



JIDeTEV

Jornadas de Investigación y Desarrollo Tecnológico
Extensión, Vinculación y Muestra de la Producción



JIDeTEV- Año 2021 -ISSN 2591-4219

Prototipo industrial y comercial de dispositivo para ensayos de voltamperometría con biosensores.

Juan G. Rojas ^a, Matias D. Ruiz^a, Matias G. Krujoski ^{a,b}, Javier E. Kolodziej ^{a,b}, Ricardo A. Korpys ^a

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

^b *GIDE - IMAM - CONICET*

e-mails: juangabrielrojas97@gmail.com, matiasdanielruiz96@gmail.com,
krujoskimatias@fio.unam.edu.ar, javierkolodziej@gmail.com, korpys@fio.unam.edu.ar

Resumen

Se presenta el diseño y construcción de un prototipo de dispositivo para la cuantificación de polifenoles en té mediante un ensayo de voltamperometría cíclica utilizando biosensores. Se introduce al conocimiento el procedimiento de ensayo para voltamperometría cíclica, además del uso de un circuito integrado de interfaz analógica en conjunto con un microcontrolador para obtención de resultados, y los avances logrados en este proyecto hasta el momento.

Palabras Clave – Biosensor, Cíclica, Interfaz, Polifenoles, Prototipo, Té, Voltamperometría.

1. Introducción

En la industria alimentaria es recurrente la realización de ensayos químicos sobre el producto para determinar su calidad, y, por lo tanto, la industria tealera no es ajena a estas prácticas. No obstante, el proceso de cuantificar los polifenoles del té debe ser realizado por personal capacitado y se necesita de equipamiento de laboratorio, lo que incurre en un gasto monetario y uso de tiempo adicional. Por lo tanto, disponer de un sistema que tenga el potencial de ser una alternativa rápida y confiable al método estandarizado es de suma importancia para la industria tealera regional, dado que permitiría reducir el costo y el tiempo del análisis.

Este proyecto propone el diseño y la construcción de un dispositivo que permita realizar la cuantificación in-situ con un método más rápido y de bajo costo.

2. Desarrollo

2.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo sumergido en una disolución y se mide la corriente que circula por este electrodo. La corriente medida es una función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente en la disolución. Para el ensayo se utilizan tres electrodos, el esquema de conexión de los mismos se muestra en la Fig. 1:

- Electrodo de trabajo: en este electrodo se realiza la variación del potencial por medio de un potencióstato, siendo este potencial una función del potencial del electrodo de referencia.
- Electrodo de referencia: Sirve para fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo.
- Electrodo auxiliar: El propósito de este electrodo es cerrar el circuito de la celda, ya que la corriente a medir es la que circula entre este y el electrodo de trabajo.

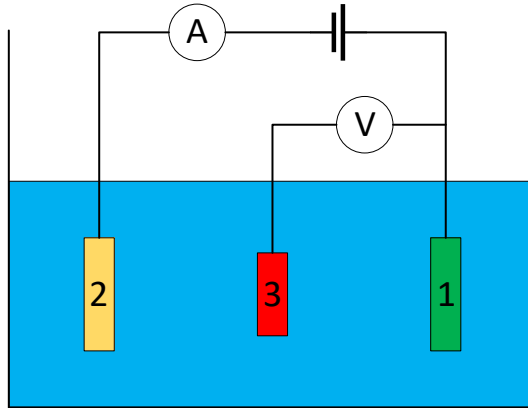


Fig. 1. Esquema de electrodos para ensayo de voltamperometría. (1) Electrodo de trabajo, (2) Electrodo auxiliar, (3) Electrodo de referencia.

2.2 Voltamperometría Cíclica

En este ensayo, se aumenta el potencial en el electrodo de trabajo de manera lineal hasta llegar a un máximo, luego se reduce el potencial linealmente hasta un mínimo, luego se grafica la corriente obtenida en función de la tensión aplicada lo que nos da como resultado un voltamperograma.

