



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE BIOELECTRÓNICA

Sistema portátil y reconfigurable para análisis
voltamperométrico cíclico.

Tesis que presenta

Sarai Rábago Pinedo

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Ingeniería Eléctrica

Director de la Tesis: Dr. Juan Manuel Gutiérrez Salgado

Ciudad de México

Agosto 2017

A mis padres y hermano.

Por hacer cada instante

extraordinario

Agradecimientos

A mis familia cuyo apoyo y amor incondicional me motivan a luchar por cumplir mis sueños y nunca rendirme. Gracias por enseñarme a ver siempre lo mejor en cada situación y ser ejemplos de tenacidad y determinación. Los amo y siempre tendrán mi más profunda admiración.

A mi asesor, el Dr. Juan Manuel Gutiérrez Salgado por brindarme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo, por su paciencia, por el apoyo que me brindo y el conocimiento que compartió conmigo para la realización de este proyecto.

Al Dr. Roberto Muñoz Guerrero por su apoyo y paciencia, además de los consejos brindados para la conclusión de este proyecto.

A Isabel Wens por su incondicional apoyo y palabras de aliento. Muchas gracias por su colaboración en la etapa de elaboración de soluciones químicas y por siempre tener una sonrisa para todos.

A Elba e Ilse, por compartir toda esta experiencia conmigo y ser cómplices de aventuras, risas y conocimiento. Además de ser personas admirables y regalarme siempre palabras de aliento y apoyo.

A Martin, Leo y Joaquín cuya amistad y apoyo fueron vitales en esta etapa. Sin uds no hubiera sido lo mismo.

A mis amigos Zacatecanos que siempre me animan a conseguir lo que quiero y nunca dejan de creer en mí. Gracias por nunca dejar que las vicisitudes me detuvieran y por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas.

A mis compañeros del laboratorio 11, Luis, Toño, Pedro, Anais, Miguel, Armando, Esme, Adriana, Diana, Linda por su apoyo, conocimiento y por hacer del día a día en el laboratorio una experiencia amena.

A mis compañeros de la generación 2013, fue toda una experiencia haber compartido este viaje con ustedes.

Al personal administrativo y técnico de la Sección, por su ayuda y colaboración en el proceso de este proyecto.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN por construir un ambiente apto para la investigación y fomentar el crecimiento no solo en lo académico sino también en la parte personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de Maestría.

Y a todas aquellas personas que directa o indirectamente han ayudado a que pueda culminar este sueño y seguir con nuevas aventuras y sueños por cumplir.

Gracias totales.

Contenido

Capítulo I.....	1
Introducción.....	1
1.1 Presentación.....	1
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Objetivo general	4
1.3.1 Objetivos particulares	4
1.4 Estructura de la tesis.....	5
Capítulo II.....	6
Antecedentes y Estado del Arte.....	6
2.1 Técnicas de análisis electroquímico	6
2.1.1 Voltamperometría.....	6
2.1.1.1 Voltamperometría cíclica	8
2.2 Análisis Multivariable	11
2.2.1 Redes Neuronales Artificiales	12
2.3 Computadoras de una sola placa	15
2.4 Estado del arte	16
Capítulo III	20
Desarrollo	20
3.1 Potenciostatos comerciales	20
3.2 Solución Propuesta	20
3.3 Etapa Digital.....	22
3.3.1 Implementación de MLP en Intel Galileo Gen2.....	26
3.3.2 Interfaz gráfica.....	30

3.2 Etapa Analógica.....	35
3.2.1 Convertidor Digital Analógico	36
3.2.2 Potenciostato.....	37
3.2.3 Convertidor Analógico-Digital.....	39
3.3 Alimentación del sistema	40
3.4 Pruebas al PCB del potenciostato.....	41
3.5 Generalidades del sistema	43
3.6 Pruebas del sistema.....	45
Capitulo IV	48
Resultados y Discusión.....	48
4.1 Resultados de las medidas AUTOLAB vs Sistema desarrollado	50
4.2 Modelo MLP	50
4.4 Comparación con sistemas comerciales	54
4.2 Discusión	54
Capítulo V	57
Conclusiones y perspectivas	57
5.1 Sugerencias para trabajo a futuro	58
Referencias	59
Apéndice A.....	65
Diseño Factorial.....	65
Apéndice B	69
Graficas comparativas	69

Resumen

Actualmente las técnicas electroquímicas son utilizadas en muchas aplicaciones industriales, tales como síntesis de productos farmacéuticos, control de calidad, industria alimenticia, tratamientos de residuos, recuperación de metales pesados, análisis ambiental, etc. Muchas de esas aplicaciones requieren que los análisis sean *in situ*, por lo que la tendencia es desarrollar instrumentación necesaria para realizar la adquisición de datos y su análisis en tiempo real.

Una de las técnicas más utilizadas en el análisis electroquímico es la Voltamperometría cíclica. Dentro de las ventajas que presenta esta técnica es que gracias a que las reacciones se producen en la superficie del electrodo, el resultado no depende del volumen de la muestra. Otra ventaja que presenta es la capacidad de realizar el análisis sin necesidad de un pretratamiento de la muestra.

El presente trabajo aborda el desarrollo de un sistema portátil y reconfigurable para análisis voltamperométrico cíclico que permita la adquisición, despliegue, almacenamiento y procesamiento de los datos obtenidos, haciendo uso de Redes Neuronales Artificiales para cuantificar la concentración de hasta 5 analitos de interés.

Abstract

Electrochemical techniques are currently used in many industrial applications, such as pharmaceutical products synthesis, quality control, food industry, waste treatment, recovery of heavy metals, environmental analysis, etc. Many of these applications require *in situ* analysis, so the trend is to develop the instrumentation needed to perform data acquisition and analysis in real-time.

One of the techniques most used in electrochemical analysis is Cyclic Voltammetry. Among the advantages of this technique is that because the reactions occur on the electrode surface, the result does not depend on the volume of the sample. Another advantage is the capacity to perform the analysis without need of pretreatment of the sample.

The present work describes the development of a portable and reconfigurable system for cyclic voltammetric analysis that allows the acquisition, display, storage and processing of the data obtained using Artificial Neural Networks to quantify the concentration of up to 5 analytes of interest.

Capítulo I

Introducción

1.1 Presentación

En la actualidad, se ha incrementado el interés por analizar los procesos electroquímicos presentes en distintas soluciones, debido a que la información que se obtiene de ellos resulta de gran utilidad en aplicaciones como el monitoreo de agentes contaminantes medioambientales, el control de calidad en las líneas de producción de la industria alimentaria y farmacéutica, así como en la determinación de los niveles de glucosa, dopamina y serotonina en el sector salud.

Dentro de las distintas técnicas de análisis electroquímico podemos encontrar la potenciometría, coulombimetría, electrogravimetría, voltamperometría, electroforesis, entre otras. Las ventajas que presentan estas técnicas se asocian principalmente con su capacidad para obtener información analítica suficiente mediante la cual es posible caracterizar muestras conociendo los mecanismos de reacción presentes en ellas, así como también la capacidad de determinar concentraciones de múltiples analitos con límites de detección bajos.

Gracias al desarrollo electrónico actual, el empleo de técnicas electroquímicas comunes ha migrado de ambientes típicos de laboratorio a aplicaciones *in situ*, en donde se puede obtener información robusta y útil en tiempo real para tomar acciones pertinentes de acuerdo a dicha información. En este aspecto, durante los últimos años diversos trabajos de investigación se han dado a la tarea de desarrollar dispositivos portátiles que permitan realizar análisis electroquímicos en campo.

Una de las técnicas de análisis electroquímico comúnmente implementada en estos dispositivos es la voltamperometría cíclica, porque la información que proporciona no solo permite la caracterización de electrodos a partir de la identificación de potenciales de oxidación y reducción de las especies electro activas presentes en la solución, sino también cuando se combina con herramientas de procesamiento adecuadas, es posible cuantificar simultáneamente concentraciones de múltiples analitos [1-5]. La manera convencional en la que se lleva a cabo el análisis de las señales obtenidas con estos sistemas es extrayendo la información obtenida y procesándola fuera de línea en una computadora por medio de una herramienta quimiométrica.

Comúnmente, para el procesamiento de señales voltamperométricas se emplean técnicas de análisis multivariable como las Redes Neuronales Artificiales de tipo perceptrón multicapa (MLP, por sus siglas en inglés) debido a que estas herramientas permiten establecer modelos adecuados para la cuantificación simultánea de concentraciones de compuestos presentes en una solución [6].

1.2 Planteamiento del problema

Actualmente, los Sistemas Portátiles de Voltamperometría Cíclica (SPVC) no cuentan en su diseño con la integración de una etapa con la capacidad del procesamiento de la señal obtenida. La incorporación de una etapa de procesamiento en un SPVC permitiría ahorrar tiempo de análisis y caracterización electroquímica de una muestra haciendo posible obtener información útil de manera eficaz en el sitio de interés, sin necesidad de recurrir al típico procedimiento de recolección de muestra y traslado a laboratorio que puede alterar los resultados obtenidos si las condiciones de conservación y almacenaje de las muestras no son cuidadosamente vigiladas.

Gracias a la evolución de dispositivos programables y a los grandes niveles de integración de componentes electrónicos, actualmente se han desarrollado las computadoras de una sola placa (SBC, por sus siglas en inglés) que además de tener integrados microprocesadores capaces de realizar tareas de procesamiento avanzadas, cuentan con una mayor capacidad

de memoria y puertos periféricos, por lo que representan una alternativa adecuada para el desarrollo de un SPVC que integre no solo la etapa de adquisición y almacenamiento de las señales voltamperométricas sino también la implementación de herramientas de procesamiento que establezcan modelos de cuantificación, otorgando al dispositivo capacidades de reconfiguración mediante ajustes de software.

Como ya se había mencionado, una de las herramientas de procesamiento más utilizadas para el análisis de señales voltamperométricas son los MLP. Sin embargo, uno de los problemas al realizar la implementación de los MLP en hardware es el costo computacional que éstos demandan, ya que al llevar a cabo su programación se requiere realizar las operaciones asociadas con la interconexión entre neuronas (que pueden ser cientos) y la evaluación de funciones de activación, lo que se traduce en un consumo de una importante cantidad de recursos del dispositivo. Afortunadamente, las características presentadas por las SBC, permiten la implementación de un MLP como herramienta de procesamiento dentro de un SPVC debido a que cuentan con los recursos suficientes de memoria y procesamiento dentro del microprocesador.

Por otra parte, la mayoría de SPVC desarrollados permiten la reconfiguración de los parámetros del barrido voltamperométrico aplicado mediante su herramienta de control. En este sentido al incorporar una etapa de procesamiento, resulta conveniente dotar al sistema de la capacidad de reconfigurar no solo los parámetros del barrido sino también del modelo de calibración basado en MLP. Esta versatilidad en el diseño del SPVC le permitirá a futuro distintas posibilidades de aplicación.

En el presente trabajo se desarrolló un SPVC basado en una computadora de una sola placa, que sea capaz de integrar la adquisición de la señal voltamperométrica con el procesamiento de la misma, al implementar un MLP destinado a cuantificar la concentración de múltiples analitos presentes en una solución. Mediante una interfaz gráfica, el sistema permitirá la reconfiguración de los parámetros del barrido y la selección del modelo de MLP para realizar el procesamiento.

1.3 Objetivo general

Diseñar e implementar un sistema electroquímico portátil de voltamperometría cíclica mediante una SBC que permita el uso de arreglos electroquímicos de dos sensores y que a partir de los registros electroquímicos obtenidos en combinación con una Red Neuronal Artificial (RNA) tipo MLP, programada dentro de la misma plataforma, cuantifique los analitos de interés en una muestra acuosa. El sistema registrará las señales obtenidas en un dispositivo de almacenamiento extraíble y contará con una interfaz gráfica que permita la configuración de los parámetros del barrido de excitación, la visualización de los registros, la selección del modelo de cuantificación y el despliegue de los resultados obtenidos.

1.3.1 Objetivos particulares

- Implementar en una SBC, un sistema electroquímico portátil capaz de:
 - Generar el barrido de excitación para voltamperometría cíclica con los parámetros de voltaje pico superior, voltaje pico inferior, paso de potencial, velocidad de barrido, numero de ciclos, voltaje inicial y final.
 - Realizar la adquisición de señales voltamperométricas de dos sensores a la vez y almacenarlas en una memoria microSD.
 - Implementar modelos de MLP entrenados fuera de línea mediante el toolbox de Redes Neuronales de Matlab, mismos que serán almacenados previamente en una microSD.
- Desarrollar una interfaz gráfica que permita el control del sistema y el despliegue de valores de concentración obtenidas del procesamiento, para cada especie química.
- Efectuar pruebas para verificar el correcto funcionamiento de las características de reconfiguración del sistema variando los parámetros del barrido y realizando la implementación de distintos MLPs.
- Llevar a cabo pruebas de validación para la implementación de distintos modelos de MLP basadas en la comparación del resultado obtenido entregado por el sistema y el resultado obtenido en MATLAB.

- Realizar pruebas con el sistema desarrollado y uno comercial en soluciones que contengan al menos dos analitos a cuantificar, a fin de evaluar el desempeño del sistema desarrollado con respecto al comercial.

1.4 Estructura de la tesis

La presente tesis se encuentra dividida en cinco capítulos. En el primer capítulo se ha expuesto la problemática que existe respecto a los sistemas electroquímicos de medición voltamperométrica y se han establecido los objetivos que se propone cumplir en este trabajo.

En el segundo capítulo se mencionan los conceptos más relevantes de las técnicas de análisis electroquímico, en especial de la voltamperometría y las técnicas que se utilizan para el análisis de sus señales, en este caso, las redes neuronales artificiales. También se describen nuevas tecnologías de hardware como lo son las computadoras de una sola capa en el diseño de instrumentación electroquímica y se presenta el estado del arte de los potenciostatos portátiles que se han desarrollado hasta ahora.

En el tercer capítulo se describe la solución propuesta y el desarrollo de esta, así como los elementos a utilizar y las pruebas a las que fue sometido el sistema desarrollado en la presente tesis. El cuarto capítulo muestra los resultados obtenidos para las distintas pruebas efectuadas al sistema y se realiza una discusión sobre lo obtenido.

Finalmente, el quinto capítulo contiene las conclusiones a las que se llegó de acuerdo a los resultados obtenidos y las perspectivas futuras del presente trabajo.

En los apéndices se incorporan la metodología que se siguió para elaborar las muestras químicas para las pruebas del sistema y la comparación que se realizó entre las señales obtenidas con el sistema desarrollado y el potenciostato comercial PGSTAT128N con fin de validar el sistema.

Capítulo II

Antecedentes y Estado del Arte

2.1 Técnicas de análisis electroquímico

Las técnicas de análisis electroquímico se encargan del estudio de la interacción entre la electricidad y la química, por medio de mediciones de las magnitudes eléctricas (corriente y potencial) y su relación con parámetros químicos [7]. Las ventajas que presentan este tipo de técnicas son: instrumentación relativamente barata, amplios rangos de detección de concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos, tiempos de análisis rápidos y determinación simultánea de varios analitos [8].

2.1.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica que se desarrolló gracias al descubrimiento de la polarografía en 1922 por Jaroslav Heyrovsky. La característica común de todas las técnicas voltamperométricas es la aplicación de un potencial (E) a un electrodo y la monitorización de la corriente resultante (I) que fluye a través de la celda electroquímica. Por lo tanto, todas las técnicas voltamperométricas pueden describirse como una función de I y E. Estas técnicas son consideradas activas (en oposición a las técnicas pasivas como la potenciometría) porque el potencial aplicado a la solución produce un cambio en la concentración de una especie electro activa en la superficie del electrodo por medio de su reducción u oxidación electroquímica [9]. A pesar de que los diferentes tipos de técnicas voltamperométricas pueden parecer muy diferentes a primera vista, sus principios fundamentales y aplicaciones derivan de la misma teoría electroquímica y se diferencian principalmente por la forma de onda del potencial aplicado. Las principales técnicas de voltamperometría son: lineal, cíclica y diferencial de pulsos.

Para realizar medidas de señales voltamperométricas se utilizan celdas electroquímicas de tres electrodos las cuales se componen por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar (contraelectrodo), como se observa en la figura 2.1.

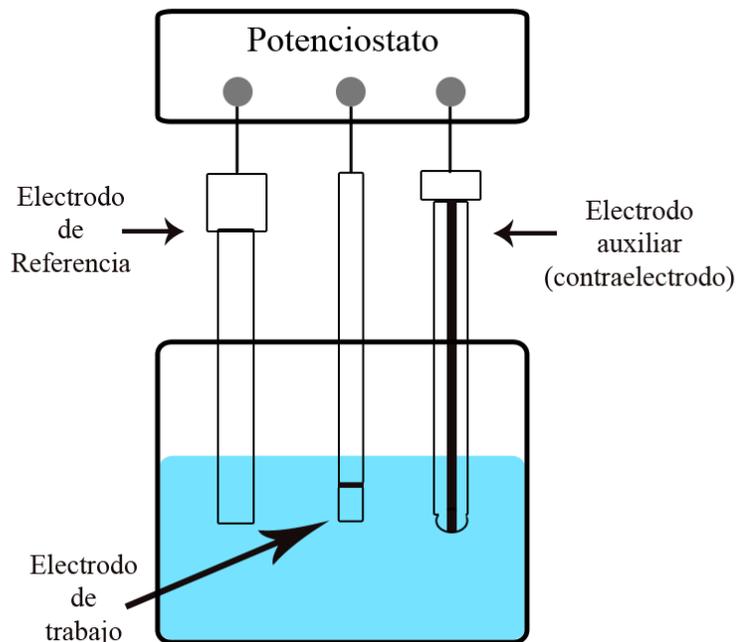


Fig. 2.1 Celda electroquímica para análisis voltamperométrico.

Cada electrodo dentro de la celda electroquímica cumple con determinada función como se describe a continuación:

- Electrodo de trabajo: es el electrodo sobre el que se realizan las medidas. El objetivo es poder aplicarle una tensión controlada y medir la corriente que circula por él.
- Electrodo auxiliar (contraelectrodo): constituido generalmente por un conductor de metal noble, como el platino, sirve para hacer pasar la corriente procedente de la fuente al electrodo de trabajo a través de la disolución.
- Electrodo de referencia: cuya función es mantener un potencial constante en la solución para que toda la corriente de la fuente pase desde el electrodo auxiliar hacia el electrodo de trabajo.

La reducción u oxidación de una sustancia en la superficie de un electrodo de trabajo, con el potencial aplicado apropiado, da como resultado la generación de una corriente debido a la ganancia o pérdida de electrones. La corriente generada es una medida cuantitativa de cuán rápido se está reduciendo u oxidando una especie en la superficie del electrodo. El valor actual de esta corriente se ve afectado por muchos factores adicionales, principalmente la concentración de las especies redox, el tamaño, la forma y el material del electrodo de trabajo, la resistencia de la disolución y el número de electrones transferidos [9].

El potenciostato es el elemento más importante dentro de la instrumentación voltamperométrica. Su tarea consiste en aplicar el potencial y monitorear el comportamiento de la corriente en la celda electroquímica. Este instrumento ejecuta el control al suministrar el barrido de potencial a través de un electrodo auxiliar y midiendo el flujo de corriente en la celda electroquímica entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

2.1.1.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV), una de las técnicas electroanalíticas más utilizadas debido a su capacidad para caracterizar un sistema electroquímico. Esta técnica consiste en aplicar una rampa de potencial al electrodo de trabajo hasta un valor pico máximo, para después invertir la dirección del barrido, regresando al valor inicial. Los parámetros que describen el barrido característico de esta técnica son: potencial inicial (V_i), potencial final (V_f), valor pico máximo (V_{pmax}), valor pico mínimo (V_{pmin}) y paso de potencial (V_{step}) como se observa en la figura 2.2.

