



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Diseño y construcción de equipos de análisis electroquímico
basados en la placa Arduino**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Alfredo de Jesús Hernández Martínez



CDMX

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: EUGENIO OCTAVIO REYES SALAS
VOCAL: AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA
SECRETARIO: JULIO CESAR AGUILAR CORDERO
1er. SUPLENTE: ALLAN NOE DOMINGUEZ ROMERO
2° SUPLENTE: ABEL HUMBERTO CORTES ARCE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES 112, UNIDAD DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

SUSTENTANTE:

Alfredo de Jesús Hernández Martínez

| Contenido | Página |
|---|---------------|
| 1 Introducción | 6 |
| 1.1 La placa Arduino | 7 |
| 1.2 Generalidades de amplificadores operacionales | 9 |
| 1.2.1 Características de un amplificador operacional | 10 |
| 1.3 Adquisición de la señal | 11 |
| 1.3.1 Sobremuestreo | 12 |
| 1.4 Generalidades de técnicas electroquímicas e instrumentación | 14 |
| 1.5 Señales Analógicas vs Digitales, y sus consecuencias en las técnicas electroquímicas | 16 |
| 1.6 Potenciostatos y sus arreglos electrónicos fundamentales | 21 |
| 1.7 Desarrollo de instrumentos de medición: Potenciostato | 23 |
| 2 Hipótesis y objetivos | 26 |
| 2.1 Contribución del proyecto | 26 |
| 2.2 Objetivos | 26 |
| 2.2.1 General | 26 |
| 2.2.2 Particular | 27 |
| 2.3 Hipótesis | 27 |
| 3 Metodología | 23 |
| 3.1 Comparación de las metodologías y técnicas revisadas en la literatura para desarrollo de potenciostatos | 28 |

| | |
|---|----|
| 3.2 Metodología experimental | 29 |
| 3.2.1 Descripción de los bloques de circuitos (BCC) | 29 |
| 3.2.2 Descripción de las simulaciones | 32 |
| 3.2.3 Descripción del uso de bloques para construcción del equipo | 33 |
| 3.2.4 Experimentos para verificar el funcionamiento del potenciómetro | 37 |
| 3.2.5 Experimentos para verificar el funcionamiento del potenciómetro | 38 |
| 4 Discusión y Resultados | 39 |
| 4.1 Ejemplo de simulación de un BCC | 39 |
| 4.2 Resultados del potenciómetro | 40 |
| 4.3 Resultados del potenciómetro | 46 |
| 4.3.1 Voltamperometría cíclica | 47 |
| 4.3.2 Cronoamperometría | 51 |
| 4.3.3 Voltamperometría de disco rotatorio | 53 |
| 5 Conclusiones | 58 |
| 6 Bibliografía | 60 |
| Anexo I: Calculo de los valores de resistencia para CBB-A y CBB-B | 66 |
| Anexo II: Aditamento para electrodo de disco giratorio | 68 |
| Anexo III: Experimentos adicionales | 72 |
| - Voltamperometría cíclica del electrodo Sn/Pb utilizado en potenciometría | |
| Anexo IV: Calibración de los equipos | 73 |
| Anexo V: Códigos de programación para Arduino | 79 |

Agradecimientos

Académicos

Agradezco profundamente el apoyo brindado a este proyecto por El Colegio de Profesores de la Facultad de Química y la Sección 024 de AAPAUNAM a través de la Catedra Antonio Reyes Chumacero.

Personales

Agradezco a mis padres, Alfredo y Rosa que a pesar de todo no dejaron de confiar en mí. A mi madre que prometió que nada me faltaría hasta el instante que me hiciera con un título universitario y desde luego a mi padre que me brindo todo y que a pesar de todo lo que pueda pensar, aprendí mucho de él.

A mis hermanos con mucho cariño, Brenda y Ernesto que siempre han sido personas en las que pude (y podre) confiar, a Ernesto le agradezco que me acompañara física y moralmente durante toda la carrera. Agradezco a José (Jaime) que me brindara su amistad, y en algún momento me prestó 20 pesos para comprar unos componentes electrónicos que me hacían falta y que sin ellos no hubiera podido ver nacer mi primer potenciómetro.