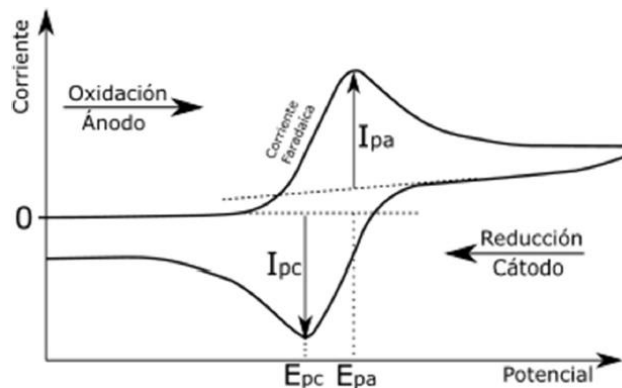


Fig. 2. Voltamperograma obtenido de un ensayo de voltamperometría cíclica. [6]

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

En el ensayo, el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente respecto al tiempo en fases cíclicas, con una señal triangular, como se ve en la *Fig. 3*. Este ciclo suele repetirse tantas veces como sea suficiente. El potencial se mide entre el electrodo de trabajo y el de referencia, mientras que la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. En la *Fig. 3*, durante un tiempo inicial (desde t_0 a t_1) se incrementa el potencial aplicado desde E_0 a E_f , por lo que la corriente se incrementará, al menos inicialmente, asumiendo que existen analitos reducibles en el sistema. En un cierto momento, luego de que se alcanza el potencial de reducción para el analito, la corriente catódica disminuirá a medida que se agote la concentración de analito reducible. Si la reacción es reversible, durante el retorno del potencial a su valor inicial (desde t_1 a t_2) el analito reducido comenzará a re-oxidarse, dando lugar a una corriente que se incrementa inversamente (corriente de ánodo) a la obtenida en un principio.