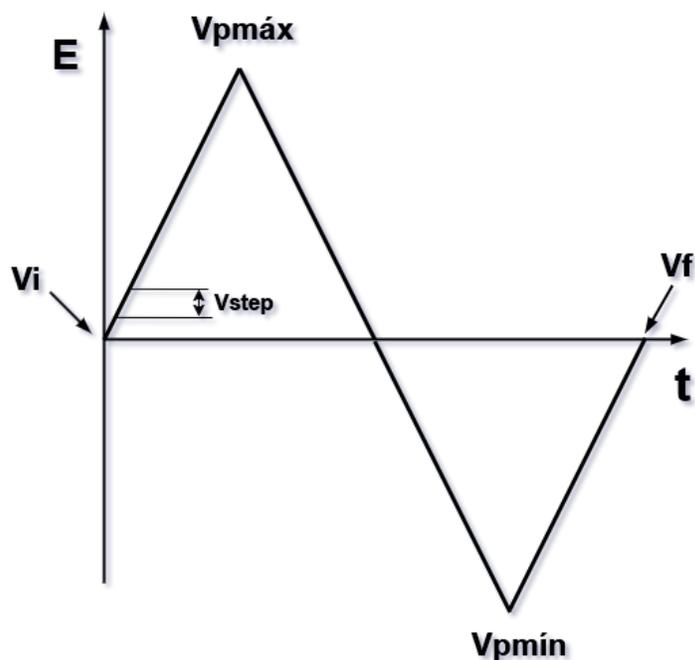


Fig. 2.2 Parámetros característicos del barrido de potencial cíclico.

Los valores de corriente obtenidos por el potenciostato se utilizan entonces para trazar el voltamperograma cíclico graficándolos contra el potencial aplicado como se muestra en la figura 2.3 lo que permite la caracterización de la oxidación y reducción de especies químicas en el rango de potencial del barrido aplicado [10]. Los intervalos del rango de potenciales se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos.

En la figura 2.3 se muestran las características de un voltamperograma cíclico [11], donde:

- E_p^c = potencial de pico catódico
- E_p^a = potencial de pico anódico
- I_p^c = intensidad de corriente de pico catódico
- I_p^a = intensidad de corriente de pico anódico

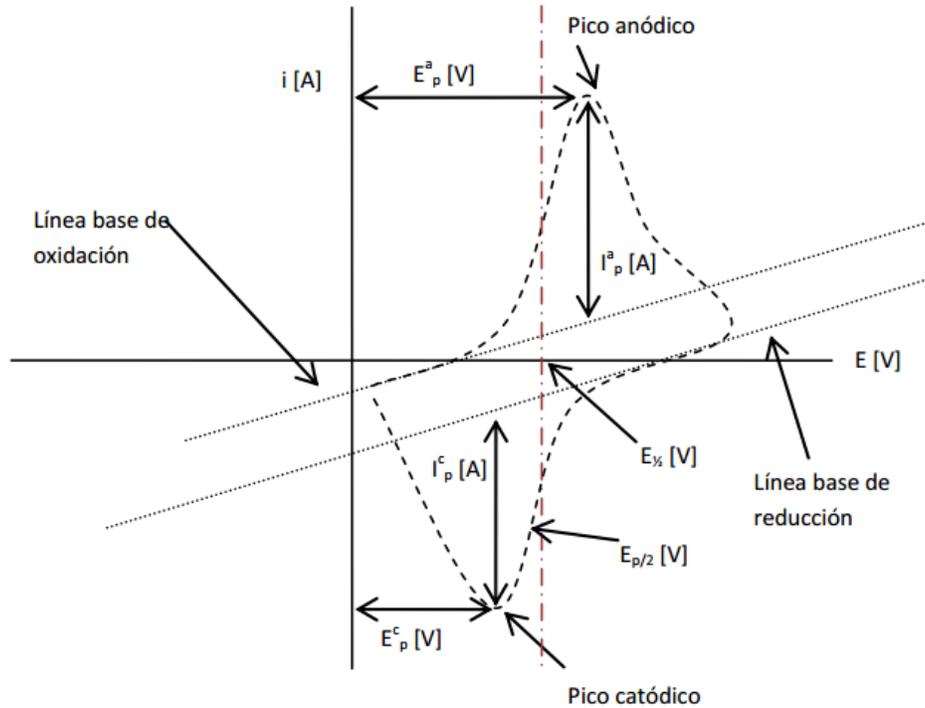


Fig. 2.3 Voltamperograma cíclico.

La corriente que se produce al aplicar el voltaje en la solución tiene dos componentes: la corriente farádica y la corriente capacitiva. La corriente farádica es originada por la oxidación o reducción de las especies electro activas presentes en la solución. La corriente capacitiva se produce debido a la doble capa que se forma en la interfaz electrodo-solución por la atracción o repulsión de cationes y aniones en el electrodo [7].

La principal ventaja en el uso de la técnica de voltamperometría cíclica es que gracias a la información proporcionada se pueden determinar los voltajes de oxidación y reducción de los analitos, observar si se producen procesos reversibles e irreversibles en la solución analizada, aproximar las concentraciones de los analitos presentes en la muestra de acuerdo a su relación con la corriente generada por el potencial de excitación y caracterizar los electrodos con los que se realiza la técnica [12].

Una de sus principales desventajas respecto a otras técnicas voltamperométricas es que al utilizar un mismo electrodo para realizar la técnica voltamperométrica cíclica y la diferencial de pulsos, el límite de detección de la primera será mayor al registrado por la

segunda, debido a que en la voltamperometría cíclica se registran la corriente farádica y la corriente capacitiva presentes en la solución, mientras que en la voltamperometría diferencial de pulsos se disminuye la contribución de la corriente capacitiva al realizar la sustracción de los valores de corriente al iniciar y terminar el pulso de tensión aplicado [9].

2.2 Análisis Multivariable

Las señales obtenidas de los sensores voltamperométricos son complejas debido a que al realizar la medición de la corriente no solo se adquiere información del elemento de interés, sino también de especies interferentes que reaccionan con los analitos. Por lo que poder extraer información útil de la que no es y ser capaz de interpretar los datos para que puedan ser utilizados en modelos para predicción, se ha convertido en una tarea compleja que hace indispensable el uso de herramientas de procesamiento multivariable [13].

Los métodos de análisis multivariable permiten determinar la contribución de varios factores en un evento o resultado. En los registros voltamperométricos, estos factores están relacionados con las señales de cada sensor, mientras que la variable a modelar se relaciona con la concentración de los analitos presentes en la muestra analizada [13]. Este tipo de métodos permite la extracción de características de la señal voltamperométrica para desarrollar un modelo matemático adecuado [14].

La Química Analítica es una de las áreas que se ha visto beneficiada con el uso de técnicas multivariadas para el procesamiento y análisis de las señales obtenidas por métodos electroquímicos, siendo la exploración de datos, clasificación de muestras y calibración las principales aplicaciones.

En la exploración de datos se busca visualizar las variaciones en un conjunto de datos multivariable para determinar si contiene información que permita discriminar si contienen o no datos útiles para desarrollar un modelo de cuantificación o clasificación. Los métodos de análisis multivariable comúnmente utilizados para esta aplicación son: Análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) y el análisis de clústers por medio

de técnicas como determinar el nivel de similitud entre dos muestras calculando la distancia entre ellas en un espacio dimensional J , siendo la distancia Euclideana uno de los métodos de medición de distancia comúnmente utilizado [14].

La clasificación de muestras es utilizada en distintas aplicaciones analíticas en donde no se requiere un análisis cuantitativo de la muestra, sino que se busca conocer únicamente los diferentes analitos presentes en una solución más no la concentración de cada uno en ella. Las técnicas más utilizadas para esta aplicación son PCA y RNA [14].

En el caso particular de este trabajo, la cuantificación es la aplicación que permitirá realizar el procesamiento de los datos voltamperométricos para determinar la concentración de uno o más analitos interés. Para este tipo de aplicación se utilizan métodos multivariables como Filtros Kalman, regresión lineal múltiples (MLR, por sus siglas en inglés), regresión de componentes principales (PCR, por sus siglas en inglés), regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés) y RNA. El problema que presentan técnicas como MLR, PCR y PLS es que son capaces de producir modelos de calibración cuando los datos presentan un comportamiento lineal, mientras que mediante las RNA es posible producir modelos de cuantificación para un conjunto de datos que tenga comportamiento lineal y no lineal [14].

2.2.1 Redes Neuronales Artificiales

Los seres humanos contamos con un excepcional procesador: el cerebro. Éste nos permite recolectar información de nuestro alrededor por medio de nuestros sentidos para almacenarla o compararla con la información ya existente y producir una respuesta a pesar de que la información sea nueva. Según estudios anatómicos del cerebro, las neuronas (unidades básicas de procesamiento en el cerebro) y las conexiones que existen entre ellas (conocidas como sinapsis), son la clave en el proceso cognitivo del ser humano. En base a estos elementos surge la iniciativa de imitar el comportamiento del cerebro, motivo por el cual se desarrollaron las RNA.

Uno de los tipos de RNA más utilizados es el MLP. Este tipo de red es utilizada para aplicaciones de clasificación, modelado, predicción de series temporales, control discreto, etc. [15]. El MLP es una red tipo *feedforward* (con alimentación hacia adelante), lo que nos indica que la conexión entre capas es de manera consecutiva y hacia adelante, es decir, no existen conexiones de retroalimentación ni conexiones que salten de una capa para ir a una anterior.

Para que la RNA realice satisfactoriamente la tarea a la que estará destinada, es necesario someterla a un proceso de aprendizaje, por medio de un algoritmo de entrenamiento. En el cual los pesos de las conexiones se van ajustando de manera que puedan modelar correctamente la relación entrada salida. El aprendizaje se puede clasificar en dos grandes categorías: aprendizaje supervisado y aprendizaje no supervisado, para este tipo de aplicaciones es común utilizar el aprendizaje supervisado. En éste se proporciona un conjunto de entrenamiento, es decir, las entradas del sistema y sus respectivos objetivos. Los pesos se ajustan para minimizar el error entre la salida de la red y la salida deseada. Es necesario que el conjunto de entrenamiento sea representativo al modelo. Un conjunto de entrenamiento no representativo no puede producir un modelo confiable y general [16].

El algoritmo de entrenamiento más conocido para el MLP es el de retropropagación (*backpropagation*) cuyo funcionamiento consiste en facilitar a la red un conjunto de pares de entradas y salidas para posteriormente seguir con un ciclo de propagación-adaptación de dos fases. En la primera fase, se aplica la entrada a la primera capa de la red y se va propagando a las capas posteriores hasta llegar a obtener una salida en la última capa. Para el inicio de la fase dos, se compara la salida obtenida con la salida deseada y se calcula el error entre ellas. Los pesos de la última capa se ajustaran en base al error calculado y se retro propagarán hacia la capa anterior, ajustando los pesos de cada capa hasta llegar a la capa de entrada, para hacer que la red converja a un estado que permita codificar todos el conjunto de entrenamiento [17].

El MLP ha demostrado tener un buen rendimiento para el procesamiento de señales voltamperométricas como se describen en los siguientes trabajos.

En 2016 Faura et al [18] realizaron la cuantificación de triptofano, tirosina y cisteína mediante el uso conjunto de voltamperometría cíclica y RNA, llevando a cabo un reprocesamiento de los datos mediante la transformada rápida de Fourier. Los coeficientes de correlación obtenidos para los 3 analitos, tanto en entrenamiento como en prueba, superaron el 0.95.

En el mismo año Zhao et al [19] determinaron la concentración de Pb(II) en presencia de Cd(II) con voltamperometría de onda cuadrada y RNA, obteniendo coeficientes de correlación de 0.999 para el entrenamiento y 0.998 para la prueba y un error absoluto promedio de 0.89 para el entrenamiento y 1.52 para la prueba.

En el laboratorio 11 de la sección de Bioelectrónica del CINVESTAV, también se han desarrollado RNA para la determinación de concentraciones, como en 2012 Cetó *et al* [20] reportan la determinaciones de índices polifenólicos en vinos empleando las señales obtenidas de una lengua voltamperométrica con electrodos de grafito époxico. Las muestras de vino fueron analizadas usando voltamperometría cíclica sin un pretratamiento de las mismas. Las medidas voltamperométricas obtenidas fueron sometidas a un reprocesamiento con la Transformada Wavelet Discreta (DWT, por sus siglas en inglés) que resultó una herramienta adecuada para la compresión de los datos conservando la información relevante. La información resultante del reprocesamiento se utilizó en dos herramientas de análisis multivariable, una lineal como lo es PLS y una no lineal como las RNA, obteniendo en ambos casos resultados de coeficientes de correlación por encima de 0.9, siendo los modelos de RNA más robustos que los de PLS.

2.3 Computadoras de una sola placa

Las computadoras de una sola placa (SBC, *Single board computer* por sus siglas en inglés) son dispositivos que tienen un microprocesador, memoria y algún tipo de puertos E/S que le permite funcionar como una computadora. Con tamaño y peso reducido, compatibilidad con periféricos, alta capacidad de procesamiento y precios accesibles, las SBC representan

buenas herramientas para control de dispositivos portátiles y sistemas embebidos. Los fabricantes más importantes de SBC son: Beagleboard, Raspberry Pi, Intel, RioTboard, Pandaboard, Qualcomm [21].

Las herramientas de programación/depuración de las SBC suelen ser gratuitas y de código abierto, como las basadas en un entorno de desarrollo integrado (IDE, por sus siglas en inglés) de Eclipse. Existen otras opciones de programación que se adaptan a un procesador específico como los que incluyen ARMs DS-5 o entornos de programación específicos del proveedor como CodeWarrior de Freescale o Code Composer Studio de Texas Instruments.

La versatilidad que ofrecen las SBC permiten su incursión en aplicaciones tan variadas como instrumentación electroquímica [22-24], monitoreo de variables eléctricas en líneas de alto voltaje [25], supervisión remota de áreas de cultivo mediante sistema de video [26], supervisión y control industrial a través de teléfonos inteligentes [27] y detectores subacuáticos en tiempo real de eventos bioacústicos [28].

2.4 Estado del arte

Respecto a los avances en la instrumentación electroquímica para análisis voltamperométricos se pueden encontrar sistemas portables que emplean métodos de análisis simples [29]. Sin embargo, la mayoría de ellos no integran herramientas de procesamiento avanzado y no permiten la reconfiguración de los parámetros de manera sencilla, destinando su uso solo para aplicaciones específicas como las que se mencionan a continuación.

Uno de los primeros trabajos que sirvió como base para el desarrollo del sistema fue el reportado en el 2006 por Christidis *et al.* [29] en el cual desarrollaron un instrumento electroquímico portátil para realizar mediciones voltamperométricas *in situ* con el objetivo de determinar metales en el suelo. El sensor utilizado para este sistema fue un sensor serigrafiado hecho de carbono. El sistema se desarrolló en un microcontrolador, encargado

de generar la señal de excitación de forma binaria y la convierte en analógica a través del DAC para excitar la celda electroquímica. La corriente del electrodo de trabajo es convertida a voltaje y digitalizada por el ADC del microcontrolador para posteriormente analizarse e identificar los metales por medio de un método estadístico usando datos almacenados dentro de una base de datos de metales pesados.

En 2013, Lillehoj *et al.* [22] implementaron una plataforma electroquímica en un teléfono móvil para la detección de una proteína que se utiliza como biomarcador para la malaria. La plataforma cuenta con una aplicación Android que permite configurar los parámetros relevantes para el proceso amperométrico. Para el control de la instrumentación se utilizó una tarjeta de desarrollo Teensy 2.0 y el potenciostato fue adquirido de Palm Instruments BV en Houten, Holanda.

Díaz Cruz *et al.* [23] , en 2014 aplicando el uso de nuevas tecnologías de hardware, presentaron un potenciostato miniaturizado con el chip LMP91000 para la detección de biomarcadores por medio de voltamperometría cíclica. Este dispositivo cuenta como herramienta de control con una BeagleBone, una SBC que permite alimentar el LMP91000 y controlarlo vía su interfaz I²C. Los datos obtenidos con este sistema son almacenados en la memoria del microprocesador y pueden ser exportados a un archivo de texto a través de un protocolo de comunicación con seguridad (*Secure Shell*) para su posterior análisis y visualización en una computadora mediante una rutina de Matlab.

En ese mismo año, Baltuano *et al.* [30] diseñaron y construyeron un potenciostato de bajo costo para su uso en la cuantificación de iones de metales pesados en agua. El sistema utiliza un Arduino Duemilanove para generar la rampa de voltaje y los niveles de la señal rectangular aplicados a la celda electroquímica. Los dispositivos como el ADC y DAC de 12 bits cada uno se controlan por medio del protocolo SPI. Cuenta con un software dedicado que permite controlar las variables del barrido y recuperar los datos del barrido una vez terminada la adquisición. Este dispositivo permite realizar la técnica voltamperométrica de redisolución anódica.

En el 2015, Kellner *et al.* [31] construyeron un potenciostato para realizar mediciones ambientales con una interfaz fácil de usar. Basando su diseño en un controlador digital PI y un microcontrolador ATMEGA328, el sistema desarrollado permite enviar las mediciones realizadas a la PC en tiempo real, exportar los datos en diversas extensiones y realizar un filtrado digital a la señal obtenida. Este potenciostato fue diseñado para electrodos serigrafiados y fue comparado con el potenciostato desarrollado por Rowe *et al.* [32] y con un potenciostato comercial, obteniendo resultados similares, por lo que representa una alternativa económica y precisa para el análisis electroquímico en aplicaciones ambientales.

También en 2015, Lee *et al.* [33] implementaron un sistema portable de medición voltamperométrica cíclica basado en una FPGA para un biosensor enzimático. El FPGA se comunica con un software dedicado para recibir los parámetros configurados por el usuario. Dichos parámetros son la velocidad de barrido, en un rango de 10 a 900mV/s; amplitud de punto de inicio, amplitud de punto final ambas en un rango de -1.25 a 1.25V y número de ciclos definiéndolo como cualquier entero mayor a cero. Este dispositivo cuenta con dos modos de operación: el modo tiempo real y el modo *Burst*. El modo tiempo real permite monitorear los datos a través del software dedicado, mientras que el modo *Burst* consiste en una adquisición de los datos mucho más rápida que en el modo real ya que se reduce la interacción con la PC mientras se realiza el barrido. Por lo que en modo tiempo real a pesar de tener las mismas características el barrido, se obtendrán un menor número de datos.

En el mismo año, Huang *et al.* [34] llevaron a cabo un sistema en un chip (SOC, por sus siglas en inglés) para procesar señales biomédicas mediante un potenciostato en tiempo real. El sistema incluye un microcontrolador con una XRAM y un potenciostato analógico. El sistema cuenta ya con un barrido cíclico por default y es posible reconfigurar las características re-escribiendo el programa con una EEPROM externa. Los datos obtenidos al realizar el barrido son almacenados en la XRAM o enviado a otros dispositivos mediante los protocolos UART, SPI o I²C.

Finalmente en el 2016, Dvorak *et al.* [35] describen la arquitectura de un instrumento compacto de medición electroquímica capaz de realizar análisis de voltamperometría lineal,

de pulso normal, de onda cuadrada, diferencial de pulsos y cíclica. El sistema está compuesto de una parte analógica de proceso, una parte de control y adquisición, un generador de funciones y un software dedicado que permite el control del dispositivo. La parte de control y adquisición y el generador de funciones están implementados en una FPGA. Cuenta con dos convertidores digital analógicos de 20 bits y dos convertidores analógicos digitales de 18 bits que transfieren la información adquirida a la PC.