Le agradezco a la Dra. Aurora Ramos todo lo que ha hecho por mí, que me permitiera estar en el laboratorio 112 y en sus aulas, despertando en mí un interés por la docencia que no había antes, le agradezco además que tomará el riesgo de apoyar y asesorar este proyecto.

Ser parte del Subprograma 121 de formación de profesores, ganar la catedra Antonio Reyes Chumacero e ingresar a la Maestría en Ciencias Químicas son logros académicos que conseguí al final de mi licenciatura gracias a todos los que me apoyaron (compañeros, amigos y familia) y que incluso deshaciéndome de mi usual rostro de apatía nunca seré capaz de expresarles todo el aprecio y cariño que les tengo, sepan que estoy totalmente agradecido.

Aylin te agradezco todo.

1 INTRODUCCIÓN

Con el paso del tiempo y la modernización, los equipos de análisis químico han ido incrementando su costo comercial, haciendo que cada vez sea más difícil encontrar instrumentación actual en los laboratorios de enseñanza y, por lo tanto, que todos los estudiantes tengan oportunidad de manipularlos, especialmente en grupos numerosos. Esto vuelve realmente importante que se revise la visión acerca de la construcción de instrumentos de medición especializada para su uso en diversos ámbitos científicos y tecnológicos, en particular en el área de la química, sobre todo para incorporar la tecnología, la programación y la accesibilidad en la formación de profesionales de la química.

Por otro lado, movimientos como “hazlo tú mismo”, “código abierto” y “diseño abierto”, por ejemplo, han hecho posible que la elaboración de productos tecnológicos muy sofisticados y de interés específico para laboratorios de química, se vuelva relativamente barata y asequible para su uso en entornos de enseñanza superior, especialmente en la pública.

En cuanto al “diseño abierto”, se aprovecha el acceso a dispositivos electrónicos como las placas Arduino, que son amigables con el usuario. La facilidad de su empleo depende, sin embargo, en las habilidades que desarrolle el aprendiz en áreas como la programación y la electrónica, y que le permitirán generar proyectos simples como termómetros (Kubínová, 2015), la implementación en sistemas de diagnóstico de baterías (Jamaluddin et al, 2013), la construcción de un sistema de irrigación automatizado (Shanmukha Sai Teja, et al, 2018), el monitoreo de gases contaminantes generados en vehículos (Chigurupati, et al, 2018), o algunos proyectos más complejos, tales como el desarrollo de equipos para resonancia magnética nuclear (Michal, 2010). Estos antecedentes nos hablan de lo útil y versátil que resulta la implementación de la placa Arduino en casi cualquier proyecto. Por otro lado, se han publicado algunos trabajos recientes en proyectos pensados para laboratorios de enseñanza (Urban, 2014; Kubínová y Šlégr, 2015; Mabbott, 2014; McClain, 2014; Li et al, 2018; Meloni, 2016).

El reto en el área del desarrollo de tecnología y para quienes investigamos como aproximar a los alumnos a ésta, es justo en lograr el nivel de dificultad adecuado y diseñar metodologías para así, aproximar al aprendiz al conocimiento requerido para entender los fundamentos y su aplicación para la construcción de equipos de análisis químicos comprensibles para ellos, robustos y de bajo costo para realizar mediciones que sean de interés, principalmente, en laboratorios de enseñanza o en el aula.

1.1 La placa Arduino

Arduino es una plataforma de software libre, basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios. Los conocimientos informáticos que se requieren son tan solo los básicos, pues la interfaz de Arduino resulta bastante amigable y permite controlar el microprocesador prácticamente con poca programación, y también cuenta con muchas librerías. Otra ventaja es la gran cantidad de material que existe en internet sobre programación en este software (Arduino IDE), tanto de otros usuarios como de la propia casa desarrolladora, lo que claramente facilita la tarea de aprendizaje. La principal desventaja que presenta es la resolución en la adquisición de datos, que resulta de apenas 10 bits, aunque es importante mencionar que existen equipos comerciales de análisis químicos, enfocados hacia la educación, que presentan esta resolución.