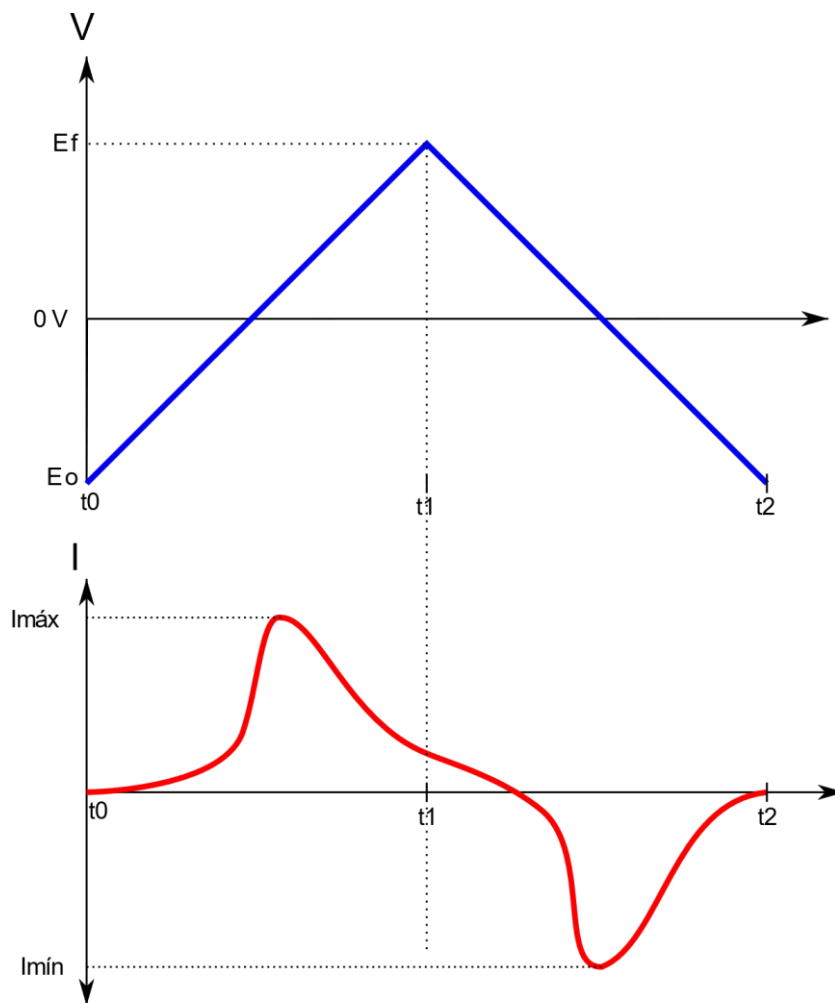


Fig. 3. Señal triangular aplicada al electrodo de trabajo y efecto sobre corriente.

2.3 Dispositivo propuesto para la realización del ensayo

La siguiente figura muestra el diagrama de bloques del dispositivo que hemos propuesto para realizar el ensayo de voltamperometría cíclica:

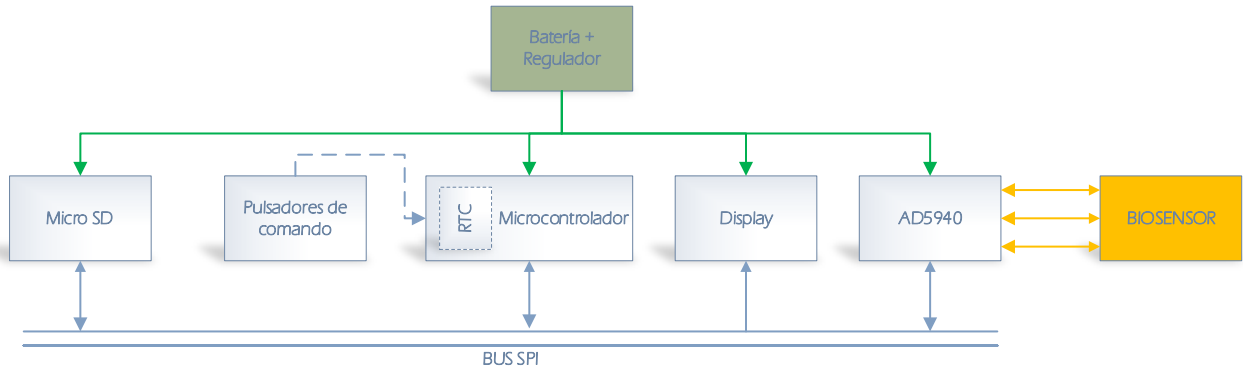


Fig. 4. Diagrama de bloques del prototipo.

El dispositivo consta de una pantalla donde se reflejarán los resultados del ensayo y donde se puedan realizar configuraciones varias, ya sea como cambiar parámetros de ensayo o configurar la hora y fecha. El dispositivo, también tendrá 4 botones de navegación que nos permitirá realizar las configuraciones, y un botón de “OK”. El tamaño del mismo es de 12 cm x 5 cm, lo que lo hace ergonómico y cómodo para utilizarlo con una sola mano. Para el almacenamiento de los datos obtenidos del ensayo se utilizará una tarjeta MicroSD, que podrá ser extraída del dispositivo para poder descargar los datos en una PC.

Para comunicar los diferentes módulos se propone utilizar un BUS SPI (Serial Peripheral Interface), que es un protocolo de comunicación serie muy sencillo y que se adecúa a nuestras necesidades, ya que los módulos principales lo utilizan.

A continuación, se detalla cada bloque que compone al dispositivo:

- MicroSD: Se encarga de almacenar los datos del ensayo en una tarjeta MicroSD.
- Display: Pantalla que nos permite interactuar con el software.
- AD5940: Front-end analógico de precisión.
- Microcontrolador: Es el cerebro del dispositivo.
- RTC: Es un dispositivo que almacena la fecha y hora con una alta resolución de tiempo.
- Pulsadores de comando: Nos permite interactuar con el software.
- Biosensor.
- Batería y regulador: Alimenta todo el dispositivo.