En el laboratorio 11 de la Sección de Bioelectrónica del CINVESTAV, se han desarrollado trabajos relacionados con el desarrollo de un potencióstato, así como también con la implementación de redes neuronales en hardware.

En 2006 L. Fonseca [36] implementó en un DSP de Texas Instruments, una RNA tipo MLP para la cuantificación de tres aminoácidos en soluciones acuosas. Los resultados obtenidos de la implementación fueron comparados con los obtenidos en Matlab y se demostró que la eficiencia general del sistema permitía discriminar concentraciones por debajo de 1×10^{-5} M con un error relativo porcentual de 3.8% para la Cisteína, 7.1% para la Tirosina y 11% para el triptofano.

Posteriormente G. Alonso [37] en el 2008, desarrolló la implementación de la transformada Wavelet acoplada a una RNA para la cuantificación de Cisteína, Tirosina y Triptofano en un dsPIC. El sistema permitía la cuantificación de las especies mencionadas anteriormente, obteniendo un error promedio de 5.7×10^{-5} %.

Finalmente en 2015 I. Cosme [38] realizó el diseño e implementación de un Sistema Electroquímico Integral para sensores electroquímicos potenciométricos y voltamperométricos. El sistema es capaz de adquirir las señales de hasta seis sensores por medio de los 12 módulos de acondicionamiento con los que cuenta, seis para potencimetría y seis para voltamperometría. El sistema está formado por el chasis PXI-1033 y la tarjeta de adquisición PXI.6221 de National Instruments.

Capítulo III

Desarrollo

3.1 Potenciostatos comerciales

En primera instancia es pertinente mencionar las características que presentan los potenciostatos portátiles comerciales comúnmente utilizados, ya que servirá de guía para definir las propiedades del sistema a desarrollar. Dentro de los potenciostatos portátiles comerciales encontramos el 910 PSTAT mini de Metrohm [39] y el μ Stat200 de DropSens [40]. Ambos sistemas comparten características como la capacidad de operar como bipotenciostato, con un rango de potencial aplicado de $\pm 2V$, con una resolución del potencial aplicado de 1mV, un intervalo de medidas de corriente de $\pm 10nA$ a $\pm 200\mu A$ en 6 rangos. De tal manera que el SPVC a desarrollar haciendo una analogía de los sistemas comerciales deberá presentar características similares a los potenciostatos comerciales mencionados anteriormente.

3.2 Solución Propuesta

El sistema electroquímico propuesto estará embebido en una SBC que cuente con las características necesarias, tanto de memoria como de capacidad de procesamiento de señales voltamperométricas cíclicas.

Para garantizar la portabilidad, el sistema estará equipado con una fuente de energía portátil, tendrá dimensiones reducidas y bajo peso.

La reconfiguración del sistema es seleccionar los parámetros de barrido más la selección del modelo de MLP, se realizará mediante la lectura de archivos almacenados en un dispositivo de memoria extraíble (micro SD). Dicha información consistirá en los criterios necesarios para llevar a cabo la cuantificación de analitos para distintas aplicaciones. Estos modelos matemáticos estarán definidos por la topología y parámetros de entrenamiento de

los MLP entrenados de forma *off-line* en un ordenador utilizando el Toolbox de Redes Neuronales (TRNA) de Matlab® versión R2014a, que de acuerdo a los valores de entrada y salida, permitirán analizar distintas señales voltamperométricas con diferente número de analitos, según lo requiera la aplicación. El sistema contará con tres arquitecturas MLP disponibles para seleccionar. El número de analitos a cuantificar dependerá de la aplicación, el sistema será capaz de implementar MLPs que cuantifiquen desde 1 analito hasta 5 analitos dentro de la misma solución.

Para establecer los parámetros del barrido cíclico el usuario podrá reconfigurarlos en el dispositivo, mediante el manejo de la interfaz gráfica incluida. Considerando el diseño de los potenciostatos comerciales descritos en la sección 3.1 es posible modificar los siguientes parámetros del barrido voltamperométrico cíclico: voltaje inicial, voltaje pico superior, voltaje pico inferior, número de ciclos, intervalo de potencial, velocidad de barrido y voltaje final.

Para garantizar el uso y configuración del sistema, se incluirá una pantalla táctil que interactúa con la interfaz gráfica y permite tanto la operación como la reconfiguración del sistema.

La figura 3.1 muestra el diagrama a bloques del sistema de análisis voltamperométrico cíclico propuesto. El sistema está constituido por una etapa digital, una etapa analógica y una interfaz de usuario.

La etapa digital está compuesta por la SBC Intel Galileo Gen 2 quien será la encargada de controlar los dispositivos para la generación del barrido y la adquisición de corriente de la señal voltamperométrica, así como también almacenar la señal obtenida por el SPVC e implementar el MLP que se haya seleccionado para el procesamiento de la misma.

La etapa analógica tiene como función principal aplicar mediante el DAC el barrido de voltaje a la celda electroquímica por medio del potenciostato y adquirir la señal de corriente a través del electrodo de trabajo con el ADC.

La interfaz gráfica permitirá seleccionar los archivos del modelo de calibración, establecer los parámetros del barrido de voltamperometría cíclica, mostrar gráficamente el voltamperograma medido y desplegar el resultado del análisis realizado mediante el MLP a las señales voltamperométricas.

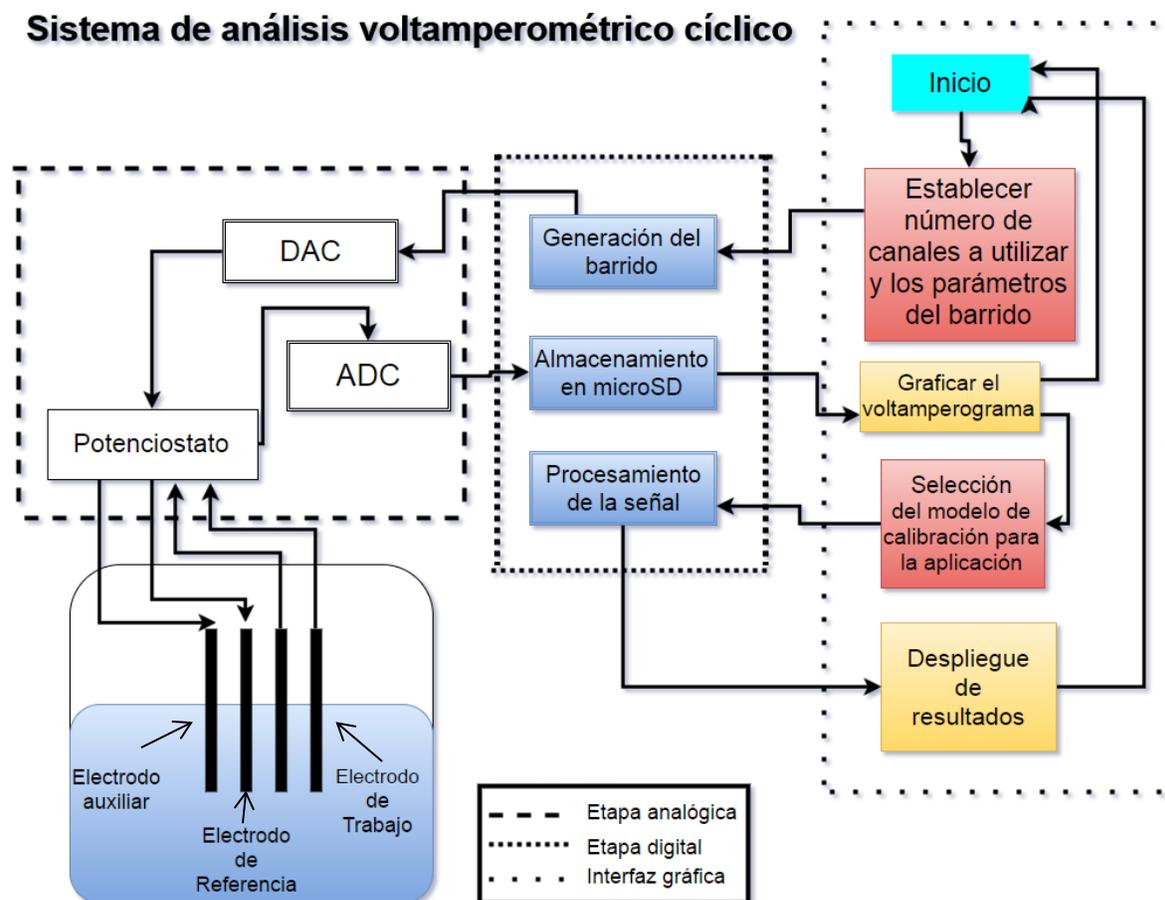


Fig. 3.1 Diagrama a bloques del funcionamiento del sistema de análisis voltamperométrico cíclico.

3.3 Etapa Digital

Para controlar el sistema se eligió la SBC Intel Galileo Gen 2, mostrada en la figura 3.2. Esta SBC cuenta con un procesador Intel Quark SoC X1000 de 32 bits con unidad de punto flotante que nos permite realizar las operaciones necesarias para la implementación

del MLP. También cuenta con ranura de microSD, la cual permite al sistema almacenar tanto los archivos de las señales voltamperométricas medidas como leer los archivos de los distintos modelos de MLP para procesarlas. Dentro de sus características también incluye puertos UART y SPI que se utilizarán para la comunicación con la interfaz y los dispositivos analógicos, respectivamente [41]. Es programable a través del entorno de desarrollo integrado (IDE) de Arduino y puede ser energizada con una fuente de voltaje de 7V hasta 15 V. La elección de esta SBC permitirá en el futuro la incorporación de nuevas funcionalidades al equipo sin necesidad de cambiar de dispositivo de control.

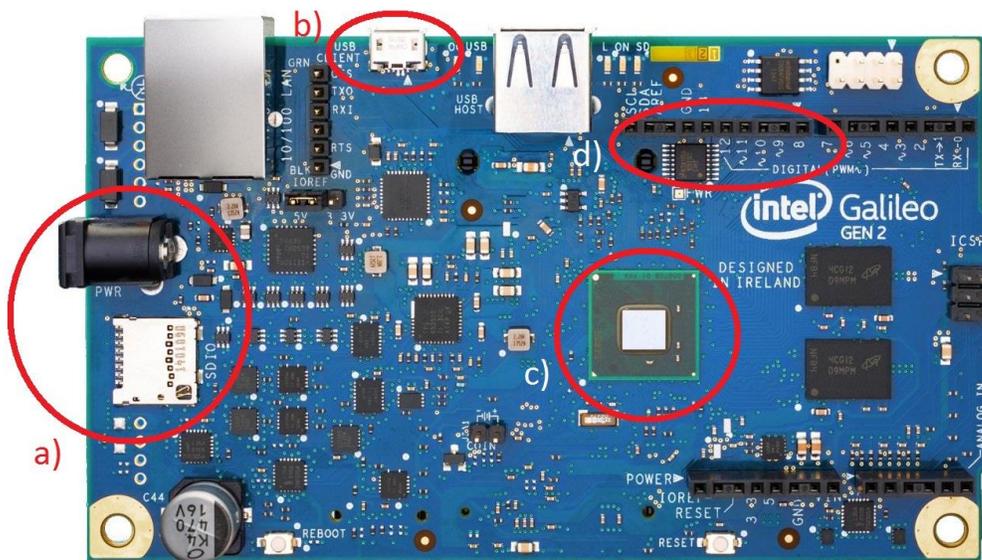


Fig. 3.2 Computadora de una sola placa Intel Galileo Gen2. a) Interfaz de alimentación y ranura microSD. b) Interfaz de programación. c) Procesador Intel Quark SoC X1000 de 32 bits. d) Interfaz SPI

En la figura 3.3 se observa un diagrama de flujo del algoritmo implementado en la SBC. En primera instancia, el algoritmo desarrollado inicializa los elementos necesarios para su funcionamiento, como las librerías, variables y funciones. Posteriormente espera a recibir por medio de la comunicación UART la bandera de inicio proveniente de la interfaz de usuario. La siguiente bandera que recibe el algoritmo es el número de canales que seleccionados por el usuario, es decir, si eligió el modo potencióstato o bipotencióstato. Una vez elegido el modo, el algoritmo recibirá los parámetros del barrido a aplicar, lo cual le permitirá comenzar la generación del mismo y la adquisición de la señal voltamperométrica resultante. Al concluir la adquisición de la señal, ésta se almacena en

un archivo de texto que contiene los parámetros con los que se realizó el barrido, el voltaje de entrada y la señal voltamperométrica adquirida. En la figura 3.4 se muestra un ejemplo de cómo se almacenan los datos en el archivo de texto en modo bipotenciostato.

Después el algoritmo envía la señal adquirida a la pantalla táctil para su visualización y espera la recepción de la bandera que indicara si se desea continuar realizando un procesamiento de la señal o bien realizar otro barrido. En caso de elegirse el procesamiento, el algoritmo consulta si la medición se realizó en modo bipotenciostato o potenciostato. En el caso de ser bipotenciostato, espera recibir cual es el canal que el usuario desea analizar para después esperar la selección del modelo seleccionado MLP para llevar a cabo el procesamiento. En este punto, el algoritmo compara el número de neuronas que tiene la capa de entrada del modelo neuronal y el número de puntos de la señal voltamperométrica que se desea analizar, en caso de no ser iguales, el algoritmo regresa al menú de selección de modelos MLP para realizar el procesamiento. En caso de ser iguales el algoritmo implementa el modelo de MLP seleccionado, envía el resultado a la interfaz de gráfica y escribe el resultado del modelado en un archivo de texto que además cuenta con las características del barrido aplicado. Al concluir el proceso, regresa a esperar nuevamente la bandera de inicio.

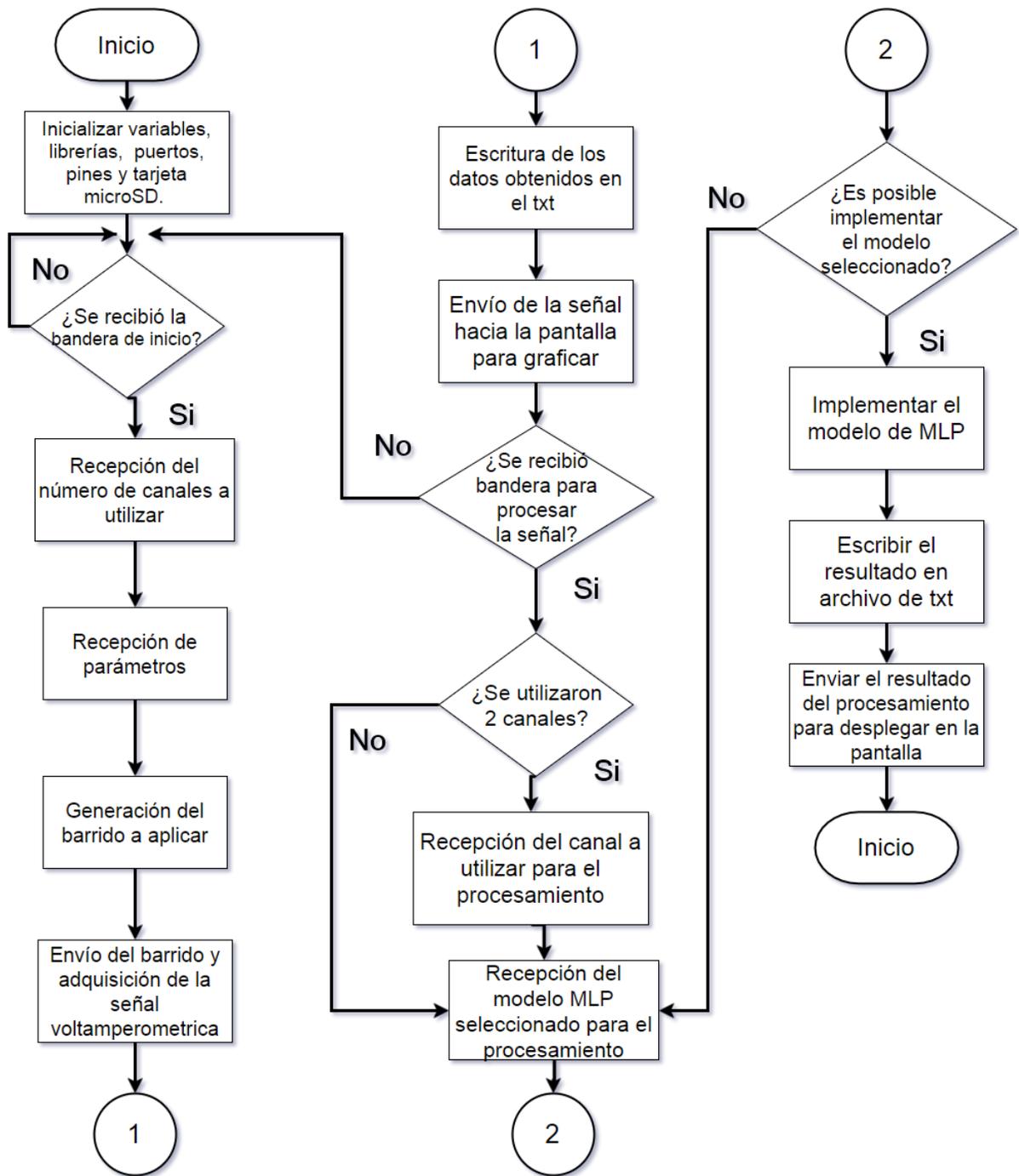


Fig. 3.3 Diagrama de flujo del algoritmo de control general implementado en Intel Galileo Gen2.

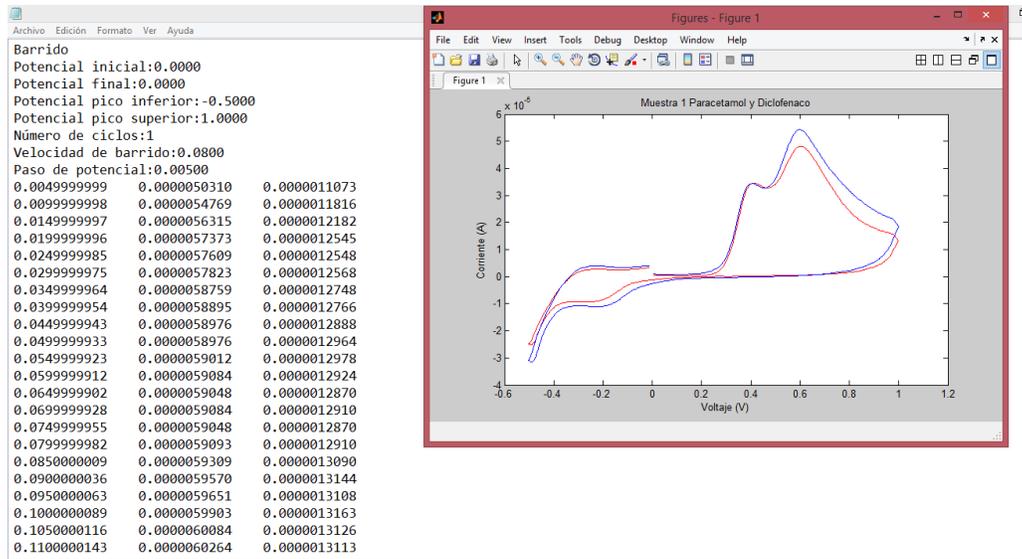


Fig. 3.4 Archivo de texto almacenado por el sistema en modo bipotenciostato, la primera columna representa el voltaje aplicado, la segunda la corriente medida del primer canal y la tercera columna la corriente medida del segundo canal. A la derecha se observa la representación gráfica de la información del archivo de texto en la plataforma de Matlab ® R2014.

