

Identificación y Análisis de Fallas Reportadas en Prototipo

Francisco S. Moglia ^{a*}, Matías G. Krujoski ^b, Javier E. Kolodziej ^c

^a Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Oberá, Misiones, Argentina.

^b Becario Doctoral Interno – Temas estratégicos, IMAM-CONICET, Oberá, Misiones, Argentina

^c Investigador Asistente, IMAM-CONICET, Oberá, Misiones, Argentina

e-mails: moglia.f.s@gmail.com, matias.krujoski@fio.unam.edu.ar, javier.kolodziej@fio.unam.edu.ar

Resumen

Este artículo se realiza dentro del marco de la Beca de Estímulo a la Iniciación en Ciencia y Tecnología, conformando una de las instancias del plan de trabajo propuesto. En éste se presentan los resultados iniciales del estudio del funcionamiento de un prototipo diseñado por alumnos de la asignatura “Proyecto y Diseño Electrónico” de la carrera de Ingeniería Electrónica, que es capaz de realizar ensayos de voltamperometría cíclica. Además, se trazan las líneas de trabajo futuras para la solución de las fallas reportadas. El prototipo está compuesto por diversos componentes, destacando el integrado AD5941, que es específico para ensayos electroquímicos, y el microcontrolador STM32F103T8. Este estudio se realiza con el objetivo de comprender principalmente el funcionamiento del *hardware*.

Palabras Clave – Fallas, Front-end analógico, Polifenoles, Voltamperometría.

1 Introducción

El presente artículo se realiza en el marco de la Beca de Estímulo a la Iniciación en Ciencia y Tecnología, donde se busca analizar el funcionamiento, principalmente del *hardware*, de una placa de circuito impreso (PCB) de un dispositivo destinado a realizar ensayos de voltamperometría cíclica [1]. Este dispositivo fue diseñado y construido en el año 2021 por alumnos de la asignatura “Proyecto y Diseño Electrónico” de la carrera de Ingeniería Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Misiones.

El dispositivo diseñado cuenta con un *firmware* y un *hardware*, además de un *software* de computadora para procesar los datos recolectados. Esto se realizó con el fin de medir la concentración de polifenoles en el té, los cuales son uno de los indicadores para el análisis de calidad de dicho producto alimenticio. Los polifenoles son moléculas orgánicas complejas que son sintetizadas por la planta a partir de moléculas más sencillas. Se caracterizan por presentar más de un grupo fenol en su estructura. Algunos de los polifenoles presentes en el té son: taninos, catequinas, teaflavinas, flavonoides y antocianidinas, pero la más importantes son las catequinas [2].

El método consolidado actualmente para la determinación de polifenoles en té consta de un ensayo regido por la norma ISO 14502-1. Para poder realizar este ensayo se requiere de equipamiento de laboratorio y personal capacitado, ocasionando así gastos monetarios y uso de tiempo adicional. Por el contrario, este dispositivo provee una alternativa rápida y confiable al método estandarizado mediante técnicas de voltamperometría cíclica.

2 Desarrollo

2.1. Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica utilizada para estudiar y analizar las reacciones redox y las propiedades de sustancias en solución. Consiste en la aplicación de un potencial variable controlado a una celda electroquímica y la medición de la corriente resultante en función del potencial aplicado.

Cabe destacar que una reacción redox es un tipo de reacción química en la que hay una transferencia de electrones entre las sustancias involucradas. Una sustancia se oxida al perder electrones y otra se reduce al ganarlos. Esto ocurre simultáneamente.

Para llevar a cabo el ensayo se requieren de al menos dos electrodos, y para el presente trabajo se analizó un sistema de tres electrodos, el mismo puede observarse en la Fig. 1.