El dispositivo que hemos propuesto para realizar el ensayo de voltamperometría cíclica se presenta en la *Fig. 5*:

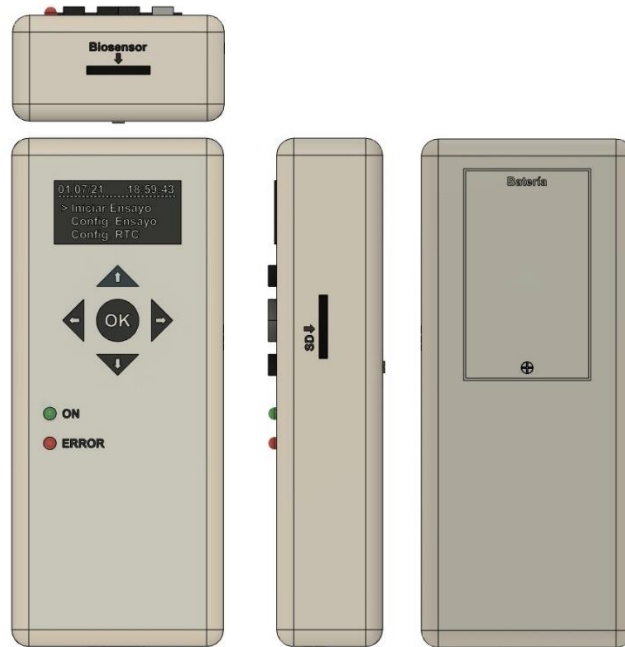


Fig. 5. Dispositivo para la realización del ensayo.

2.4 Biosensor

El biosensor a utilizar en los ensayos de voltamperometría cíclica es de la empresa Metrohm DropSens [1], más específicamente el modelo 110, donde el electrodo de trabajo y auxiliar son de carbono mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos. En la siguiente figura se puede observar una fotografía del sensor con el detalle de cada electrodo.

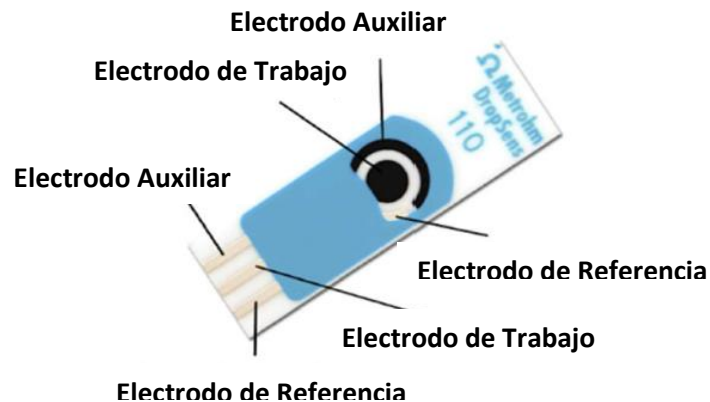


Fig. 6. Detalle de los electrodos del biosensor a utilizar. [1]

Este biosensor se coloca en la parte inferior del dispositivo, para luego depositar una gota del té a analizar que cubra los tres electrodos y realizar el ensayo.

2.5 AD5940

El AD5940 [2] es una interfaz, o *analog front-end* (AFE) de alta precisión y baja potencia diseñados para aplicaciones portátiles que requieren técnicas de medición electroquímicas de alta precisión, como mediciones amperométricas, voltamperométricas o de impedancia. A continuación, se presenta el diagrama de bloques del dispositivo.