3.3.1 Implementación de MLP en Intel Galileo Gen2

Para la implementación en hardware de un modelo de MLP es necesario disponer de las matrices de pesos y bias de cada una de las capas que conforman la arquitectura entrenada. En el presente trabajo los modelos obtenidos fueron entrenados en el toolbox de Redes Neuronales de Matlab® R2014a. Una vez entrenado el modelo se desarrolló un algoritmo destinado a extraer las matrices de pesos y bias del archivo .mat donde se encuentra la información asociada a la topología de la red, es decir, el número de neuronas y la función de activación de cada capa para un MLP de una sola capa oculta.

Al ejecutar dicho algoritmo se obtienen 5 archivos de texto: *bco* que corresponde a los *bias* de la capa de salida, *biasent* que corresponde a los *bias* de la capa oculta, *wce* que corresponde a los pesos de la capa oculta, *wco* que corresponde a los pesos de la capa de salida y *Modelo* que contiene el número de neuronas por capa y su respectiva función de activación.

Se programaron dentro de Intel Galileo Gen2 las funciones de activación disponibles en el TRNA de Matlab, codificándolas del 1 al 10 en el siguiente orden: *hardlim*, *hardlims*, *logsig*, *netinv*, *poslin*, *purelin*, *radbas*, *satlin*, *satlins*, *tansig*, *tribas*.

Cabe aclarar que para la extracción adecuada de los datos del archivo .mat es necesario que la red haya sido entrenada utilizando la siguiente sintaxis: “*net=newff(minmax(Training), [5, 2], 'tansig', 'purelin', 'trainbr')*”. Debido a que en esa versión del toolbox es posible obtener las matrices de bias y pesos sin modificaciones por parte del algoritmo de Matlab.

Una vez obtenidas las matrices para la implementación del modelo y almacenadas en la tarjeta microSD en las carpetas Modelo1, Modelo2 y Modelo3 según se desee; se realiza la implementación de la RNA en Intel Galileo Gen2. El algoritmo para la implementación se describe en la figura 3.5.

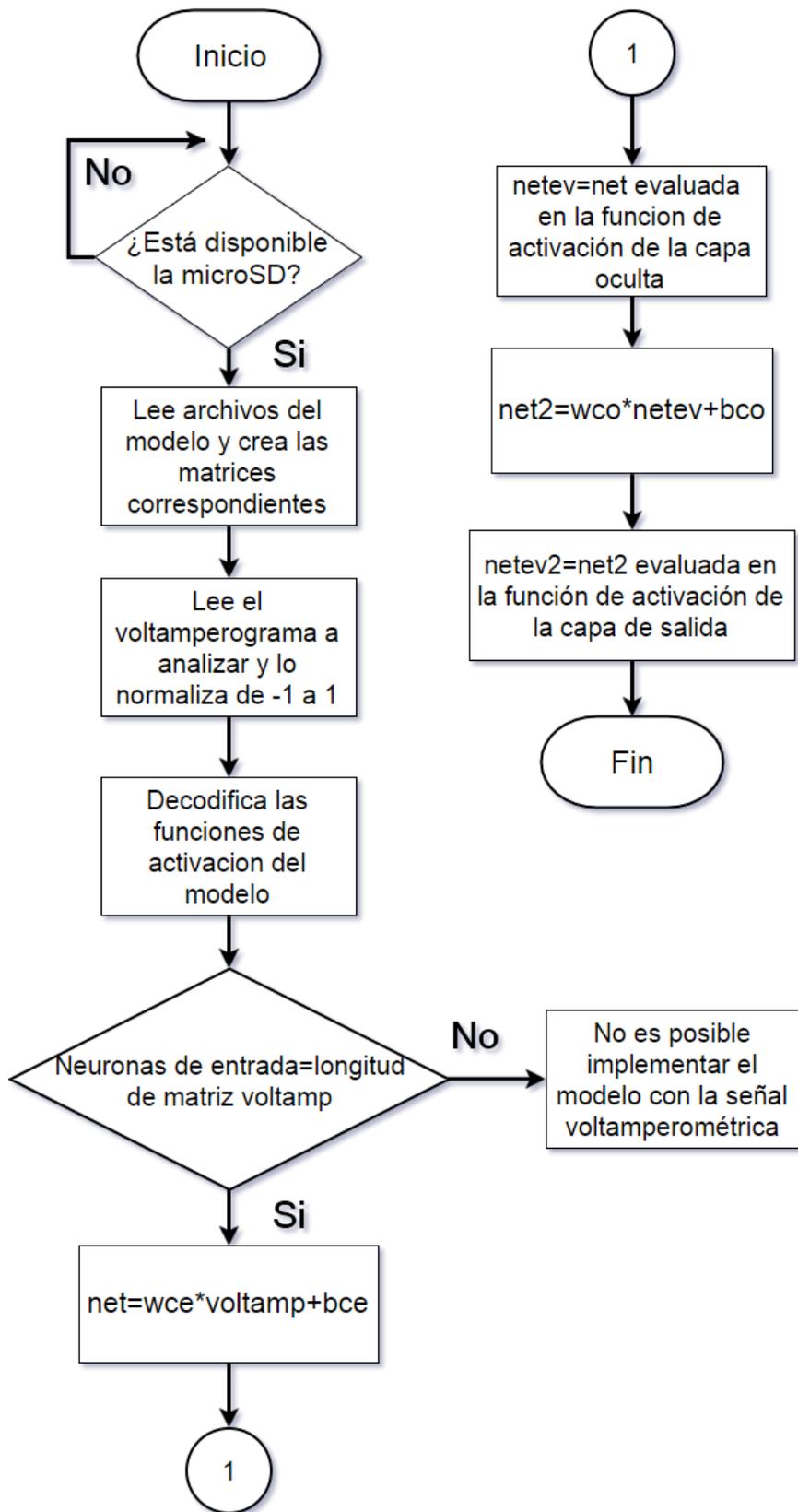


Fig. 3.5 Diagrama de flujo para la implementación de MLP en Intel Galileo Gen2.

El algoritmo inicia comprobando que la tarjeta microSD esté disponible, en caso de que así sea, lee los archivos que contienen las matrices de pesos y bias (*wce,wco,biasent, bco*) y crea las respectivas matrices que permitirán la implementación de la red. Posteriormente se lee el archivo de texto que contiene las medidas de corriente de las señales voltamperométricas que se desean procesar y se crea el vector de entrada de la red normalizando los datos de -1 a 1.

Después se lee el archivo de *Modelo* y se crea su matriz correspondiente. La primera posición de la matriz nos indicara las neuronas de entrada de la red que corresponde al número de valores de corriente adquiridos por el sistema, valor que se comparara con la longitud del vector de entrada de la red. Si estos valores coinciden, es posible procesar el vector de entrada con el modelo de MLP seleccionado. La matriz de *Modelo* también contiene las funciones de activación que se evaluarán en cada una de las capas, por lo que es necesaria la decodificación de ellas para realizar la implementación. Otro valor que contiene el archivo de *Modelo* es el número de neuronas de la capa de salida, las cuales indican el número de analitos que analizará dicho modelo MLP.

La implementación se lleva a cabo al multiplicar el vector de entrada por la matriz de pesos de la capa oculta y sumar al resultado la matriz de bias de la misma capa. La matriz resultante se evaluará en la función de activación de la capa oculta. Los valores obtenidos de la matriz evaluada se multiplicarán ahora por los pesos y bias de la capa de salida para después ser evaluados en la función de activación de la capa de salida, obteniendo así la salida de la red. El sistema es capaz de implementar MLPs para el procesamiento de 1 hasta 5 analitos.

Una vez ejecutado el MLP en Intel Galileo los resultados se almacenan en un archivo de texto junto con los parámetros del barrido analizado como se observa en la figura 3.6.

```
Resultados: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
Potencial final:0.0000
Potencial pico inferior:-0.0100
Potencial pico superior:0.0100
Número de ciclos:1
Velocidad de barrido:0.1300
Paso de potencial:0.00900
El resultado es:0.0008426194
0.0006623443
Barrido
Potencial inicial:0.0000
Potencial final:0.0000
Potencial pico inferior:-0.0100
Potencial pico superior:0.0100
Número de ciclos:1
Velocidad de barrido:0.1300
Paso de potencial:0.00900
El resultado es:0.0007827403
0.0002880041
Barrido
Potencial inicial:0.0000
Potencial final:0.0000
Potencial pico inferior:-0.0100
```

Fig.3.6 Archivo de resultados obtenidos con el sistema al implementar un modelo de MLP.

3.3.2 Interfaz gráfica

La interfaz gráfica se programó en un uLCD 32PTU de 4D Systems que cuenta con LCD-TFT Touch resistivo de 3.2" (240x320), como se muestra en la figura 3.7, embebido en un procesador gráfico PICASO que cuenta con una memoria flash de 14KB para almacenar el código y 14KB de SRAM para almacenar variables. Se programa a través de su lenguaje nativo 4DGL, utilizando la suite de herramientas de software IDE de Workshop4. El PICASO ofrece un conjunto de características, diseñado para estar a la vanguardia de cualquier producto que requiera color, animación, imágenes y sonido; y puede comunicarse con dispositivos periféricos a través de SPI, I2C o Puerto Serial.



Fig. 3.7 uLCD-32PTU de 4D Systems.

El algoritmo de la interfaz interactúa con Intel Galileo Gen2 por medio del puerto Serie. Éste permite establecer los parámetros de los barridos, seleccionar la cantidad de canales, así como también graficar la señal que se acaba de adquirir. También es posible mediante la interfaz gráfica observar el resultado del procesamiento realizado a la señal *in situ* por medio de la implementación de MLP en Intel Galileo Gen2. En la figura 3.8 se observan algunas de las pantallas presentes en la interfaz gráfica desarrollada y en la figura 3.9 se observa el diagrama de flujo del algoritmo programado para la interfaz gráfica.



Fig. 3.8 Pantallas de la interfaz gráfica. a) Pantalla principal, b) Menú de definición de parámetros, c) Menú de selección de canal a analizar (solo modo bipotenciostato), d) Menú de selección de MLP, e) Resumen de parámetros del barrido, f) Pantalla para el despliegue de la señal obtenida, g) Pantalla de Resultados de las concentraciones de los analitos analizados con el modelo MLP.

El algoritmo comienza inicializando la comunicación serial con la SBC y mostrando una pantalla que indicará el inicio del sistema, al activarse esa pantalla, la interfaz gráfica envía la bandera de inicio a la SBC. Posteriormente mostrara la pantalla en la cual permite realizar la selección de canales a utilizar como se muestra en la figura 3.8a, al elegir el canal se despliegan los menús para establecer los parámetros del barrido (figura 3.8b) y al finalizar se muestra un resumen de los valores seleccionados para dichos parámetros (figura 3.8e), en caso de haber cometido un error al definir algún parámetro, en el resumen de los mismos es posible volver a definirlos nuevamente. Si los parámetros definidos son los adecuados se enviaran a la SBC para la generación del barrido. En este punto el sistema muestra una pantalla de espera, hasta que recibe los datos de la señal adquirida para graficarla en la interfaz gráfica (figura 3.8f).

Posteriormente despliega el menú para analizar la señal o volver a inicio y realizar otro barrido. Al seleccionar analizar la señal, en el caso de que se haya realizado la medición con dos canales se mostrara un menú en el que se deberá seleccionar con cual canal se realizara la medición como se observa en la figura 3.8c. Una vez seleccionado el canal se muestra el menú de modelos de MLP (figura 3.8d) en el cual al seleccionar uno, el algoritmo espera a la bandera que confirma que la señal voltamperométrica adquirida puede ser analizada con dicho modelo. En caso de que no sea posible, mostrará de nuevo el menú de selección de modelo MLP, sin embargo, de confirmar la posibilidad del análisis, la interfaz esperará la implementación de dicho modelo y la recepción de los resultados de las concentraciones de los analitos presentes en la muestra analizada para desplegarlos en un menú de Resultados(figura 3.8g).

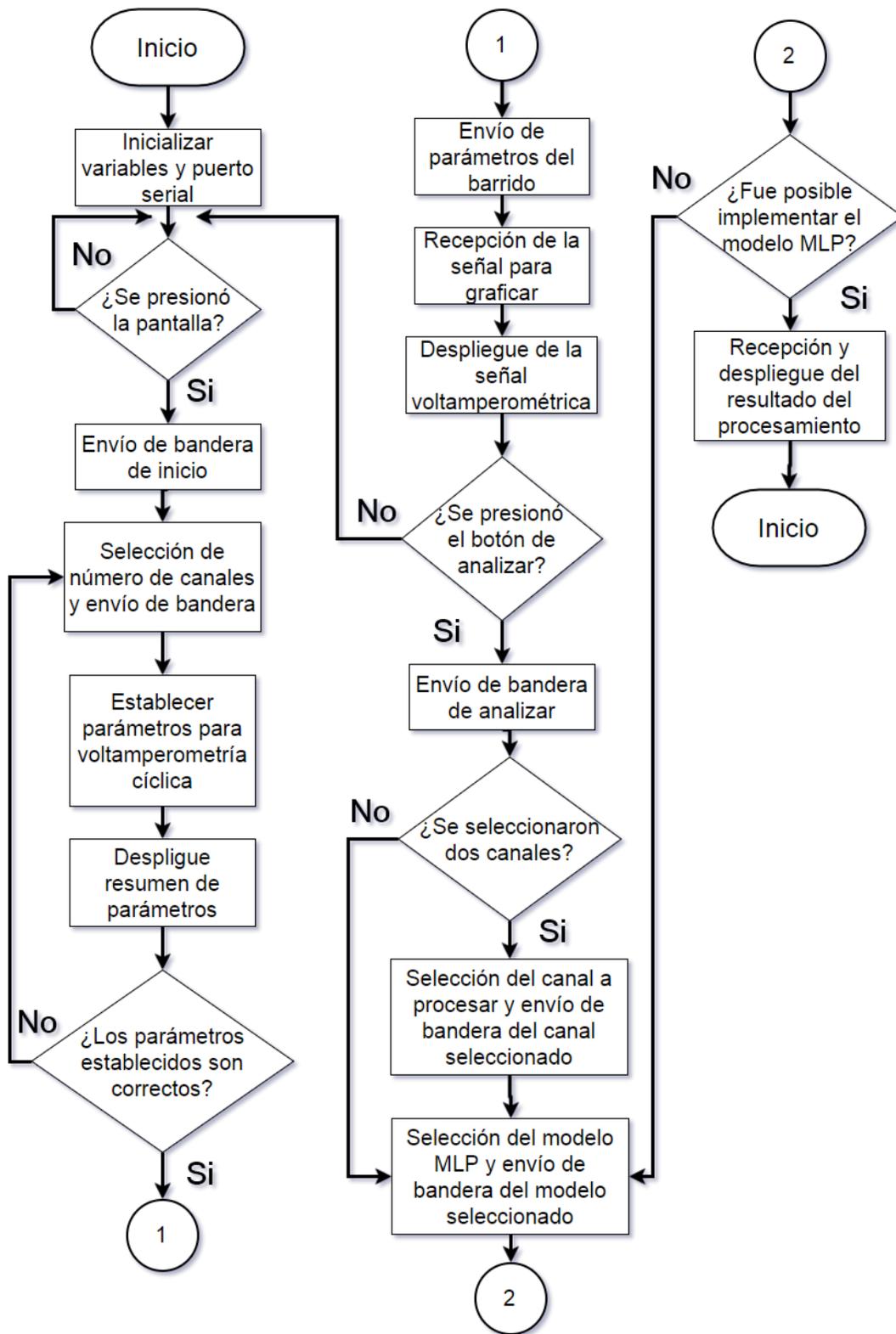


Fig. 3.9 Diagrama de flujo del algoritmo de la interfaz gráfica del uLCD-32PTU.

3.2 Etapa Analógica

Los elementos que conforman la etapa analógica del sistema son el Convertidor Digital – Analógico (DAC), potencióstato y Convertidor Analógico – Digital (ADC). El DAC es el encargado de aplicar el barrido cíclico a la celda electroquímica para que el ADC lleve a cabo la adquisición de la corriente generada en la solución y el potencióstato permite mantener las condiciones adecuadas en la celda voltamperométrica para realizar la medición.

Se desarrolló el PCB de la etapa analógica del sistema en el software de diseño Eagle 7.3.0., la cual se muestra en la figura 3.10 y cuyas secciones se describen a continuación.

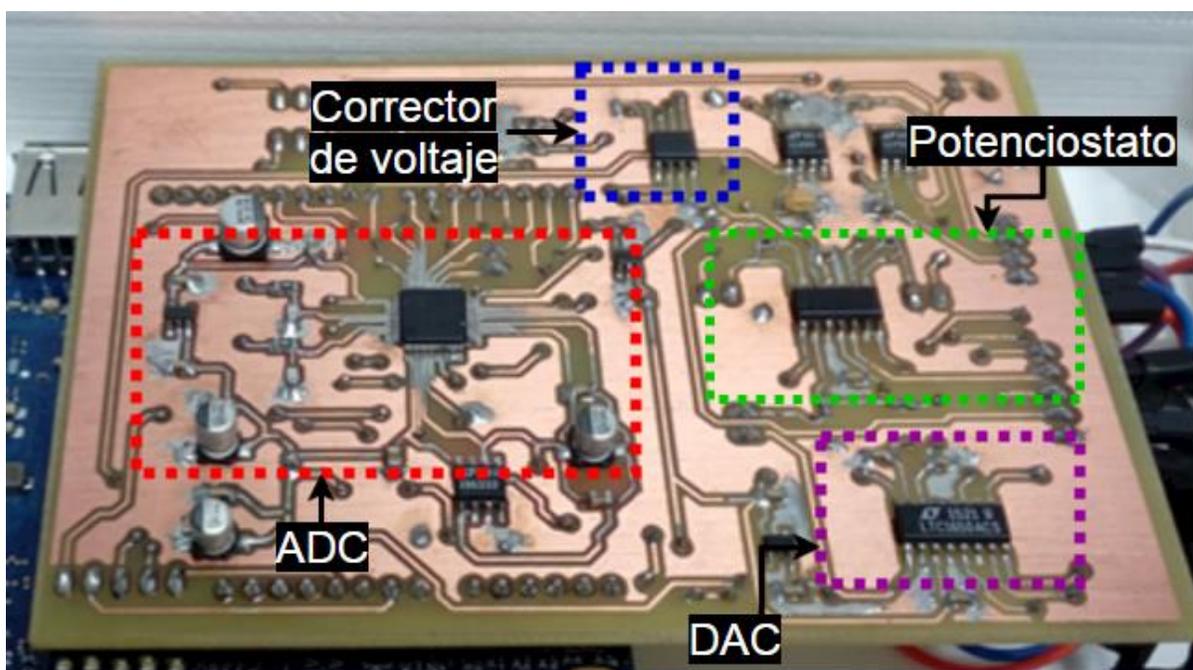


Fig. 3.10 PCB de la parte analógica del sistema.

3.2.2 Potenciostato

El potenciostato es el elemento más importante para implementar la técnica de voltamperometría, su misión principal es aplicar un voltaje controlado al electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia y medir la corriente que circula por él. El potenciostato se compone de dos bloques: el bloque de control de voltaje y el bloque de medida de intensidad de corriente.

En el diseño del potenciostato, uno de los factores críticos es la selección del amplificador operacional. Uno de los parámetros críticos al momento de elegir el amplificador operacional para el diseño de un potenciostato es una baja corriente de polarización, ya que esto asegurara que el electrodo de referencia se mantenga a un potencial constante [42].

Para el diseño del bipotenciostato desarrollado en este trabajo se eligió el amplificador operacional MAX4483 que cuenta con 4 amplificadores operacionales, dos para el bloque de control de voltaje y dos para los bloques de medida de corriente. Además presenta una corriente de polarización típica de 0.1pA, una impedancia de entrada de $1 \times 10^9 \Omega$ y una corriente de consumo de 120 μA por amplificador. La ganancia de los convertidores de corriente a voltaje se estableció de 15.4 a fin de medir una corriente máxima de $\pm 160 \mu\text{A}$ sin provocar la saturación del ADC. En la figura 3.12 se observa el diagrama eléctrico del potenciostato junto con el modelo eléctrico de una celda voltamperométrica.