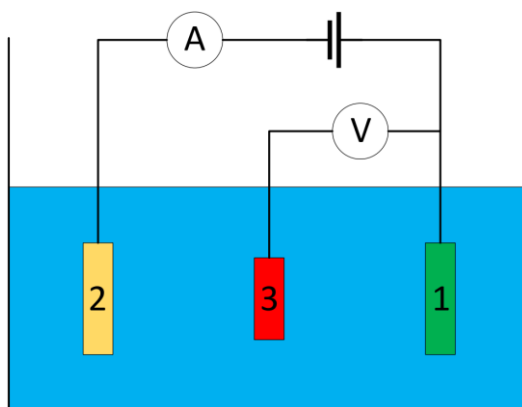


Fig. 1. Esquema de electrodos para ensayo de voltamperometría. (1) Electrodo de trabajo, (2) Electrodo auxiliar, (3) Electrodo de referencia.

Mediante el electrodo de trabajo se aplica el potencial controlado, induciendo así las reacciones redox en la superficie de dicho electrodo. Por tal motivo este electrodo debe cumplir ciertos requisitos, como ser de un material inerte a la reacción redox en el rango de potencial de interés para evitar interferir en la reacción del analito, poseer una superficie limpia de impurezas, reproducible y bien definida, también debe tener alta conductividad eléctrica.

El electrodo auxiliar es el encargado de cerrar el circuito eléctrico de la celda, haciendo que la corriente a medir circule por éste. Sobre este electrodo se lleva a cabo un proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el electrodo de trabajo y para asegurar que la cinética de la reacción que ocurre en este electrodo no inhiba las que ocurren en el electrodo de trabajo, la superficie del electrodo auxiliar es mayor. Además, debe ser de un material inerte a la reacción redox del analito.

El electrodo de referencia establece el punto de referencia para la medición del potencial en la celda electroquímica. Mientras el potencial en el electrodo de trabajo varía durante el barrido de potencial, el electrodo de referencia mantiene un potencial constante, lo que permite medir con precisión la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Al igual que los dos electrodos anteriores, este electrodo debe ser de un material inerte a la reacción redox en

cuestión. La elección adecuada del electrodo de referencia es crucial para garantizar mediciones precisas y reproducibles.

Dentro de la voltamperometría de tres electrodos, una de las técnicas es la cíclica [3], donde se aumenta el potencial del cátodo de trabajo hasta un valor máximo establecido, para luego reducir este potencial hasta un valor mínimo. Tal como se mencionó anteriormente, mientras este proceso ocurre se registra la corriente que circula por el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. De esta manera es posible obtener un voltamperograma, el mismo consiste en graficar la corriente medida en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo.

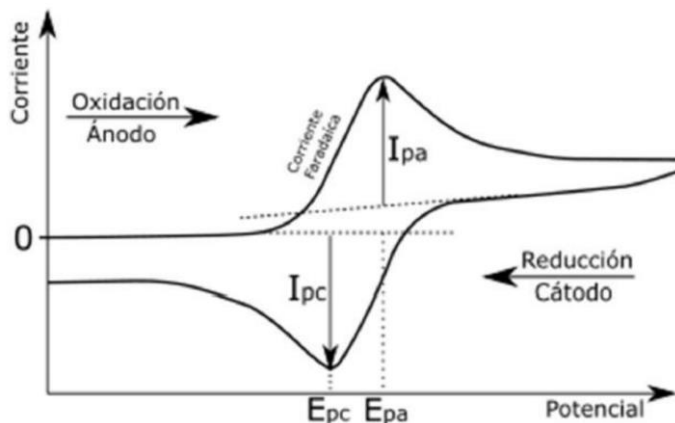


Fig. 2. Voltamperograma de voltamperometría cíclica.

En la Fig. 2 se observa un voltamperograma típico, donde i_{pa} e i_{pc} son la corriente de ánodo y cátodo, y E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los que ocurren estos picos de corriente.

La forma en que varía el potencial aplicado con respecto al tiempo es de manera lineal, pudiéndose repetir tantas veces como sea necesario. El potencial se mide entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y la corriente es medida entre el electrodo de trabajo y el auxiliar.