FUNCTIONAL BLOCK DIAGRAM

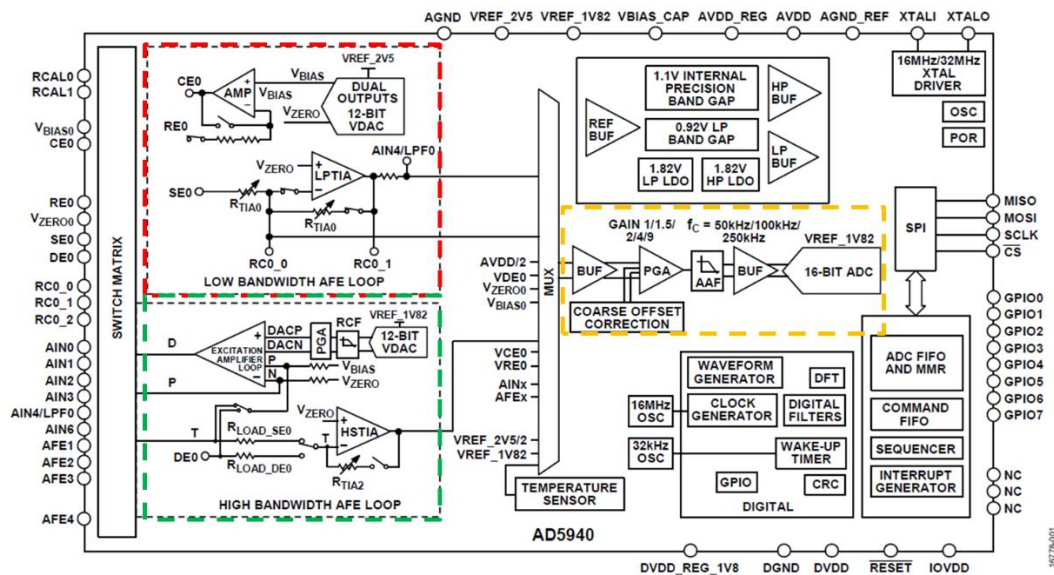


Figure 2. AD5940 Functional Block Diagram

Fig. 7. Diagrama de bloques del AD5940. [2]

El dispositivo 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, resaltado en rojo en la Fig. 7, consta de un convertidor digital a analógico (DAC) de potencia ultra baja y un potencióstato de bajo nivel de ruido y baja potencia, este bucle de excitación es capaz de generar señales desde CC hasta 200 Hz. El segundo bucle de excitación, resaltado en verde en la figura, consta de un DAC 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 AD5940, encuadrado en amarillo en la figura, cuenta con un convertidor analógico-digital (ADC) de registro de aproximaciones sucesivas (SAR) de 800 kSPS con búferes de entrada, un filtro antialiasing integrado y un amplificador de ganancia programable (PGA).

Este dispositivo permite realizar el ensayo de voltamperometría cíclica, estableciendo las rampas de tensión en el biosensor con una resolución de 500uV utilizando el DAC de baja potencia y

midiendo la corriente resultante con una resolución de 20pA, lo que sería imposible de lograr con un ADC convencional.

2.6 Microcontrolador

Como se mencionó anteriormente, 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 AD5940 para enviar parámetros de ensayo y obtener resultados. El dispositivo seleccionado es el STM32F103T8 [3], un microcontrolador basado en el núcleo ARM Cortex-M3 fabricado por STMicroelectronics. Dicha parte se seleccionó por sus prestaciones, entre las cuales se destacan:

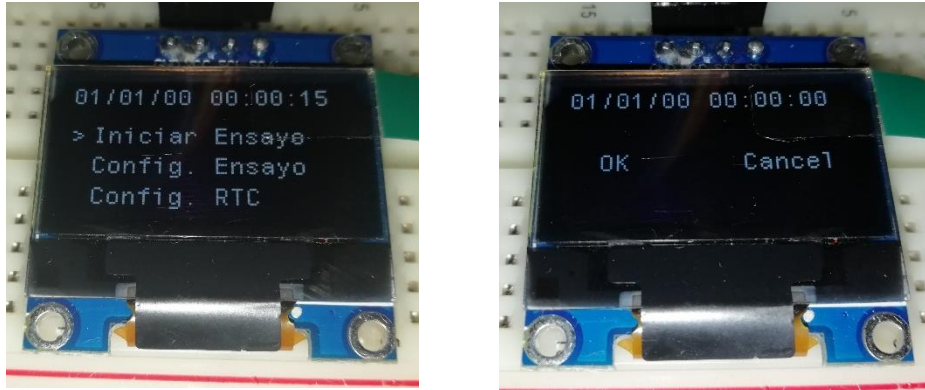
- Reloj de CPU de 72 MHz.
- 64 kB de memoria Flash y 20 kB de memoria RAM.
- Hasta 37 puertos de entrada salida de propósito general.
- 2 interfaces de comunicación SPI y 2 I2C.
- Interfaz USB.
- RTC o Reloj de tiempo real (*Real Time Clock*) interno.
- Bajo costo.