El bloque de control de voltaje es el encargado de garantizar que no circule ninguna corriente por el electrodo de referencia y que se mantenga un voltaje controlado en el mismo. Este bloque se compone de dos amplificadores operacionales, como se observa en la figura 3.12, uno conectado en configuración inversora (OP1) con retroalimentación negativa por medio del operacional (OP2) que tiene configuración de seguidor de voltaje y al que va conectado el electrodo de referencia. Debido a la retroalimentación negativa se puede asumir que la terminal inversora el OP1 está conectado a una tierra virtual. Si se analiza el nodo de la terminal inversora se obtiene que el voltaje aplicado por el DAC

dividido entre la resistencia R_1 es igual al voltaje de salida del amplificador operacional 2 entre la resistencia R_2 .

Si se eligen R_1 y R_2 del mismo valor, se cumple que el voltaje a la salida del OP2 es igual al inverso del voltaje aplicado por el DAC; y puesto que OP2 está configurado como seguidor de voltaje se cumple que el voltaje en el electrodo de referencia es igual al voltaje aplicado por el DAC.

El bloque de medida de corriente se encarga de convertir la corriente que se mide en el electrodo de trabajo a una tensión que sea proporcional a ella. Consiste en un amplificador operacional (OP3), como se ilustra en la figura 3.12, configurado en modo de convertidor corriente – voltaje con realimentación negativa a través de la resistencia R_F . La tensión a la salida del amplificador OP3, se obtendrá de multiplicar la corriente del electrodo de trabajo por la resistencia de ganancia (R_F) del convertidor de corriente – voltaje. Para el caso del bipotenciostato se tendrán dos bloques de medida de corriente.

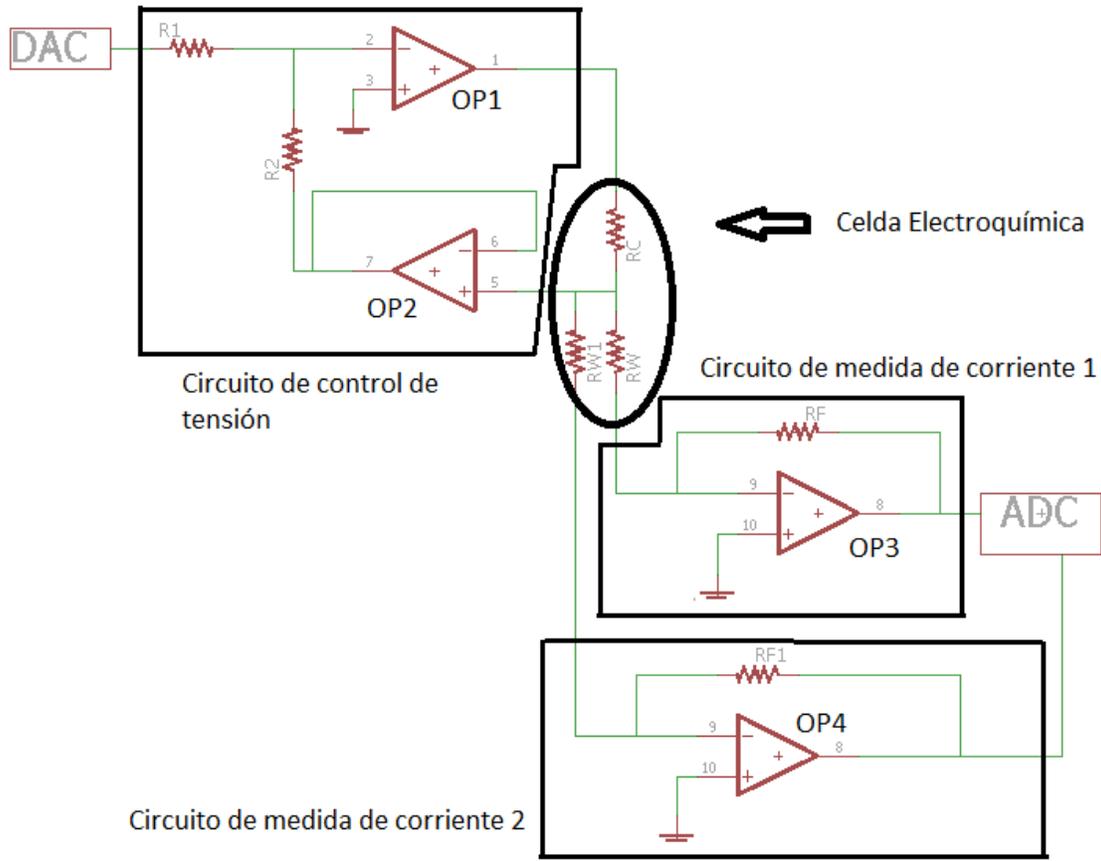


Fig. 3.12 Diagrama eléctrico de un bipotenciostato junto con el circuito equivalente donde RC representa al electrodo auxiliar y RW1 y RW los electrodos de trabajo.

3.2.3 Convertidor Analógico-Digital

Para la adquisición de las señales voltamperométricas se eligió el convertidor analógico digital de 16 bits AD7654 de Analog Devices por la capacidad de muestrear simultáneamente dos canales, además de que la programación es mediante SPI al igual que el DAC. Para establecer el rango de voltaje de adquisición se requiere de una referencia de voltaje externa de 2.5 V para establecer su rango de 0 a 5 V. La resolución del ADC se describe en la ecuación 3.2 obteniendo un valor de $76.29\mu\text{V}$.

$$V_{out} = \frac{V_{ref} * 2}{2^{16}} = \frac{2.5 * 2}{65536} = 76.29\mu\text{V} \quad (3.2)$$

Debido a que el voltamperograma presenta tanto componentes positivos como negativos, es necesario adaptar la señal por medio de un módulo que genere un voltaje basal para que

cumplan con los requerimientos de entrada del ADC, ya que como se comentó anteriormente, el rango de conversión de éste es de 0 a 5 V. Por lo tanto, se diseñó un amplificador sumador no inversor con un amplificador operacional dual OPA2277 y una referencia de voltaje de 2.5 V MAX6037 que se sumara a la señal adquirida por los sensores amperométricos. En la figura 3.13 se observa el diagrama esquemático del ADC y el sumador no inversor para la adquisición de la señal voltamperométrica.

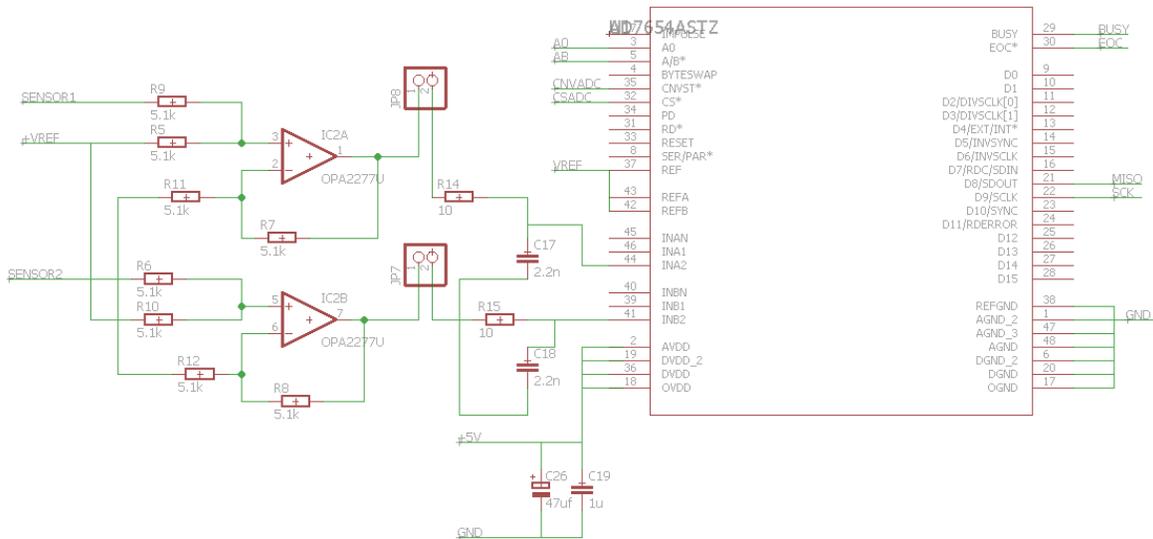


Fig. 3.13 Diagrama esquemático del ADC junto con el sumador no inversor.

3.3 Alimentación del sistema

El sistema requiere que se suministre una alimentación de 12 V a Intel Galileo Gen2 y ± 8 V al PCB de la etapa analógica. Para lograr lo anterior se añadieron al diseño del PCB dos reguladores de voltaje: el LT1129 y el LT1175 de Linear Technology ambos de +5V y -5V respectivamente.

Para garantizar la portabilidad del dispositivo, se utilizaron siete baterías de Litio de 3.7 V cuya carga máxima brinda 4.1 V a 1000 mAh: dos para +8 V, dos para -8 V y tres para 12 V. Es importante conocer el estado de la carga de las baterías para asegurar que el sistema funcione correctamente, por lo que se diseñó un circuito que permite conocer si la carga de las baterías es óptima o está cerca a agotarse, el diagrama se muestra en la figura 3.14. El circuito consta de un diodo Zener, un transistor 3904 de propósito general y un LED. El

transistor se conecta en modo Switch y el diodo Zener, dependiendo de su valor de voltaje, permite el paso del voltaje hasta que llegue a su voltaje umbral, ahí es cuando impide el paso de corriente y ya no permite que el LED se prenda.

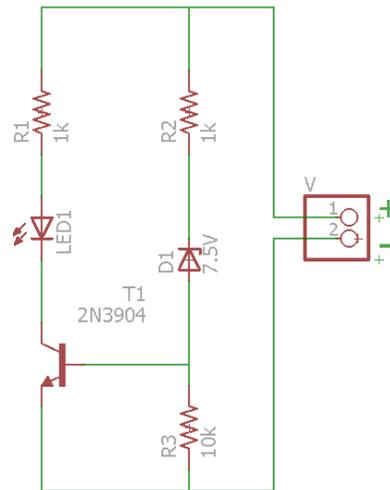


Fig. 3.14 Diagrama del circuito de monitoreo de carga de la batería 12 V.

Se estableció que para el circuito de monitoreo de la batería de 12 V se apagara el LED a los 8.2 V indicando que es necesario recargar las celdas de la batería de 12 V. Para el circuito de monitoreo de las baterías de +8 V y -8 V se estableció que se apagaría el LED al llegar a un voltaje de 7.2 V.

El consumo de energía de Intel Galileo Gen2 junto con el uLCD es de 300 mA y el del PCB en modo de adquisición es de +80mA para la fuente de alimentación positiva y -15 mA para la fuente negativa de alimentación negativa. El sistema es capaz de realizar mediciones ininterrumpidas durante aproximadamente 2 horas y media de acuerdo a la configuración de baterías anteriormente descrita.

3.4 Pruebas al PCB del potenciómetro

Para conocer el rango de potencial real que puede generar el DAC se enviaron los valores extremos y medio de la escala completa de operación. Se midieron los siguientes valores

con un multímetro Fluke 83 III a la salida del DAC: para el valor inferior un voltaje de -2.046 V, $80\mu\text{V}$ para el valor medio y 2.053 V para el valor máximo.

Se realizó una prueba al potencióstato simulando el electrodo auxiliar y electrodo de trabajo (en condiciones ideales) con un par de resistencias cuyo valor se propuso de acuerdo a las características de los electrodos ($1\text{k}\Omega$ y $10\text{k}\Omega$ respectivamente) [43], como se puede ver en la figura 3.15. La prueba consiste en suministrar a través del DAC un voltaje fijo al potencióstato y adquirir mediante el ADC el valor de corriente resultante, lo que nos permite identificar el valor mínimo de corriente que será posible medir con el dispositivo. Los valores obtenidos se midieron con un multímetro Fluke 83 III y se muestran en la tabla 3.1.

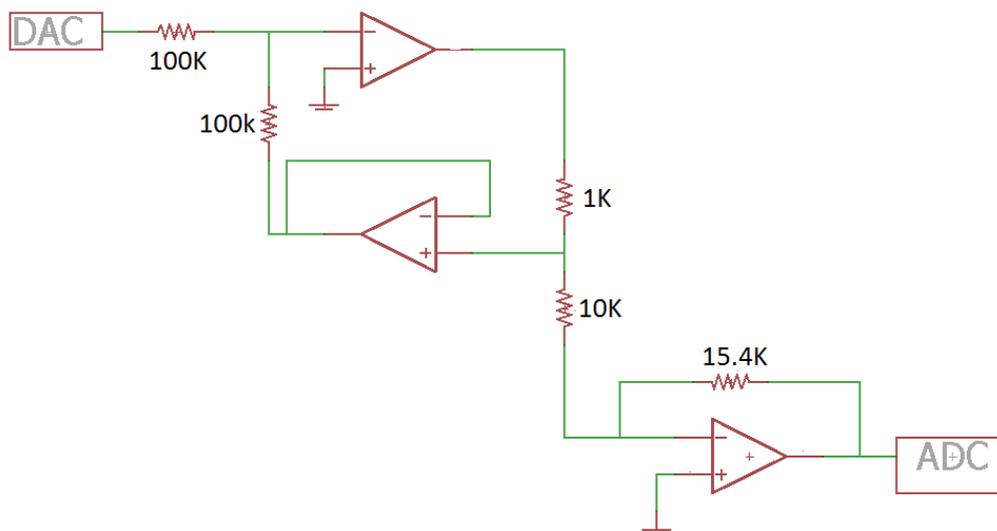


Fig. 3.15 Prueba del potencióstato simulando los electrodos con resistencias.

Tabla 3.1 Valores obtenidos de las pruebas realizadas al potenciostato con los electrodos simulados.

<i>Voltaje de entrada</i>	<i>Corriente</i>
10 mV	0.84 μ A
5 mV	0.54 μ A
1 mV	0.320 μ A
80 μV	60 nA

En la tabla 3.1 se puede observar los resultados obtenidos de la prueba al potenciostato simulando los electrodos de trabajo y auxiliar con un par de resistencias. Se observa que la menor corriente que se pudo medir corresponde a un valor de 60 nA cuando al potenciostato se le aplicó una tensión de 80 μ V, la mínima tensión que se podría aplicar con el DAC. De tal manera que en base a las pruebas realizadas se determinó que la resolución del potencial aplicado del potenciostato diseñado es de 80 μ V y la resolución de corriente medida es de 60 nA.

3.5 Generalidades del sistema

El sistema cuenta con una carcasa, como se puede ver en la figura 3.16, diseñada en el entorno de SolidWorks 2013 y construida en una impresora 3D de la marca Makerbot Replicator.

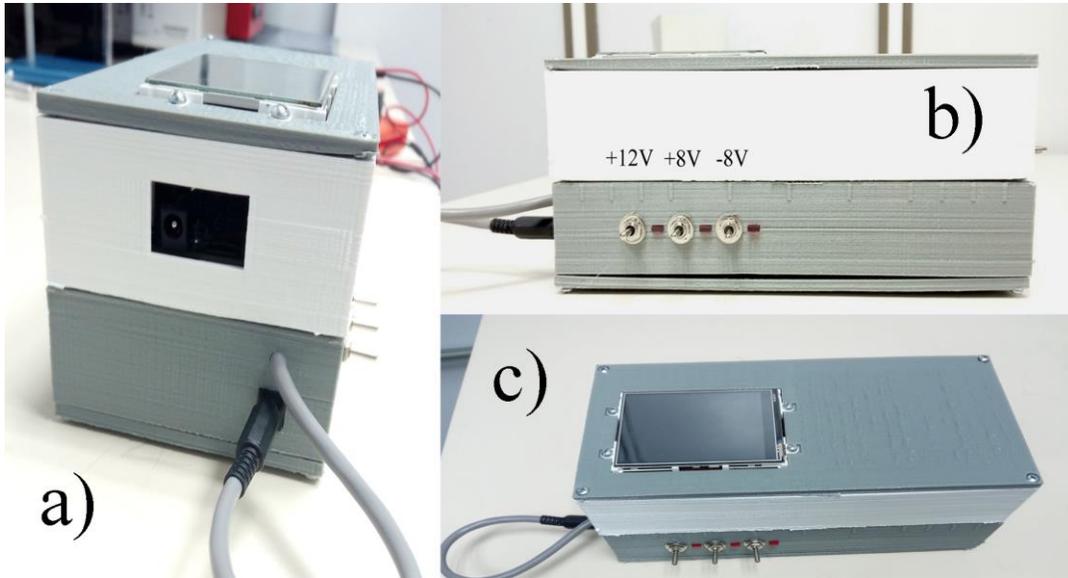


Fig. 3.16 Sistema desarrollado vista a) ranura SD y alimentación b) interruptores de encendido y leds indicadores c) Pantalla de la interfaz gráfica.

En la vista lateral derecha de la carcasa se encuentran los conectores para los sensores. Los conectores fueron codificados cada uno con un color distinto: el conector azul, correspondiente a la tierra del chasis, el conector negro para el contraelectrodo, el siguiente conector es el amarillo para el electrodo de referencia y posteriormente los conectores rojo y negro utilizados para los electrodos de trabajo.

De acuerdo a las pruebas eléctricas que se realizaron al sistema en la sección 3.4, se enlistan las características del prototipo desarrollado en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Características finales del sistema desarrollado

<i>Características finales del sistema de voltamperometría cíclica</i>	
Canales	2
Rango de potencial aplicado	±2.05 V
Resolución del potencial aplicado	80 μV
Corriente máxima	±160 μV
Corriente mínima	±60 nA
Resolución de corriente	60 nA
Fuente de alimentación	+12 V y ±8 V
Consumo de corriente	Galileo 300 mA y PCB desarrollado +80 mA -15 mA
Peso	900g
Dimensiones	21cm x 10 cm x 9 cm

3.6 Pruebas del sistema

La industria farmacéutica y diagnóstico clínico requiere métodos de determinación simultánea de fármacos que sean rápidos, económicos y específicos. Por lo que en la actualidad la instrumentación electroquímica junto con el análisis multivariable se han posicionado como importantes herramienta en esta industria [2]. Para realizar las pruebas del sistema se eligió una aplicación farmacéutica en la que cual se determinara la concentración de dos fármacos: Paracetamol y Diclofenaco. El paracetamol es un analgésico y antipirético eficaz contra el dolor moderado y el tratamiento de la fiebre [44]. El diclofenaco es un antiinflamatorio que posee propiedades analgésicas y antipiréticas y está indicado para el tratamiento de enfermedades reumáticas agudas, inflamaciones agudas, migraña entre otras [45].

Para la preparación de las muestras se realizó un diseño factorial (vea Apéndice A) que consta con 27 muestras distribuidas en el rango de concentración de $1 \times 10^{-3} M$ a $1 \times 10^{-4} M$ para ambos fármacos. El electrolito soporte utilizado es el Buffer Britton-Robinson a pH 8 ya que es reportado en varios trabajos [46-50] que ayuda a tener una mayor conductividad

en la solución y obtener picos de oxidación y reducción mejor definidos para los fármacos analizados.

Para validar la reconfiguración de los parámetros del barrido aplicado se realizaron 4 distintos barridos con características diferentes a una muestra de solución Buffer Britton-Robinson a pH 8. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la sección de Resultados.

