador PIC16F877. DS30292B, USA.