Figura 1. Fotografía de una placa Arduino Modelo UNO.

Tabla 1. Modelos de placas Arduino y características generales.

| ARDUINO | Procesador | Voltaje del procesador [V] | Fuente de poder [V] | Memoria | | Salidas digitales O/I | Salidas PWM | Entradas analógicas | Puertos seriales | Dimensiones [mm] |
|-------------|-------------------------|----------------------------|---------------------|------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------------|------------------|------------------|
| | | | | Flash [kb] | SRAM [kb] | | | | | |
| UNO | 16MHz Atmega 328 | 5 | 7-12 | 32 | 2 | 14 | 6 | 6 | 1 | 53x75 |
| MEGA | 16MHz Atmega 2560 | 5 | 7-12 | 256 | 8 | 54 | 14 | 16 | 4 | 53x102 |
| MEGA ADK | 16MHz Atmega 2560 | 5 | 7-12 | 256 | 8 | 54 | 14 | 16 | 4 | 53x102 |
| LEONARDO | 16MHz Atmega 32U4 | 5 | 7-12 | 32 | 2.5 | 20 | 7 | 12 | 1 | 53x75 |
| NANO | 16MHz Atmega 328 | 5 | 7-12 | 32 | 2 | 22 | 6 | 8 | 1 | 18x45 |
| MICRO | 16MHz Atmega 32U4 | 5 | 5 | 32 | 2.5 | 20 | 7 | 12 | 1 | 18x49 |

En la tabla 1 se muestran las características de *hardware* de los modelos más comunes de placas Arduino. Existen distintos modelos de Arduino, y cada uno tiene una serie de características particulares, aunque muy generalmente varían el número de pines y la resolución en la obtención de datos.

Para principiantes se prefiere el empleo de los modelos más sencillos como Arduino Nano o UNO, pues son mucho más accesibles, ya que abundan en el mercado y son los más baratos.

1.2 Generalidades de amplificadores operacionales

Debido a que las placas Arduino solo fungen el papel de interfaz entre una computadora y una serie de circuitos, se requiere de otro tipo de dispositivos electrónicos que le sirvan al microcontrolador como herramientas para poder interactuar con los sistemas a estudiar. Los amplificadores operacionales (opamp) son parte fundamental de cualquier instrumento de medición.

Como su nombre lo indica, estos dispositivos electrónicos se encargan de amplificar, es decir, de realizar operaciones matemáticas con corrientes eléctricas como son la suma, la resta y multiplicaciones, y que son útiles para realizar mediciones (Bard y Faulkner, 2001).

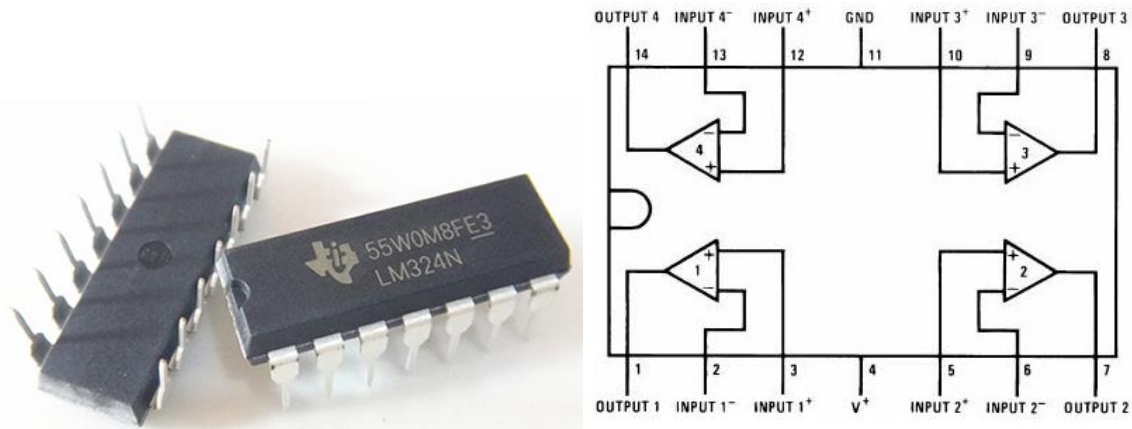


Figura 2. Amplificador operacional LM324 de TEXAS INSTRUMENTS y esquema del amplificador. El modelo LM324 es un amplificador cuádruple que comparte entradas de alimentación, GND y V⁺.