Los parámetros del barrido voltamperométrico cíclico utilizados para el análisis de los fármacos Paracetamol y Diclofenaco se propusieron tomando en cuenta lo reportado en la literatura [44, 51] y son los siguientes:

- Voltaje Inicial=0V
- Voltaje Final=0V
- Voltaje pico inferior=-0.5V
- Voltaje pico superior=1V
- Número de ciclos=1
- Velocidad de barrido=79mV/s
- Paso de potencial= 4.88mV

Las pruebas se realizaron en modo bipotenciostato con un electrodo de referencia de doble unión de Ag/AgCl Orion900200, un electrodo auxiliar de platino y dos electrodos de trabajo fabricados con pasta de carbono modificada con nanotubos de carbono y partículas de oro, mostrados en la figura 3.17, el diseño y construcción corrió a cargo de la M. en C. Guadalupe Yoselin Aguilar Lara [52, 53] en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo en el Área Académica de Química.



Fig. 3.17 Electrodo de trabajo de pasta de carbono con nanotubos de carbono y partículas de oro.

Las mediciones se realizaron con el sistema desarrollado en la presente tesis y el potencióstato comercial multicanal de Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT128N MBA con el fin de comparar las señales obtenidas. Como se recomienda en la literatura [54-56], antes de realizar el conjunto de mediciones experimentales se renueva mecánicamente la superficie del electrodo de trabajo contra una superficie de papel realizando figuras circulares hasta que se obtenga uniformidad en la superficie renovada.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

Para la validación de las características de reconfiguración en los parámetros del barrido aplicado, se realizaron barridos con distintos parámetros. En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los voltamperogramas asociados a los distintos barridos y se describen los parámetros de cada barrido

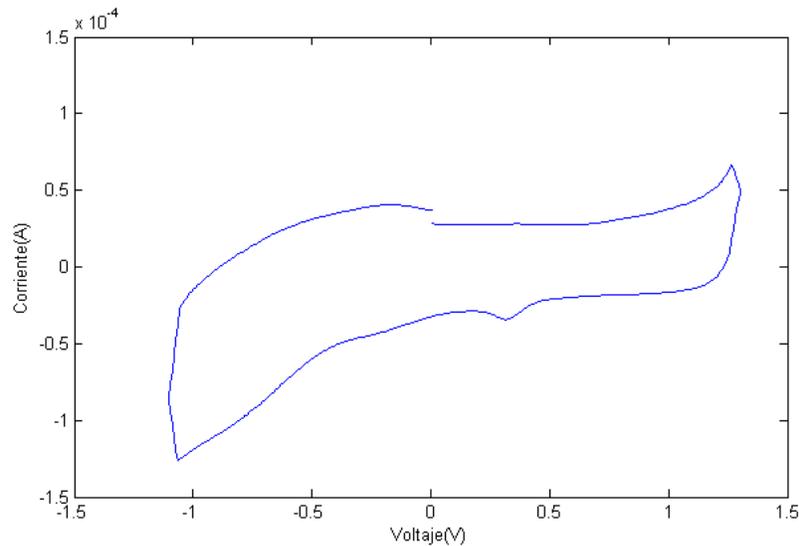


Fig 4.1 Prueba 1 de reconfiguración para los parámetros del barrido. $V_i=0$ V, $V_f=0$ V, $V_{pmin}=-1.1$ V, $V_{pmax}=1.3$ V, Scan rate=130 mV/s, paso de potencial= 8mV.

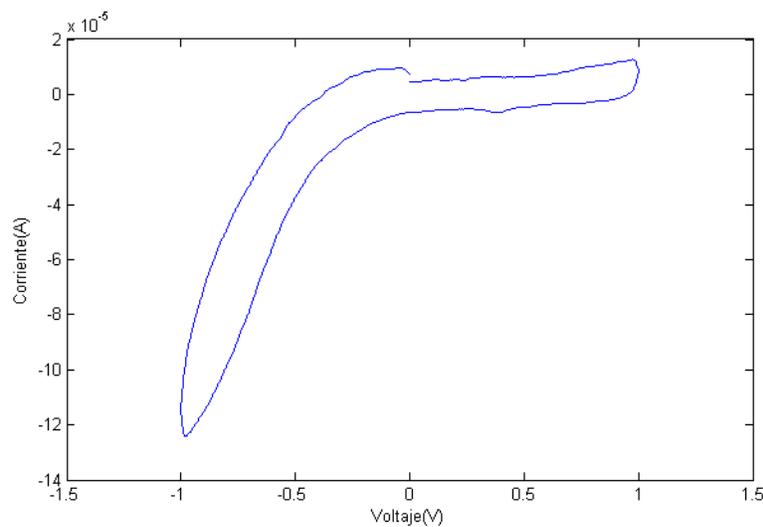


Fig 4.2 Prueba 2 de reconfiguración para los parámetros del barrido. $V_i=0$ V, $V_f=0$ V, $V_{pmin}=-1$ V, $V_{pmax}=1$ V, Scan rate=100 mV/s, paso de potencial= 2mV.

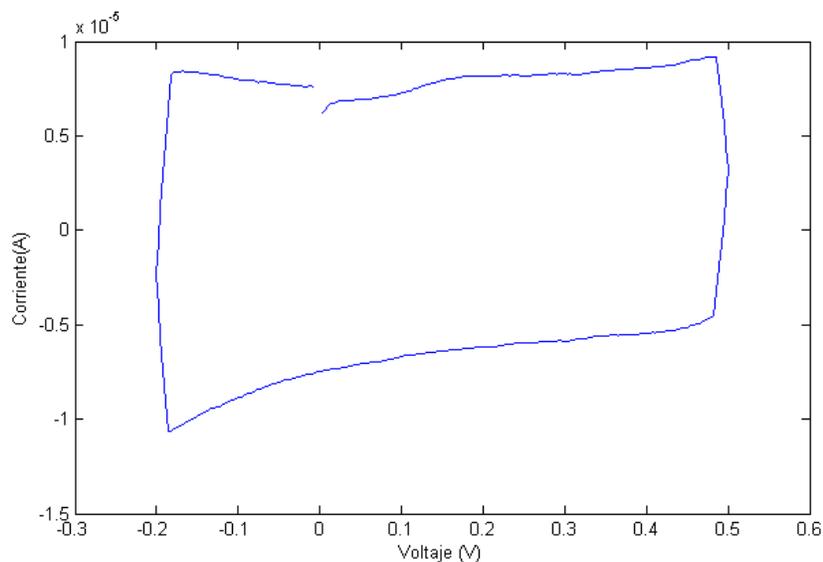


Fig 4.3 Prueba 3 de reconfiguración para los parámetros del barrido. $V_i=0$ V, $V_f=0$ V, $V_{pmin}=-0.2$ V, $V_{pmax}=0.5$ V, Scan rate=120 mV/s, paso de potencial= 3mV.

En lo que respecta a la validación de los distintos modelos de MLPs, se realizaron simulaciones de los valores de corriente obtenidos para entrenar 6 arquitecturas distintas, los cuales se implementaron en el sistema en dos repeticiones. En la tabla 4.1 se muestran los errores presentados respecto a lo calculado con Matlab y lo obtenido con el sistema para cada uno de los modelos.

Tabla 4.1 Resultados del error relativo porcentual de la implementación de distintos modelos MLP en el sistema respecto a Matlab.

Modelo	Neuronas de entrada	de Neuronas oculta	Neuronas de salida	Error relativo porcentual respecto a Matlab
1	333	3	1	0.0000040%
2	665	4	3	0.0034%
3	686	6	4	0.0004320%
4	600	8	5	0.00966%
5	704	4	2	0.0000260%
6	465	8	4	0.00766%

4.1 Resultados de las medidas AUTOLAB vs Sistema desarrollado

Se realizaron las 27 medidas voltamperométricas para cada una de las muestras del diseño factorial (los voltamperogramas se encuentran en el Apéndice B). En la figura 4.4 se puede observar el voltamperograma obtenido para la muestra 18 en caso de AUTOLAB es el voltamperograma azul y el sistema desarrollado es la línea roja punteada. Se realizó la correlación de ambas señales para efectos comparativos obteniendo en promedio de las 27 señales un coeficiente de correlación de 0.9843 para el sensor 1 y de 0.9871 para el sensor 2, lo que permite evidenciar que es posible obtener señales con un grado de similitud aceptable con respecto a las obtenidas con el potenciostato comercial.

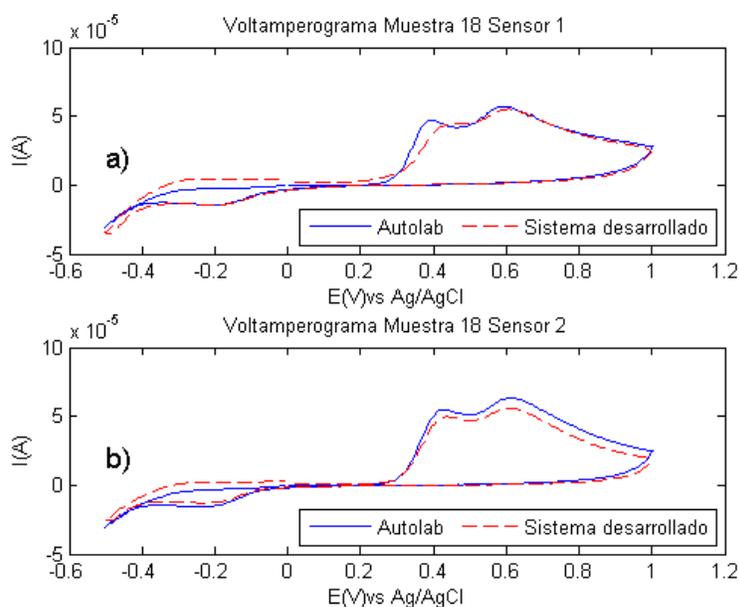


Fig. 4.4 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 18 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2.

Una vez obtenidas las señales se entrenó un modelo de MLP que permita aproximar las concentraciones en las 27 soluciones.

4.2 Modelo MLP

De los datos medidos en Autolab se tiene una matriz de dimensiones [614,27] donde las filas representan la cantidad de medidas de corriente por cada muestra analizada y las

columnas representan las muestras analizadas. Se utiliza la totalidad de los datos del sensor 1 para entrenar el modelo de RNA para posteriormente probarlos con los datos obtenidos del sistema desarrollado.

Para definir una arquitectura de la red se realizaron pruebas con diferentes combinaciones, tanto de función de activación en la capa oculta y en la de salida, como también el número de neuronas en la capa oculta obteniendo el mejor resultado empleando una función lineal en la capa de entrada, la función *tansig* en la capa oculta y *purelin* en la capa de salida. Se emplearon un total de 7 neuronas en la capa oculta. El algoritmo de entrenamiento empleado para ajustar la arquitectura fue el de regularización bayesiana. Se realizaron 10 repeticiones del entrenamiento y prueba del modelo para garantizar su capacidad de generalización, obteniendo un promedio de coeficiente de correlación de 0.89. Se realizó un análisis de regresión lineal para la sesión de entrenamiento y prueba del mejor modelo obtenido, los resultados se muestran en la tabla 4.2. Los errores de la pendiente e intersección son calculados considerando el 95% del intervalo de confianza.

Tabla 4.2 Análisis de regresión lineal promedio para el entrenamiento y la prueba de la arquitectura de RNA seleccionada.

<i>Fármaco</i>	<i>Entrenamiento</i>					<i>Prueba</i>				
	<i>R</i>	<i>m</i>	<i>error</i>	<i>b</i>	<i>error</i>	<i>R</i>	<i>m</i>	<i>error</i>	<i>b</i>	<i>error</i>
Diclofenaco	0.962	0.8674	±0.2021	9e-5	±0.0001	0.936	0.7797	±0.2395	0.0002	±0.0001
Paracetamol	0.936	0.8162	±0.2523	5e-5	±0.0001	0.922	0.7375	±0.2749	0.0001	±0.0001

La figura 4.5 muestra las gráficas de regresión lineal de los datos junto con la recta de regresión de mejor ajuste (línea sólida) y la que se obtendría si los valores obtenidos fueran iguales a los esperados (línea punteada).

Los resultados de la regresión lineal nos muestran que los valores de pendiente e intersección de las rectas se encuentran dentro del intervalo de confianza esperado, tanto para prueba como para entrenamiento, ya que al considerar el error calculado para el

intervalo del 95% ajusta a la unidad en el caso de la pendiente y el valor de la intersección se ajusta a cero.

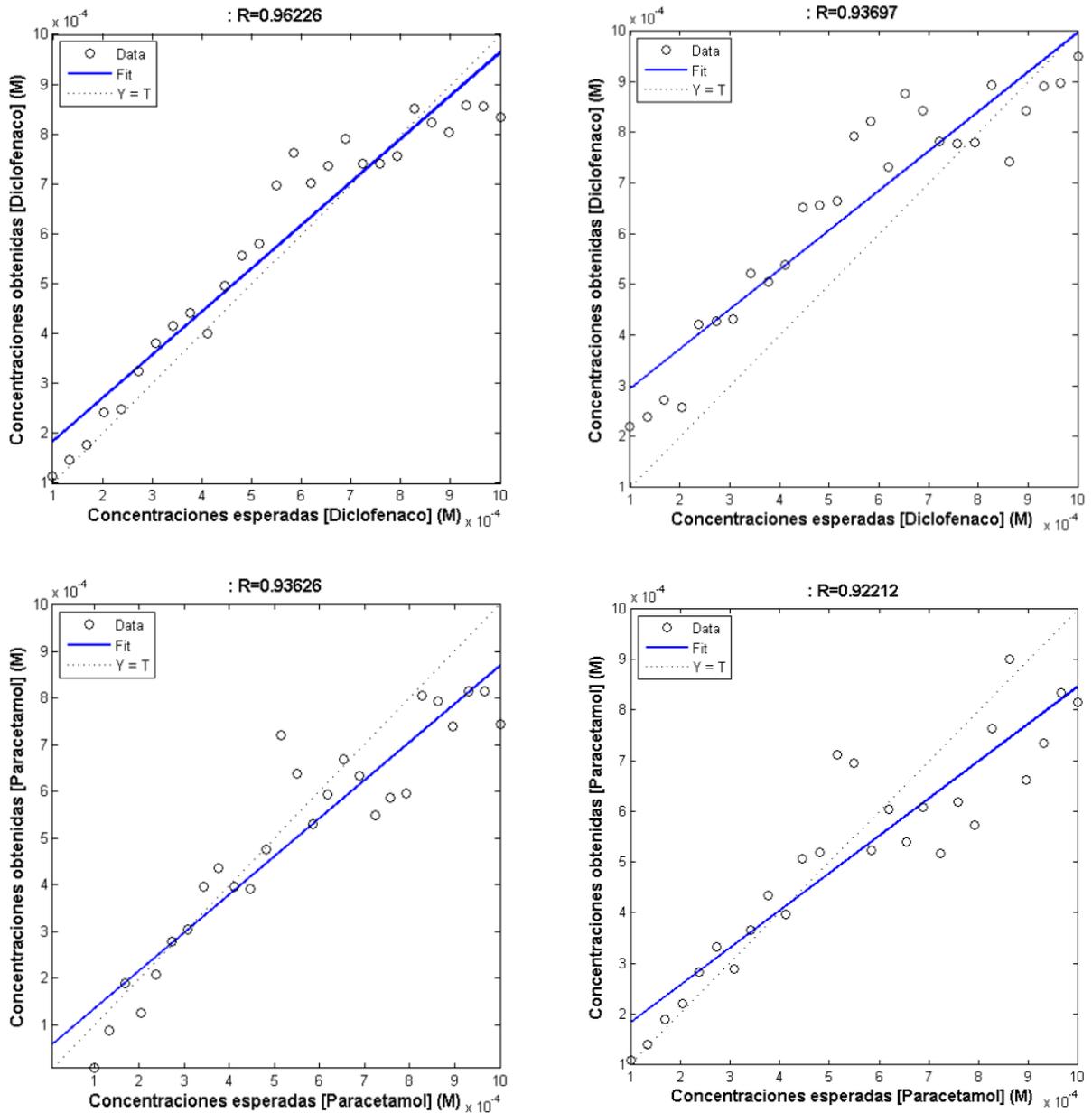


Fig. 4.5 Graficas de regresión lineal realizada al mejor modelo de RNA para los datos de entrenamiento (izquierda) y prueba (derecha).

Se implementó el MLP en el sistema desarrollado para evaluar el error de cuantificación que tiene respecto a lo obtenido ejecutando el modelo en el entorno de Matlab. Los

resultados obtenidos para el Diclofenaco se muestran en la figura 4.6 y para el Paracetamol en la figura 4.7.

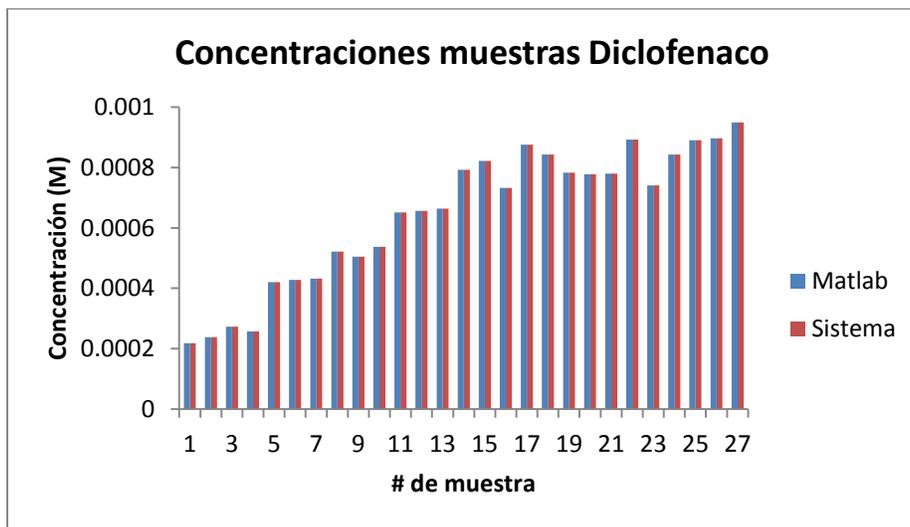


Fig. 4.6 Concentraciones obtenidas para el Diclofenaco con Matlab y el SPVC

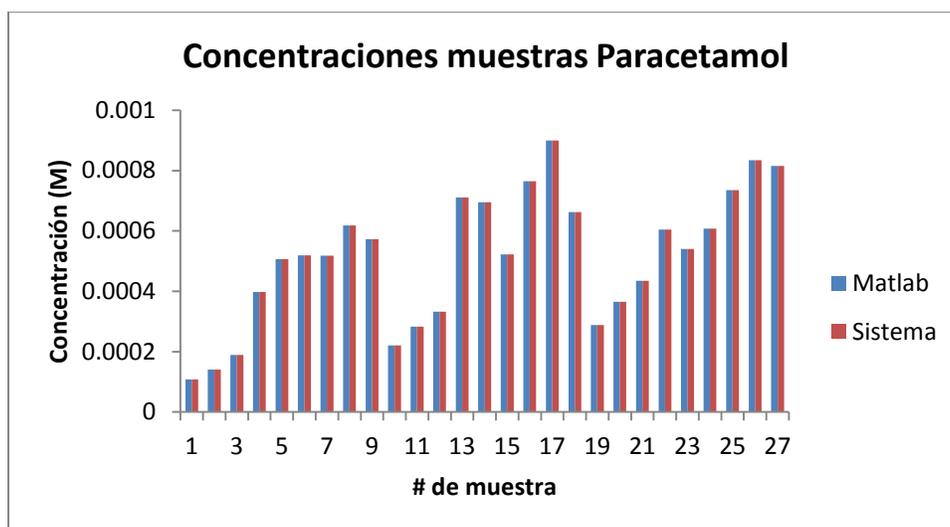


Fig. 4.7 Concentraciones obtenidas para el Paracetamol con Matlab y el Sistema Desarrollado

De los resultados anteriores se puede estimar el error que existe entre el resultado de un análisis fuera de línea (Matlab) y uno en línea (Sistema desarrollado). Dicho error es de $\pm 0.0054\%$ para el diclofenaco y para el Paracetamol $\pm 0.0000737\%$.