2.2. Polifenoles

El té puede ser clasificado en tres grupos principales, dependiendo de su proceso de manufactura: té verde, té negro y té oolong. Las hojas del té verde se hornean al vapor para inactivar a las enzimas que provocan la oxidación de los polifenoles. Las hojas del té negro son trituradas y expuestas a una humedad muy alta para inducir la oxidación aeróbica de los polifenoles, un proceso conocido también como fermentación. El té oolong se obtiene después de un período corto de fermentación.

Los principales compuestos fenólicos del té pertenecen a la familia de las catequinas, también conocidas como flavan-3-oles, que constituyen hasta el 36% de los sólidos del té en peso, mientras que también están presentes varios flavonoles (hasta el 4%).

Los diseñadores se han basado en un estudio del departamento de química de la Universidad de Auckland [4], Nueva Zelanda, donde se realizaron ensayos de voltamperometría cíclica a estándares de dichos fenólicos con una concentración de $0,05 \text{ mM}$, y también ensayos de voltamperometría

cíclica en Té verde, Té Oolong, Té negro y café extraídos en 200 ml de agua hirviendo durante 3 minutos y luego diluidos 50 veces. En los tés y café las respuestas generales obtenidas corresponden a la suma de las diversas especies presentes, y si bien cualquier otro componente oxidable presente en las bebidas también contribuirá con cierto potencial, se espera que solo los compuestos fenólicos produzcan una corriente a potenciales inferiores a 400 mV.

Realizando la comparación entre los voltamperogramas es posible comprobar que polifenoles se encuentran con más abundancia en las sustancias comerciales ensayadas.

De esta manera, analizando la ubicación de los picos de corriente, y su amplitud, se puede determinar la presencia de polifenoles y aproximar su concentración.

2.3. Funcionamiento del Dispositivo

El prototipo se ha diseñado pensando en su utilización en la industria tealera, siendo capaz de ser manipulado por cualquier operario. Por esto se buscó que sea intuitivo, fácil de utilizar y ergonómico. En la Fig. 3 se puede apreciar el diagrama de bloques del dispositivo.

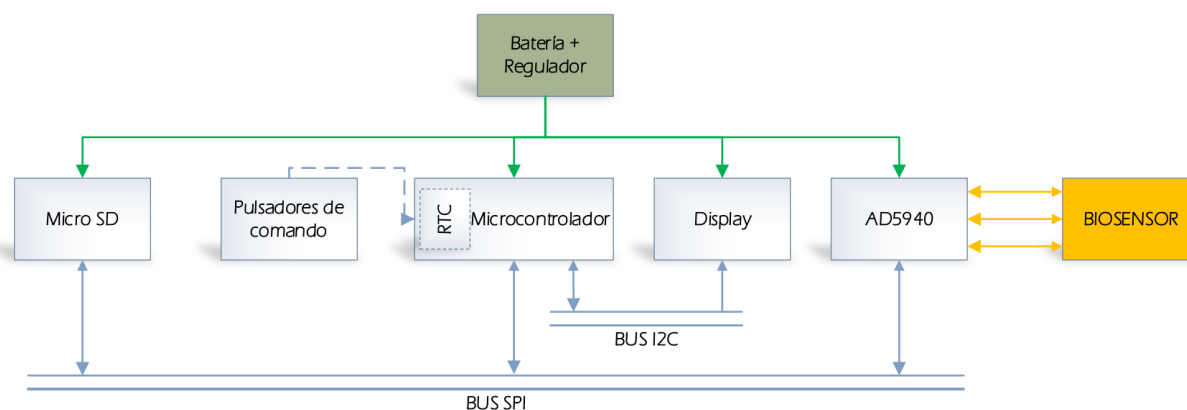


Fig. 3. Diagrama de bloques del sistema.

Se tiene una batería recargable del tipo LiPo y un circuito de protección y regulación de tensión de manera de que el dispositivo sea portátil.