La velocidad de CPU, en conjunto con la memoria Flash y RAM dan recursos suficientes para la implementación de las funciones deseadas para el prototipo, mientras que permite reducir el costo del mismo entre el bajo costo inicial de la parte y el hecho de que posee un reloj de tiempo real interno (dado que estos dispositivos pueden llegar a valer lo mismo que un microcontrolador). Además, ST provee un entorno de desarrollo integrado o IDE llamado *ST32CubeIDE* que incluye librerías de abstracción de capas de hardware y otras utilidades de configuración que facilita y reduce el tiempo de desarrollo de software.

3. Ensayos y resultados prácticos

3.1 Código de prueba de RTC

Para ensayos preliminares, se hizo uso de una placa de desarrollo STM32F103T8 “BluePill”, una pantalla OLED de 0,96”, y una placa de evaluación EVAL-AD5940ELCZ [4]. El primer paso fue implementar código para la correcta utilización del reloj de tiempo real interno, de forma que este sirva para aplicar una estampa de fecha y hora en los resultados de ensayos obtenidos. La *Fig. 8* muestran el menú preliminar y la configuración del RTC.



a)

b)

Fig. 8. a) Menú preliminar. b) Configuración del RTC.

3.2 Adaptación de código del AD5940 y generación de rampas sobre carga de prueba

Una de las problemáticas que se presentó en el desarrollo del proyecto es la realización de una adaptación o *Port* del código (librerías) provisto por Analog Devices para el control del AD5940 por medio del microcontrolador.

Dadas las librerías de abstracción de capas de hardware mencionadas anteriormente, fue posible utilizar parte del código provisto por AD para un microcontrolador con núcleo de arquitectura ARM Cortex-M4, siendo el resto del trabajo la implementación de funciones de software particulares para el microcontrolador seleccionado. Una vez implementadas las mismas, se procedió al ensayo práctico, es decir, realizar un ensayo de voltamperometría cíclica.

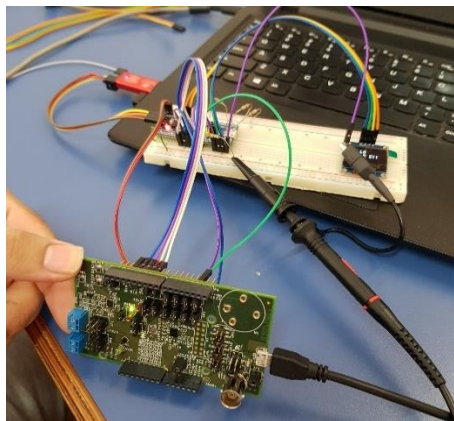


Fig. 9. Placa de desarrollo STM (protoboard) y placa de evaluación AD.

La placa de evaluación EVAL-AD5940ELCZ, presenta un circuito de prueba o carga fantasma, que permite verificar el correcto funcionamiento del AD5940. El mismo consta de una carga resistiva

de 750Ω . Para el ensayo se utilizaron rampas de voltaje que variaron desde -1 V a 1 V, por lo que, siguiendo la ley de Ohm, la corriente medida esperada es de 1,33 mA.