4.4 Comparación con sistemas comerciales

En la tabla 4.3 se comparan las características del SPVC con dos de los potenciostatos portátiles más utilizados en el mercado: El 910 PSTATmini de Metrohm y el μ Stat200 de DropSens.

Tabla 4.3 Comparativa de las características de potenciostatos portátiles comerciales y el sistema desarrollado.

<i>Características</i>	<i>Sistema desarrollado</i>	<i>μStat200[40]</i>	<i>910 PSTAT mini[39]</i>
Canales	2	2	2
Rango de potencial aplicado	± 2.06 V	± 2 V	± 2.048 V
Resolución del potencial aplicado	63.5 μ V	1 mV	1 mV
Rango de medidas de corriente	± 160 μ A a ± 60 nA	± 200 μ A a ± 10 nA (6 rangos)	± 200 μ A a ± 10 nA (6 rangos)
Resolución de corriente	60 nA	200 nA en el rango más alto, 10 pA en el rango más bajo	200 nA en el rango más alto, 10 pA en el rango más bajo
Fuente de alimentación	+12 V y ± 8 V	5V (USB)	5V (USB)
Consumo de corriente	Galileo 300 mA y PCB desarrollado 80 mA y 30 mA	45 mA	45 mA
Dimensiones y peso	21 cm x 10 cm x 9 cm/ 900 g	8cm x 5.4 cm x 2.3 cm /-	8 cm x 5.4 cm x 2.3 cm /94 g

4.2 Discusión

Al comparar las señales obtenidas con el potenciostato comercial de Autolab contra las del SPVC se obtiene un coeficiente de correlación de 0.98 para ambos analitos (Paracetamol y

Diclofenaco), sin embargo se puede observar que en algunas medidas voltamperométricas la magnitud en la corriente medida es menor en el caso del SPVC, lo cual podría deberse a que no se removió correctamente la superficie del electrodo de trabajo, por lo tanto éste aun contiene especies que impiden la conducción. Pese a dicha discrepancia, fue posible entrenar un MLP utilizando los datos de Autolab y realizar la prueba del mismo con los datos obtenidos por el SPVC obteniendo un modelo con coeficientes de correlación superiores al 0.90 al realizar la cuantificación de Paracetamol y Diclofenaco.

De acuerdo a los valores obtenidos de la regresión lineal de los datos de entrenamiento y prueba del mejor modelo de MLP cuya topología consiste en 614 neuronas de entrada con una función *purelin*, 7 neuronas en la capa oculta con una función de activación *tansig*, 2 neuronas en la capa de salida con función de activación *purelin*; se puede observar que la red es capaz de aproximar simultáneamente los dos analitos tan solo con una etapa de preprocesamiento previa a los datos mediante la normalización de -1 a 1.

El error que presenta el sistema con respecto a Matlab al realizar la implementación de la RNA en la SBC se debe a que en el sistema desarrollado se manejan menos decimales al realizar las operaciones matriciales en comparación a Matlab, pese a dicha situación el error es menor del 0.009%, lo que indica al usuario que al realizar al procesamiento *in situ* de la señal en el SPVC obtendrá un valor prácticamente idéntico si realizara un procesamiento *off-line* de los datos en Matlab.

El intervalo de corriente de los sistemas comerciales es más amplio que el del sistema debido a que cuentan con la capacidad de medir en distintos rangos, es decir, pueden cambiar la ganancia del convertidor corriente a voltaje dependiendo de la corriente que se medirá. Sin embargo, el rango de corriente que mide el SPVC se encuentra dentro de los límites de los potencióstatos comerciales.

En cuanto a la manera de energizar el sistema es importante señalar que el dispositivo desarrollado cuenta con alimentación embebida por medio de las celdas de litio y permite también ser energizado mediante un eliminador conectado a la línea, lo cual brinda

versatilidad para su utilización tanto en ambientes de laboratorio como en mediciones en campo.

Capítulo V

Conclusiones y perspectivas

El presente trabajo describe el diseño e implementación de un sistema electroquímico portátil que es capaz de realizar la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica para 2 sensores, el cual gráfica, almacena y permite procesar los voltamperogramas obtenidos; haciendo uso de MLP para aproximar la concentración de hasta 5 analitos de interés.

El sistema representa una herramienta útil para el análisis en campo ya que cuenta con las siguientes características:

- Bajo peso y dimensiones reducidas: 900g y 21 cm x 10 cm x 9 cm
- Capacidad de procesar en línea mediante Redes Neuronales Artificiales
- Interfaz gráfica amigable con el usuario
- Equipado con una fuente de energía portátil basada en celdas de Litio

El SPVC cuenta con la versatilidad de ser reconfigurable en las siguientes características: los parámetros del barrido voltamperométrico cíclico a aplicar, la cantidad de canales que se desea utilizar, el canal a procesar con el modelo neuronal (en el modo de 2 canales) y selección el modelo de MLP que se utilizara para el procesamiento. El sistema es capaz de elegir entre 3 modelos distintos de MLP lo cual le permite ser utilizado para diferentes aplicaciones.

El potenciostato desarrollado representa una alternativa viable para realizar análisis voltamperométrico cíclico *in situ* ya que permite obtener mediciones que muestran una correlación superior a 0.9 con las obtenidas con un potenciostato comercial.

El análisis en línea de la señal obtenida con MLP es una particularidad que destaca al SPVC dentro de los sistemas de análisis voltamperométrico. El error relativo porcentual que presenta el sistema al realizar el análisis con RNA respecto a lo obtenido con Matlab es

de $\pm 0.0054\%$ en caso del Diclofenaco y $\pm 0.0000737\%$ en el caso del Paracetamol, por lo que se puede garantizar un análisis en línea confiable. El sistema también permite la posibilidad de implementar modelos de calibración con datos obtenidos con un potencióstato externo, en este caso fue el PSTAT128N, para llevar el SPVC a campo e implementar el MLP con los datos obtenidos en él.

5.1 Sugerencias para trabajo a futuro

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, se pueden mencionar algunas áreas en las que en un futuro se podría trabajar para continuar el desarrollo de este trabajo:

- Añadir al sistema más tipos de análisis voltamperométricos, como voltamperometría diferencial de pulsos o voltamperometría de onda cuadrada.
- Dotar al potencióstato con la capacidad de medir distintos rangos de corriente y que la selección de dichos rangos sea de manera automática.
- Realizar pruebas con diferentes aplicaciones, como cuantificación de metales pesados en soluciones acuosas, cuantificación de polifenoles en vinos tintos, detección de concentraciones de urea y dopamina.
- Permitir mediante una adaptación al sistema poder realizar medidas voltamperométricas electrodos serigrafiados.
- Implementar en el sistema una Red Neuronal Wavelet que ha demostrado obtener resultados óptimos en el análisis de las señales voltamperométricas [13].
- Integrar una etapa de alimentación distinta de manera que el dispositivo pueda recargarse.
- Integrar la etapa analógica junto con la etapa digital en una sola placa permitiría la reducción en dimensiones y peso.

Referencias

- [1] M. Pournaghi-Azar and H. Razmi-Nerbin, "Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 456, pp. 83-90, 1998.
- [2] M. Pournaghi-Azar and A. Saadatirad, "Simultaneous determination of paracetamol, ascorbic acid and codeine by differential pulse voltammetry on the aluminum electrode modified by thin layer of palladium," *Electroanalysis*, vol. 22, pp. 1592-1598, 2010.
- [3] X. Cetó, F. Céspedes, M. I. Pividori, J. M. Gutiérrez, and M. Del Valle, "Resolution of phenolic antioxidant mixtures employing a voltammetric bio-electronic tongue," *Analyst*, vol. 137, pp. 349-356, 2012.
- [4] J. M. Gutiérrez, L. Moreno-Barón, M. I. Pividori, S. Alegret, and M. del Valle, "A voltammetric electronic tongue made of modified epoxy-graphite electrodes for the qualitative analysis of wine," *Microchimica Acta*, vol. 169, pp. 261-268, 2010.
- [5] C. A. Blanco, R. De la Fuente, I. Caballero, and M. L. Rodríguez-Méndez, "Beer discrimination using a portable electronic tongue based on screen-printed electrodes," *Journal of Food Engineering*, vol. 157, pp. 57-62, 2015.
- [6] A. A. Ensafi, T. Khayamian, A. Benvidi, and E. Mirmomtaz, "Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network," *Analytica Chimica Acta*, vol. 561, pp. 225-232, 2006.
- [7] D. Skoog, F. Holler, and T. Nieman, "Principio de Análisis Instrumental 5 a ed. España: Ed. Mc GrawHill," ed: Interamericana de España, SAU, 2001.
- [8] S. Otles, *Handbook of food analysis instruments*: CRC Press, 2016.
- [9] F. A. Settle, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*: Prentice Hall PTR, 1997.
- [10] A. S. Instruments, "A review of Techniques for Electrochemical Analysis," Ametek Scientific Instruments, Oak Ridge, TN2014.
- [11] A. B. Reyes and A. d. J. G. Mendoza, "Principios de electroquímica analítica," UNAM, Mexico, D.F.6 Enero 2011.
- [12] F. Scholz, *Electroanalytical methods* vol. 1: Springer, 2010.

- [13] J. M. Gutiérrez, "Sistema de monitoreo en tiempo real para la cuantificación de compuestos en soluciones acuosas basado en lenguas electrónicas híbridas e inteligencia artificial," Tesis Doctoral, Ing. Elec., Cinvestav, México, D.F., 2008.
- [14] E. Richards, C. Bessant, and S. Saini, "Multivariate data analysis in electroanalytical chemistry," *Electroanalysis*, vol. 14, pp. 1533-1542, 2002.
- [15] J. Hertz, A. Krogh, and R. G. Palmer, *Introduction to the theory of neural computation* vol. 1: Basic Books, 1991.
- [16] D. J. Livingstone, *Artificial Neural Networks: Methods and Applications (Methods in Molecular Biology)*: Humana Press, 2008.
- [17] J. A. Freeman and D. M. Skapura, *Neural Networks: Algorithms, Applications, and Programming Techniques*.
- [18] G. Faura, A. González-Calabuig, and M. del Valle, "Analysis of Amino Acid Mixtures by Voltammetric Electronic Tongues and Artificial Neural Networks," *Electroanalysis*, vol. 28, pp. 1894-1900, 2016.
- [19] G. Zhao, H. Wang, G. Liu, and Z. Wang, "Optimization of Stripping Voltammetric Sensor by a Back Propagation Artificial Neural Network for the Accurate Determination of Pb (II) in the Presence of Cd (II)," *Sensors*, vol. 16, p. 1540, 2016.
- [20] X. Cetó, J. M. Gutiérrez, M. Gutiérrez, F. Céspedes, J. Capdevila, S. Mínguez, *et al.*, "Determination of total polyphenol index in wines employing a voltammetric electronic tongue," *Analytica chimica acta*, vol. 732, pp. 172-179, 2012.
- [21] C. Ortmeyer. (2014, December) Then and Now. A brief history of single board computers. *Electronic Design Uncovered*.
- [22] P. B. Lillehoj, M.-C. Huang, N. Truong, and C.-M. Ho, "Rapid electrochemical detection on a mobile phone," *Lab on a Chip*, vol. 13, pp. 2950-2955, 2013.
- [23] A. F. D. Cruz, N. Norena, A. Kaushik, and S. Bhansali, "A low-cost miniaturized potentiostat for point-of-care diagnosis," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 62, pp. 249-254, 2014.
- [24] H. Ting, J.-B. Hu, K.-T. Hsieh, and P. L. Urban, "A pinch-valve interface for automated sampling and monitoring of dynamic processes by gas chromatography-mass spectrometry," *Analytical Methods*, vol. 6, pp. 4652-4660, 2014.

- [25] D. Despa, A. Kurniawan, M. Komarudin, and G. F. Nama, "Smart monitoring of electrical quantities based on single board computer BCM2835," in *Information Technology, Computer, and Electrical Engineering (ICITACEE), 2015 2nd International Conference on*, 2015, pp. 315-320.
- [26] S. González, T. R. Vargas, P. Arce, and J. C. Guerri, "Energy optimization for video monitoring system in agricultural areas using single board computer nodes and wireless ad hoc networks," in *Signal Processing, Images and Artificial Vision (STSIVA), 2016 XXI Symposium on*, 2016, pp. 1-7.
- [27] S. A. Castro, B. Medina, and L. L. Camargo, "Supervisión y Control Industrial a través de Teléfonos Inteligentes usando un Computador de Placa Única Raspberry Pi," *Información tecnológica*, vol. 27, pp. 121-130, 2016.
- [28] A. Alvarez-Rosario and L. R. Padovese, "Real-time performance of energy based underwater acoustic event detectors embedded in a single-board computer," in *Acoustics in Underwater Geosciences Symposium (RIO Acoustics), 2015 IEEE/OES*, 2015, pp. 1-5.
- [29] K. Christidis, P. Robertson, K. Gow, and P. Pollard, "Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument," *Measurement*, vol. 40, pp. 960-967, 2007.
- [30] O. Baltuano, Y. Hernández, and E. Montoya, "Desarrollo de un potenciostato analítico de bajo costo y altas prestaciones," 2014.
- [31] K. Kellner, T. Posniecek, J. Ettenauer, K. Zuser, and M. Brandl, "A new, low-cost potentiostat for environmental measurements with an easy-to-use PC interface," *Procedia Engineering*, vol. 120, pp. 956-960, 2015.
- [32] A. A. Rowe, A. J. Bonham, R. J. White, M. P. Zimmer, R. J. Yadgar, T. M. Hobza, *et al.*, "CheapStat: An open-source, "do-it-yourself" potentiostat for analytical and educational applications," *PloS one*, vol. 6, p. e23783, 2011.
- [33] I. Lee, B. Kim, S.-W. Lee, K.-Y. Lee, and H. Yi, "An FPGA-based embedded system for portable and cost-efficient bio-sensing: A low-cost controller for biomedical diagnosis," in *Circuits and Systems Symposium (ICSSyS), 2015 IEEE International*, 2015, pp. 1-6.
- [34] C.-P. Huang, Y.-T. Shyu, T.-Y. Hsieh, C.-W. Cheng, W.-C. Liu, H.-T. Jian, *et al.*, "The SoC design of a versatile biomedical signal processor for potentiostat," in

Bioelectronics and Bioinformatics (ISBB), 2015 International Symposium on, 2015, pp. 59-62.

[35] V. Dvorak, M. Bohrn, L. Fucik, J. Haze, V. Kledrowetz, and M. Pavlik, "Architecture of Compact Electrochemical Measurement Instrument," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, pp. 159-163, 2016.

[36] L. F. Ruiz, "Sistema basado en DSP para la discriminacion de datos voltamperometricos," M. S. Thesis, Dept. Ing. Elect., CINVESTAV, Mexico D.F., 2006.

[37] G. Alonso, A. Ramirez, and R. Munoz, "Hardware implementation of the wavelet transform coupled with Artificial Neural Network for quantification purposes," in *2010 Pan American Health Care Exchanges*, 2010, pp. 32-37.

[38] I. G. Cosme, "Desarrollo de un sistema electroquimico integral de laboratorio para sensores quimicos," Tesis de Maestría, Dept. Ing. Elec., CINVESTAV, Mexico, DF., 2015.

[39] Metrohm. *Metrohm 910 PSTAT Mini* [Online]. Available: <http://www.ecochemie.nl/Products/Echem/PortablePot/PSTAT910.html>

[40] DropSens. *uStat 200 Bipotentiostat* [Online]. Available: http://www.dropsens.com/en/pdfs_productos/new_brochures/stat200.pdf

[41] Intel. (2014). *Intel Galileo Gen2 Development Board* [Online]. Available: <http://www.intel.com/content/dam/www/public/us/en/documents/datasheets/galileo-g2-datasheet.pdf>

[42] T. Instruments, "Designing with Electro-Chemical Sensors," 2013.

[43] Metrohm. *Autolab PGSTAT128N - Entry Level Modularity* [Online]. Available: <http://www.ecochemie.nl/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT128N>

[44] T. El Ouafy, A. Chtaini, H. Oulfajrite, and R. Najih, " Electrochemical studies and cyclic voltammetry of Paracetamol at clay modified carbon paste electrode," *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, vol. 8, p. 99, 2015.

[45] W. Jin and J. Zhang, "Determination of diclofenac sodium by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 868, pp. 101-107, 2000.

[46] A. Gómez-Caballero, M. A. Goicolea, and R. J. Barrio, "Paracetamol voltammetric microsensors based on electrocopolymerized–molecularly imprinted film modified carbon fiber microelectrodes," *Analyst*, vol. 130, pp. 1012-1018, 2005.

- [47] R. T. Kachoosangi, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton, "Sensitive adsorptive stripping voltammetric determination of paracetamol at multiwalled carbon nanotube modified basal plane pyrolytic graphite electrode," *Analytica Chimica Acta*, vol. 618, pp. 54-60, 2008.
- [48] C. Radovan, C. Cofan, and D. Cinghita, "Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid at an Unmodified Boron-Doped Diamond Electrode by Differential Pulse Voltammetry in Buffered Media," *Electroanalysis*, vol. 20, pp. 1346-1353, 2008.
- [49] B. C. Lourenco, R. A. Medeiros, R. C. Rocha-Filho, L. H. Mazo, and O. Fatibello-Filho, "Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode," *Talanta*, vol. 78, pp. 748-752, 2009.
- [50] E. R. Sartori, H. H. Takeda, and O. Fatibello-Filho, "Glassy carbon electrode modified with functionalized carbon nanotubes within a poly (allylamine hydrochloride) film for the voltammetric determination of sulfite in foods," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 2526-2533, 2011.
- [51] S. Motoc, F. Manea, A. Iacob, A. Martinez-Joaristi, J. Gascon, A. Pop, *et al.*, "Electrochemical Selective and Simultaneous Detection of Diclofenac and Ibuprofen in Aqueous Solution Using HKUST-1 Metal-Organic Framework-Carbon Nanofiber Composite Electrode," *Sensors*, vol. 16, p. 1719, 2016.
- [52] G. Aguilar-Lira, G. Álvarez-Romero, A. Zamora-Suárez, M. Palomar-Pardavé, A. Rojas-Hernández, J. Rodríguez-Ávila, *et al.*, "New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 794, pp. 182-188, 2017.
- [53] G. Aguilar-Lira, G. Romero, A. Rojas-Hernández, M. Páez-Hernández, J. Rodríguez-Ávila, and M. Romero-Romo, "Voltammetric analysis of naproxen in graphite electrodes and its determination in pharmaceutical samples," *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 1573-1581, 2014.
- [54] A. L. Sanati, H. Karimi-Maleh, A. Badiei, P. Biparva, and A. A. Ensafi, "A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for

determination of morphine in the presence of diclofenac," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 35, pp. 379-385, 2014.

[55] B. Chethana, S. Basavanna, and Y. Arthoba Naik, "Voltammetric determination of diclofenac sodium using tyrosine-modified carbon paste electrode," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 10287-10295, 2012.

[56] A. Hernandez, "Determinación electroanalítica de Metronidazol con electrodos de pasta de carbono modificados con ciclodextrinas," Tesis Maestría, F. de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Tol., Edo. Mex., 2015.