Existen muchos modelos de amplificadores operacionales. Usualmente son utilizados según las características y los propósitos de los circuitos en los que se desean emplear.

Un modelo muy sencillo, fácil de obtener y ampliamente utilizado es el LM324; como muestra la figura 2, este componente en realidad tiene en su interior cuatro amplificadores operacionales. También se observa que estos amp. op. comparten pines de alimentación (GND y V^+).

1.2.1 Características de un amplificador operacional

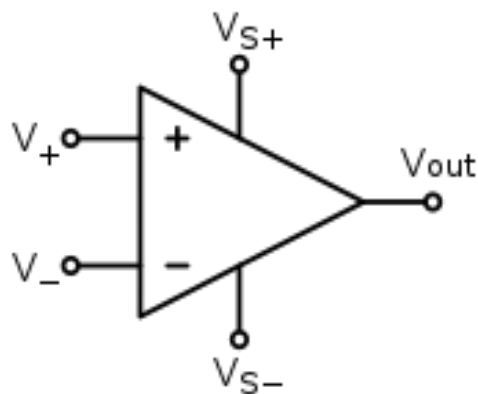


Figura 3. Símbolo más común en un esquema electrónico de un amplificador operacional. Cuenta con dos entradas V_- y V_+ , dos alimentaciones V_{S-} y V_{S+} y una salida V_{out} .

Un amplificador operacional se esquematiza, según podemos observar en la Figura 3, donde un amplificador tiene dos entradas, una a la que llamaremos no-inversora (V_+) y otra a la que llamaremos inversora (V_-). Dos alimentaciones de potencial, una positiva (V_{S+}) y otra negativa o tierra (V_{S-}) y también una salida (V_{out}). De tal forma que este tipo de componentes electrónicos, poseen las siguientes características:

a. **Ancho de banda.** Este parámetro habla sobre la capacidad de trabajo del amplificador en función de la frecuencia de la señal. Usualmente un amplificador operacional da resultados precisos cuando se muestrean señales a frecuencias de muestreo de alrededor de 10kHz.

b. **Alta impedancia de entrada.** La impedancia de entrada en muchos amplificadores oscila alrededor de $10^6 \Omega$, lo que implica que un sistema como este le generara una demanda de corriente a un transductor que podemos considerar despreciable. Dependiendo de la aplicación, la impedancia de entrada se puede volver un parámetro importante.

c. **Límites de corriente y potencial a la salida.** Esta propiedad usualmente depende del fabricante, pero el potencial máximo de salida casi siempre es de ± 15 V, mientras que la corriente de salida suele adquirir valores desde ± 5 mA hasta ± 100 mA, lo que es suficiente para muchas de las aplicaciones.

Desde luego que ya existen varios tipos de arreglos de circuitos que hacen uso de amplificadores operacionales. Cada uno recibe el nombre del proceso que puede llevar a cabo, como adición, resta o inversor pues como ya se había mencionado, los amplificadores operacionales son usados para amplificar señales y hacer operaciones aritméticas con ellas e incluso operaciones más complejas como cálculo de derivadas e integrales. Son usados según sus propiedades en una amplia variedad de equipos de análisis químico.

Estos arreglos son mencionados y ampliamente estudiados en libros especializados, pero las introducciones presentadas en los libros publicados por Bard y Faulkner, *Métodos electroquímicos; Fundamentos y aplicaciones* y por Skoog en su libro *Principios del análisis instrumental*, son suficientes para entender el funcionamiento general de estos componentes.

1.3 Adquisición de la señal

Cada medida analítica consta de dos componentes. La primera es la señal, que lleva información relativa al analito de interés. La segunda es el ruido, que está compuesta por información ajena al sistema bajo estudio (Skoog, 2011). Básicamente se busca que la relación señal/ruido sea muy alta, de tal forma que predomine la señal del analito.