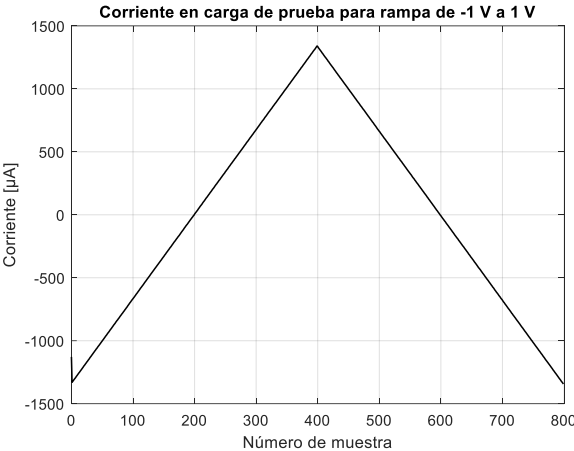


Fig. 10. Resultados del ensayo con carga de prueba.

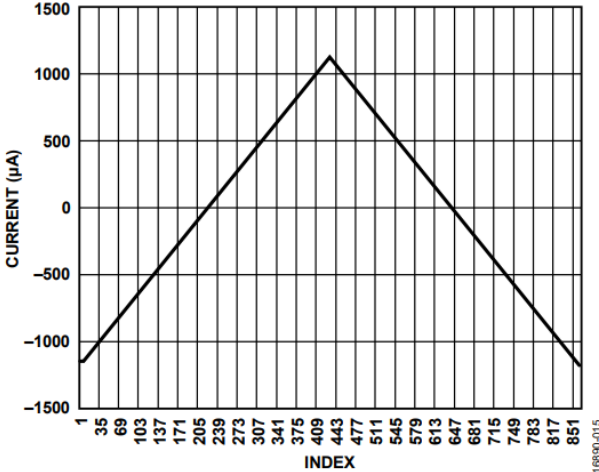


Fig. 11. Resultado de ejemplo provisto por AD.

Si se comparan los resultados con los resultados de ejemplo de AD en [5] se puede validar el correcto funcionamiento del código adaptador para el microcontrolador seleccionado.

4. Conclusiones

El dispositivo presentado para la realización del ensayo tiene el potencial para lograr cumplir con los objetivos propuestos y demuestra ser una alternativa viable para la industria regional. Los avances logrados con el microcontrolador son satisfactorios, ya que la comunicación con la interfaz analógica fue exitosa pudiendo realizar el ensayo de voltamperometría cíclica sobre la carga fantasma.

El siguiente paso es programar y ensayar la rutina de almacenamiento en la microSD, y luego ensayar el sistema completo, para poder continuar con el diseño del circuito electrónico y del PCB para su posterior ensamblaje.

5. Referencias

- [1] “Screen-printed carbon electrodes Refs. 110 C110.”, DropSens, Austria, España. [En línea]. Disponible: http://www.dropsens.com/pdfs_productos/new_brochures/110-c110.pdf Accedido: 28 de junio de 2021.
- [2] “AD5940 Datasheet”, Analog Devices, Norwood, Massachusetts, Estados Unidos, 2019. [En línea]. Disponible: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD5940-5941.pdf>. Accedido: 28 de junio de 2021.
- [3] “STM32F103T8 Datasheet”, ST Microelectronics, 2013. [En línea]. Disponible: <https://www.st.com/en/microcontrollers-microprocessors/stm32f103t8.html>. Accedido: 28 de junio de 2021.
- [4] “EVAL-AD5940ELCZ”, Analog Devices, 2019. [En línea]. Disponible: <https://www.analog.com/en/design-center/evaluation-hardware-and-software/evaluation-boards-kits/EVAL-AD5940ELCZ.html>. Accedido: 28 de junio de 2021.
- [5] Micheál Lambe, “AN-1563 Application Note”, Analog Devices, Norwood, Massachusetts, Estados Unidos, 2019. [En línea]. Disponible: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/application-notes/AN-1563.pdf>. Accedido: 28 de junio de 2021.
- [6] J. S. Kotyk y M. Á. Reichel, «Sistema de ensayos electroquímicos para la industria teñera.» 2020.