Apéndice A

Diseño Factorial

El diseño factorial que se empleó para la elaboración de las muestras fue el mismo que se desarrolló en [13] obteniendo así un Diseño Factorial Fraccionado (DFF) de 2 analitos a 3 niveles. El rango que se definió para las muestras fue de $1 \times 10^{-3} M$ a $1 \times 10^{-4} M$ para ambos fármacos. Se calculo las ppm que definirían el rango obteniendo para el Diclofenaco un rango de 31.8ppm a 318.14ppm y para el Paracetamol de 15.116 a 151.16ppm. Las concentraciones calculadas en el factorial se encuentran en la Tabla B.1.

Tabla B.1 Diseño Factorial Fraccionado para Paracetamol y Diclofenaco

<i>Concentración de Diclofenaco (ppm)</i>	<i>Concentración de Diclofenaco (M)</i>	<i>Concentración de Paracetamol (ppm)</i>	<i>Concentración de Paracetamol (M)</i>
31.8	0.0001	15.116	9.9956E-05
42.81307692	0.000134615	20.34846154	0.000134573
53.82615385	0.000169231	25.58092308	0.00016919
64.83923077	0.000411538	62.20815385	0.000203807
75.85230769	0.000446154	67.44061538	0.000238424
86.86538462	0.000480769	72.67307692	0.000273041
97.87846154	0.000723077	109.3003077	0.000307658
108.8915385	0.000757692	114.5327692	0.000342276
119.9046154	0.000792308	119.7652308	0.000376893
130.9176923	0.000203846	30.81338462	0.00041151
141.9307692	0.000238462	36.04584615	0.000446127
152.9438462	0.000273077	41.27830769	0.000480744
163.9569231	0.000515385	77.90553846	0.000515361
174.97	0.00055	83.138	0.000549978
185.9830769	0.000584615	88.37046154	0.000584595
196.9961538	0.000826923	124.9976923	0.000619212

208.0092308	0.000861538	130.2301538	0.000653829
219.0223077	0.000896154	135.4626154	0.000688446
230.0353846	0.000307692	46.51076923	0.000723063
241.0484615	0.000342308	51.74323077	0.00075768
252.0615385	0.000376923	56.97569231	0.000792298
263.0746154	0.000619231	93.60292308	0.000826915
274.0876923	0.000653846	98.83538462	0.000861532
285.1007692	0.000688462	104.0678462	0.000896149
296.1138462	0.000930769	140.6950769	0.000930766
307.1269231	0.000965385	145.9275385	0.000965383
318.14	0.001	151.16	0.001

Se llevó a cabo la elaboración del electrolito soporte, el buffer Britton- Robinson a un pH de 8. También se realizó la preparación de 50ml de soluciones estándar para ambos fármacos a una concentración $1 \times 10^{-2} M$ para que por medio de la formula $C_1 V_1 = C_2 V_2$ se calculen los volúmenes a adicionar para obtener las concentraciones de las 27 muestras experimentales.

A continuación se muestran los cálculos que se realizaron para la elaboración del estándar.

Se tiene que el peso molecular del Paracetamol es:

$$\text{Peso molecular Paracetamol} = \frac{151.16 \text{ gr}}{\text{mol}} \quad (\text{B.1})$$

Y la fórmula de la Molaridad se expresa de la siguiente manera:

$$M = \frac{\text{moles}}{V} \quad (\text{B.2})$$

Ya que tenemos la concentración y el volumen deseado se despejan los moles de la formula (B.2) para saber los gramos que debemos disolver en el buffer para así tener una solución estándar de $1 \times 10^{-2} M$.

$$\text{moles} = (M)(V) = (1 \times 10^{-2})M (0.050L) = 5 \times 10^{-4} \quad (\text{B.3})$$

$$5 \times 10^{-4} \left(\frac{151.16 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.075 \text{ g de Paracetamol} \quad (\text{B.4})$$

De tal manera que se pesó 75mg de paracetamol para disolverlo en el buffer. Se realizó el mismo proceso con el Diclofenaco cuyo peso molecular es 318.14gr/mol, obteniendo un total de 159.1mg para disolver en el buffer.

En la tabla B.2 se muestran las adiciones necesarias de buffer de $1 \times 10^{-2} M$ para preparar las 27 soluciones del experimental.

Tabla B.2 Volúmenes de la solución estándar para adicionar al buffer y obtener las concentraciones calculadas

<i>Volumen a adicionar de estándar de Diclofenaco (ml)</i>	<i>Volumen a adicionar de estándar de Paracetamol(ml)</i>
0.249889986	0.25
0.336432678	0.336538462
0.422975371	0.423076923
0.509518064	1.028846154
0.596060757	1.115384615
0.68260345	1.201923077
0.769146143	1.807692308
0.855688836	1.894230769
0.942231528	1.980769231
1.028774221	0.509615385
1.115316914	0.596153846
1.201859607	0.682692308
1.2884023	1.288461538
1.374944993	1.375
1.461487686	1.461538462
1.548030378	2.067307692
1.634573071	2.153846154
1.721115764	2.240384615
1.807658457	0.769230769
1.89420115	0.855769231
1.980743843	0.942307692
2.067286536	1.548076923

2.153829229	1.634615385
2.240371921	1.721153846
2.326914614	2.326923077
2.413457307	2.413461538
2.5	2.5

Apéndice B

Graficas comparativas

A continuación se muestran algunos de los voltamperogramas obtenidos al realizar voltamperometría cíclica en AUTOLAB con el PGSTAT128N MBA y el SPVC en este trabajo de tesis en las 27 muestras del diseño experimental.

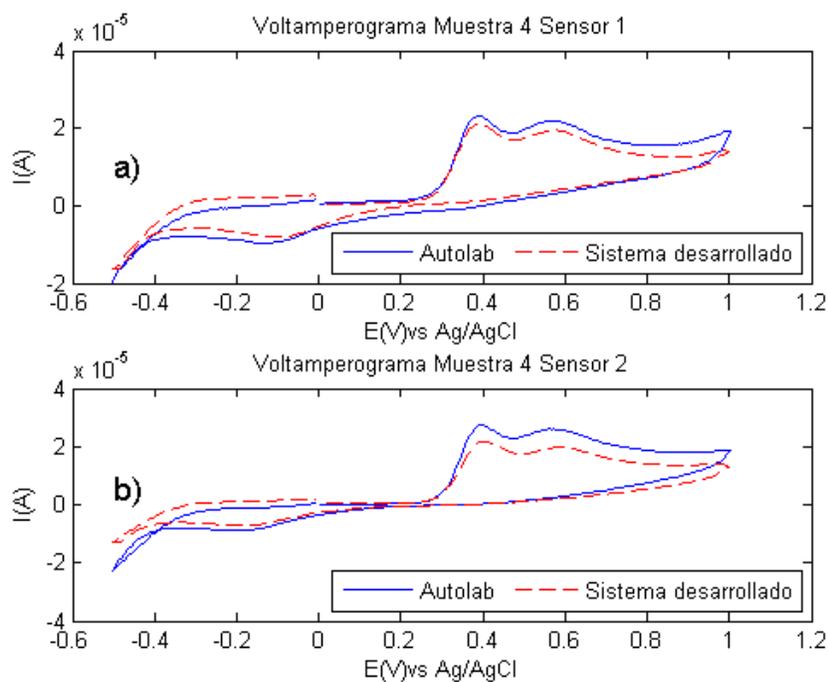


Figura C.1 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 4 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

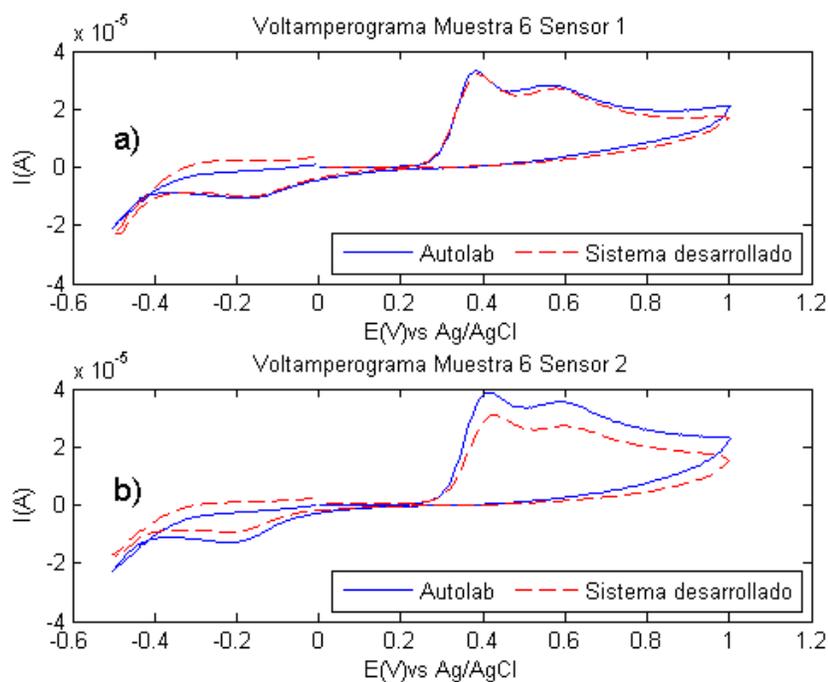


Figura C.2 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 6 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

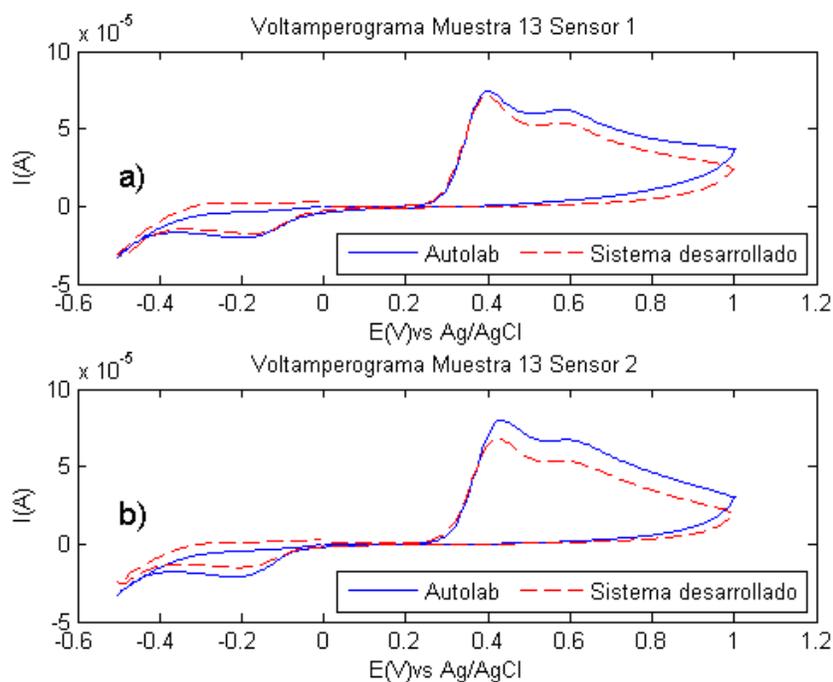


Figura C.3 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 13 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

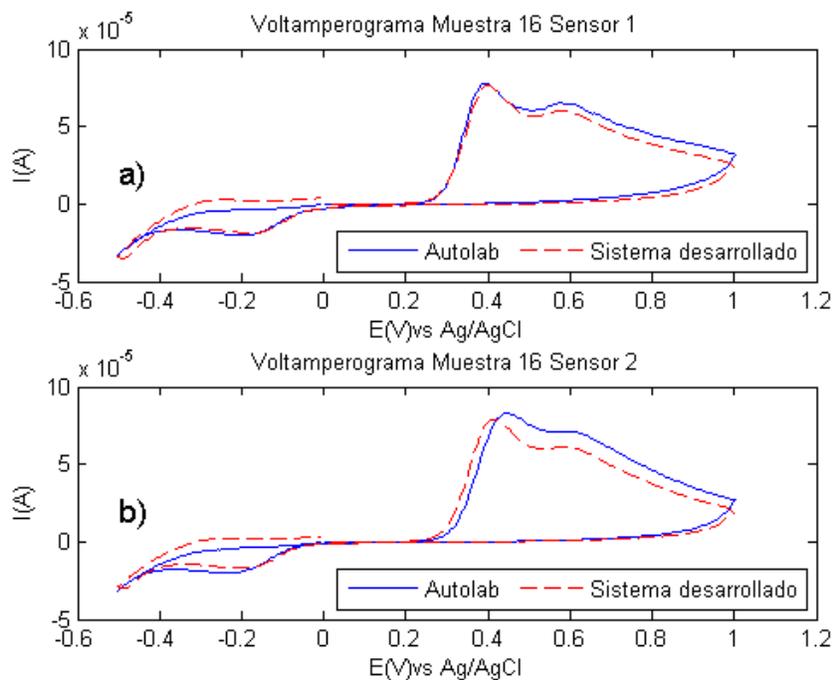


Figura C.16 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 16 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

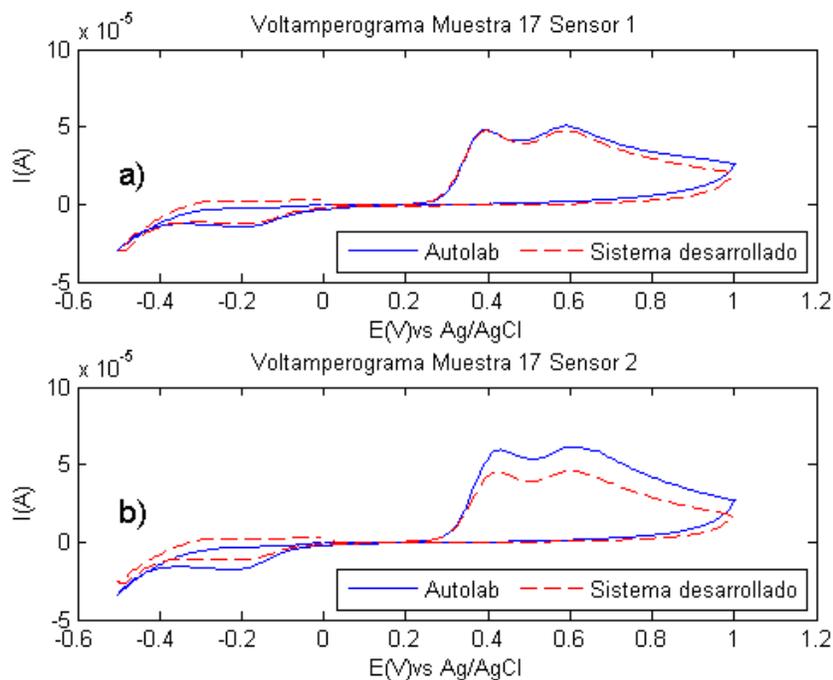


Figura C.4 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 17 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

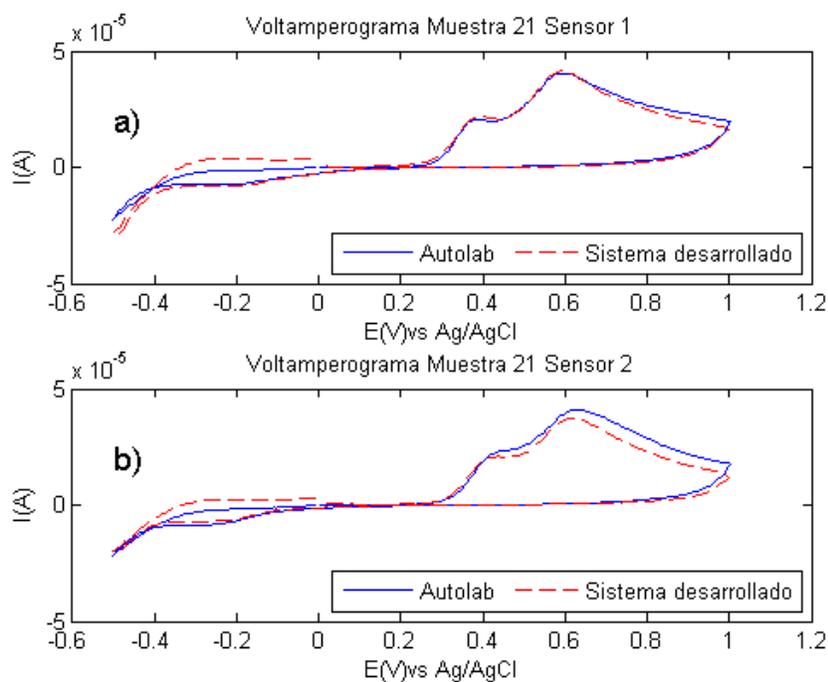


Figura C.5 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 21 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

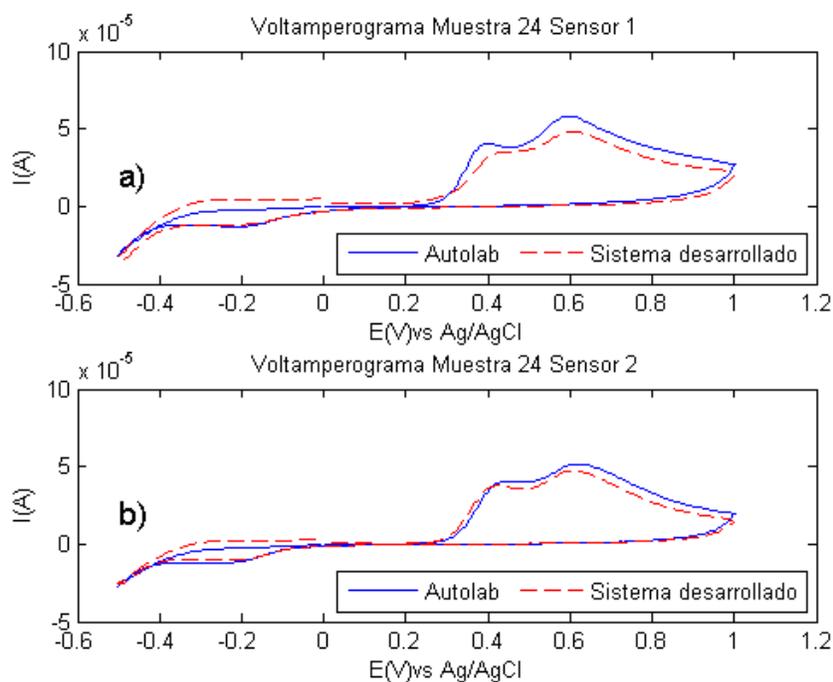


Figura C.6 Comparación de Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la Muestra 24 con Autolab PGSTAT 128N MBA y Sistema desarrollado. a) Sensor 1 b) Sensor 2

En la tabla C.1 se observan los valores de correlación obtenidos en la comparación de los voltamperogramas obtenidos con Autolab y el sistema desarrollado.

Tabla C.1 Coeficientes de correlación de Autolab con Sistema desarrollado

<i>Muestras</i>	<i>Sensor 1</i>	<i>Sensor 2</i>
	<i>Coefficiente de correlación</i>	<i>Coefficiente de correlación</i>
1	0.977041519	0.971298119
2	0.967468423	0.949796607
3	0.978706372	0.975998693
4	0.993016452	0.993010318
5	0.986149306	0.991295317
6	0.990835125	0.993883599
7	0.988068258	0.991434118
8	0.990483438	0.983145342
9	0.989421113	0.989958428
10	0.971698481	0.987274867
11	0.97596245	0.990523305
12	0.980787504	0.990965164
13	0.989303605	0.992617666
14	0.987279797	0.988039699
15	0.976904149	0.995463885
16	0.993242216	0.98499848
17	0.990923251	0.992604844
18	0.985282479	0.994780559
19	0.986437802	0.98929298
20	0.979384785	0.987416973
21	0.986022595	0.99077129
22	0.990188442	0.984702657
23	0.97031323	0.978503995
24	0.984386586	0.99227984
25	0.982375203	0.995675993
26	0.991494147	0.993187822
27	0.99228051	0.981851159