El biosensor que se utiliza es de la empresa Metrohm DropSens y el modelo es el 110 [5], en el cual el electrodo de trabajo y auxiliar son de carbono mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos. Estos biosensores son diseñados para trabajar con gotas de volumen de 50 μL , que son depositadas sobre los tres electrodos, y son descartables por lo que, al finalizar el ensayo, son desechados y reemplazados para ejecutar un nuevo ensayo.

Este dispositivo basa su funcionamiento en el circuito integrado AD5941 [6], el cual es una interfaz que se encarga de realizar las mediciones analógicas y convertirlas a formato digital para su procesamiento, que puede denominarse *front-end* analógico (AFE, por su sigla del inglés *Analogic Front-End*), el mismo es de baja potencia y alta precisión, diseñado para aplicaciones portátiles que requieren técnicas de medición electroquímicas de alta precisión, como mediciones amperométricas, voltamperométricas o de impedancia. En la Fig. 4 se observa el diagrama de bloques del componente.

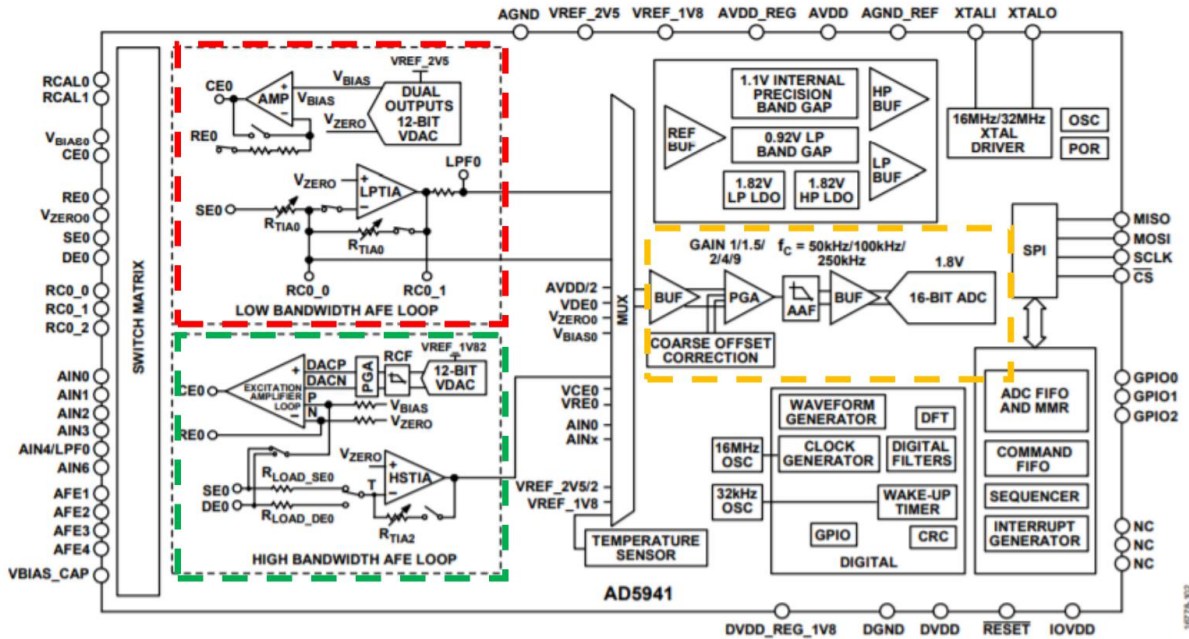


Fig. 4. Diagrama de bloques del AD5941.