Fundamentalmente existen dos formas de segregar el ruido de la señal de interés: a través del *hardware*, donde se involucran los componentes físicos; y a través del *software*, donde se emplean análisis estadísticos o matemáticos.

En Arduino podemos emplear ambos métodos; sin embargo, el uso de hardware para la reducción de ruido podría incrementar la complejidad del circuito electrónico. Emplear un filtrado por software puede generar una carga excesiva de trabajo en el microprocesador. Para resolver este problema se pueden usar dos soluciones: el promedio de la señal y el sobremuestreo, que son ejemplos de filtrados por medio de *software*, pero en los cuales la carga al microprocesador es muy baja.

El promedio presenta el inconveniente de que deben definirse primero el número de datos y la velocidad de adquisición, y estos nunca deben de ser elegidos de manera arbitraria, pues si no son seleccionados de forma adecuada, se puede extender de forma innecesaria el tiempo de análisis.

Por otro lado, el sobremuestreo como método de adquisición de señales presenta una serie de ventajas. Permite una reducción del ruido en la señal y un aumento digital de la resolución, fijando también la velocidad de adquisición de datos y la cantidad de datos necesarios (Laude, 2012). El aumento digital de la resolución permite fortalecer el entorno en que se pueden desarrollar los equipos de análisis químicos (Grinias, 2016).

1.3.1 Sobremuestreo

El sobremuestreo es en realidad un tipo de promedio; sin embargo, este fue formulado estrictamente para mejorar la relación señal/ruido, empleando el siguiente modelo:

$$Media\ escalada = \frac{\sum_{i=0}^{2^{2n}-1} dato_i}{2^n} \quad (1)$$

Donde n es el número de bits adicionales y $dato\ i$ es el i -ésimo dato adquirido por el microcontrolador. Como se ve en la ecuación 1, el nombre estricto de esta función es media escalada, pues realiza un promedio sobre los datos adquiridos, pero el resultado es re-escalado al intervalo de datos propio de la resolución digital seleccionada.

La técnica de sobremuestreo es usada propiamente cuando la cantidad de datos de los que se dispone de un conjunto es baja, y aunque la idea es similar, los procesos de análisis son distintos. La ventaja es que esta técnica permite la adquisición en tiempo real de los datos.