Consta de dos lazos de excitación de alta precisión y un canal de medición común, lo que permite una amplia capacidad de mediciones del sensor bajo prueba. El primer bucle de excitación, recuadrado en rojo en la Fig. 4, consta de un convertidor digital a analógico (DAC) de ultra baja potencia y un potencióstato de bajo nivel de ruido y baja potencia, este bucle de excitación es capaz de generar señales desde CC hasta los 200 Hz . El segundo bucle de excitación, resaltado en verde en la misma figura, consta de un convertidor digital a analógico (DAC por su sigla del inglés *Digital-Analogic Converter*) de 12 bits, denominado DAC de alta velocidad. Este DAC es capaz de generar señales de excitación de alta frecuencia de hasta 200 kHz . El canal de medición del AD5941, encuadrado en amarillo en la figura, cuenta con un convertidor analógico-digital (ADC) de registro de aproximaciones sucesivas de 800 kSPS con búferes de entrada, un filtro antialiasing integrado y un amplificador de ganancia programable (PGA por su sigla del inglés *Programmable Gain Amplifier*).

Este dispositivo permite realizar el ensayo de voltamperometría cíclica, estableciendo las rampas de tensión en el biosensor con una resolución de $500\text{ }\mu\text{V}$ utilizando el DAC de baja potencia y midiendo la corriente resultante con una resolución de 20 pA , características de medición que serían muy difíciles de lograr con un ADC convencional.

El microcontrolador es el cerebro del dispositivo, encargándose de leer los periféricos de entrada, actualizar los periféricos de salida y comandar la comunicación con el AD5941 para enviar parámetros de ensayo y obtener resultados. Este prototipo cuenta con el STM32F103T8 [7], un microcontrolador basado en el núcleo ARM Cortex-M3 fabricado por STMicroelectronics. Entre sus principales características se cuentan un reloj de CPU de 72 MHz , 64 kB de memoria Flash, 20 kB de memoria RAM, hasta 37 puertos de entrada y salida de propósito general, 2 interfaces de comunicación SPI y 2 I2C, interface USB, posee un reloj de tiempo real (RTC por su sigla del inglés *Real Time Clock*) interno.

Para comunicar los diferentes módulos se utiliza un bus SPI (*Serial Peripheral Interface*), que es un protocolo de comunicación serie, y para comunicarse con el *display* se utiliza el protocolo I2C.

Posee un display de tecnología OLED de 128x64 píxeles. Mediante este display y los pulsadores de comando el usuario puede interactuar con el dispositivo.

Los datos obtenidos son almacenados en una memoria microSD, este tipo de memoria es muy fácil de ser retirada del dispositivo de medición para colocarla en una computadora y realizar un procesamiento posterior de los datos.

El *firmware* realiza un menú visual en el display donde indica el nivel de la batería, y permite configurar la hora y fecha y otros parámetros que sean de interés para el ensayo como: excursión de la rampa de tensión, ganancias, repeticiones, etc. El menú también ofrece la opción para ejecutar un ensayo, donde se indica los parámetros configurados y avisa al usuario cuando el ensayo haya finalizado.

En cuanto al software, este permite sincronizar los ensayos almacenados en el dispositivo y guardarlos en la computadora para luego ser analizados. También permite agregar infusiones con sus parámetros característicos para el futuro análisis de los ensayos, y es capaz de eliminar sustancias de la base de datos. Para el análisis de los ensayos, se grafica el voltamperograma y analiza las ubicaciones de los picos máximos de corrientes y compara con una infusión previamente agregada para determinar si el té analizado se encuentra dentro de los parámetros de la infusión.

2.4. *Placa de Circuito Impreso*

El PCB se diseñó con el software Fusion 360 [8] mediante una licencia de estudiantes.

Dado que en los ensayos electroquímicos se trabaja con corrientes del orden de los micro amperes, los diseñadores han distribuido los componentes de manera que el circuito de carga y el circuito digital del microcontrolador se encuentran distanciados físicamente del circuito de medición analógico.

Cabe destacar que, al momento de realizar los ensayos de verificación del funcionamiento los diseñadores se han encontrado con dos fallas en el diseño del circuito, que han sabido corregir para obtener resultados aceptables.

También se ha diseñado con Fusion 360 una carcasa, cuyo modelo 3D fue impreso con una impresora 3D.

2.5. *Análisis de Fallas Reportadas*

Entrando en un poco más de detalle al respecto de las fallas reportadas, la primera consiste en la ausencia de un resistor de referencia utilizado por el AD5941. Esto se determinó dado que al momento de realizar el procesamiento de los datos se ha encontrado que todas las muestras recibidas tenían un valor infinito, tras analizar el código que toma las muestras recibidas se observó que el valor de la muestra es dividido por una constante para que pueda ser interpretada por el usuario. Profundizado en el código del programa se percataron que dicha constante era nula y, por ende, el valor de las muestras enviadas al AD5941 era infinito. El valor de esta constante corresponde al valor óhmico de un resistor de referencia conectado externamente a los pines del AD5941, y es enviado previamente

al ensayo por este circuito integrado. Para solucionar este inconveniente se ha soldado, en los pines correspondientes, una resistencia de $220\ \Omega$ de tecnología SMT (*Surface-Mount Technology*) mediante un cable de cobre y posteriormente se la fijó mecánicamente con silicona.

Por otro lado, para programar el STM32F103T8 se utilizó un programador ST-Link que hace de interfaz entre el microcontrolador del dispositivo con la PC. Tras haber realizado los ensayos de la versión final del *firmware* con el programador conectado se precedió a retirar éste y reiniciar el prototipo, encontrando así que el código no corría adecuadamente. Aquí se reporta la segunda falla, la cual es debido a la ausencia de un resistor de *pull-down* en un pin del microcontrolador para habilitar el arranque directo de memoria. En este caso se soldó un resistor de $10\ k\Omega$ de tecnología THT (*Through-Hole Technology*) entre el pin correspondiente y masa.

Tal como se mencionó anteriormente, posteriormente a estos arreglos se ha podido utilizar el dispositivo de la manera prevista y mediante ensayos de laboratorio se pudieron obtener resultados satisfactorios.

3 Conclusión

El proyecto todavía no se encuentra concluido ya que se pretende construir un prototipo que no contenga errores, pero habiendo entendido el funcionamiento del mismo e identificado las fallas reportadas es posible comenzar el diseño de una versión mejorada del PCB.

También es posible descartar fallas no reportadas, dado que el prototipo ha funcionado de manera adecuada tras haber soldado de manera externa los resistores correspondientes.

4 Bibliografía

- [1] J. G. Rojas, M. D. Ruiz, M. G. Krujoski y J. E. Kolodziej, «PROTOTIPO DE DISPOSITIVO PARA ENSAYOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CON BIOSENSORES,» Facultad de Ingeniería – U.Na.M, Oberá, Misiones, Argentina, 2022.
- [2] C. Pérez, ««Catequinas: qué son y que beneficios ofrecen,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.miarevista.es/nutricion/14107.html>. [Último acceso: 07 08 2023].
- [3] Colaboradores de Wikipedia, «Voltamperometría cíclica,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Voltamperometr%C3%ADa_c%C3%ADclica&oldid=152323273. [Último acceso: 31 julio 2023].
- [4] P. A. Kilmartin y F. H. Chyong, «Characterisation of polyphenols in green, oolong, and black teas, and in coffee, using cyclic voltammetry,» *ELSEVIER*, 2002.
- [5] Metrohm Dropense, «Screen-printed electrodes,» [En línea]. Available: https://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html. [Último acceso: 2023 julio 28].
- [6] ANALOG DEVICES, «High Precision, Impedance, and Electrochemical Front End,» [En línea]. Available: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/ad5940-5941.pdf>. [Último acceso: 30 julio 2023].
- [7] STMicroelectronics, «STM32F103T8 Datasheet,» [En línea]. Available: <https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/303542/STMICROELECTRONICS/STM32F103T8.html>. [Último acceso: 29 julio 2023].
- [8] Fusion 360, «FUSION 360 FOR EDUCATION,» [En línea]. Available: <https://www.autodesk.com/products/fusion-360/education>.