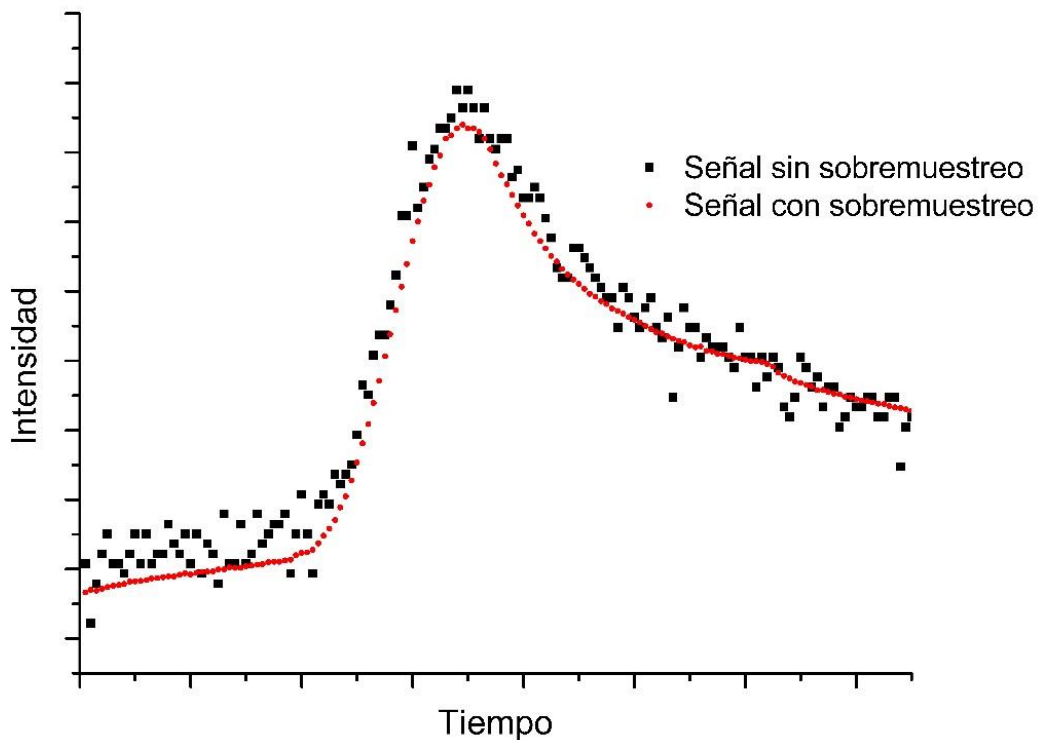


Figura 4. Ejemplo de una señal adquirida con y sin sobremuestreo. En el caso de la señal adquirida usando sobremuestreo, cada punto de la gráfica resulta del promedio de una cantidad x de datos adquiridos para un mismo tiempo. La señal sin sobremuestreo muestra la señal adquirida simplemente en función del tiempo.

Para ponerlo de manera simple, Laude y colaboradores (2012), resumen el uso del sobremuestreo a tres reglas básicas:

1. Los datos deben filtrarse en el dominio analógico para obedecer el Criterio de Nyquist, con respecto a la tasa de registro de datos.
2. El conversor analógico - digital siempre debe funcionar a la tasa de recolección más rápida posible.
3. El procesamiento de datos adicional puede tener lugar en el dominio digital. Esto incluye promediar los datos en tiempo real y grabarlo a una velocidad especificada.

Como observación de la regla 1, el Criterio de Nyquist dice que la velocidad de adquisición de datos para usar sobremuestreo, debe estar por debajo de la velocidad máxima de adquisición de datos, con el fin de que la señal pueda ser reconstruida adecuadamente. Para 10 bits, resolución nativa de las placas Arduino, la frecuencia máxima de adquisición es de 8.3 kHz. La frecuencia de Nyquist (f_{Nyq}) se calcula como la mitad de la frecuencia máxima (f_{MAX})

$$f_{Nyq} = \frac{f_{MAX}}{2} \quad (2)$$

1.4 Generalidades de técnicas electroquímicas e instrumentación

La importancia de comprender el funcionamiento de un equipo de análisis químico es esencial para la formación de un profesional del área. Un conocimiento más avanzado provee, en pocas palabras, de unas bases teóricas más firmes, que pueden ser útiles para mejorar algunos experimentos, e incluso podría permitir replicar instrumentos de análisis a pequeña escala o a un costo más bajo; y esto último es de enorme interés, pues es útil para poder introducir este tipo de equipos en los laboratorios de enseñanza, sin que el costo del equipo sea un impedimento (Mabbott, 2014).

Los equipos de análisis químico varían según las propiedades o fenómenos que deseamos estudiar o medir. En este caso el centro de atención serán las técnicas electroquímicas aplicadas a disoluciones, pues estas pueden abordarse desde varias disciplinas con modelos relativamente sencillos.

Es justamente este carácter multidisciplinario el que aprovecharemos para poder comprender a profundidad una técnica electroanalítica dada, e incluso para replicarla de manera relativamente sencilla.

Dado que se desea profundizar en el estudio de sistemas electroquímicos, se deben conocer algunas características generales de las técnicas que se emplean. Una de las formas de caracterizar un sistema electroquímico es utilizar las técnicas electroanalíticas, que facilitan el estudio en los cambios de la interfase electrodo-electrolito generado o impuesto por un impulso externo.

Las técnicas electroanalíticas se dividen en 2 tipos, fundamentalmente: aquellas cuyo principio es medir una diferencia de potencial a un sistema (Potenciométricas) y aquellas en las que se mide la intensidad de corriente dentro del sistema (Amperométricas). Las potenciométricas se dividen en técnicas potencioestáticas (un pulso de potencial) o potenciodinámicas (barrido de potencial) y las amperométricas en galvanostáticas (un pulso de intensidad de corriente) o galvanodinámicas (barrido de intensidad de corriente).

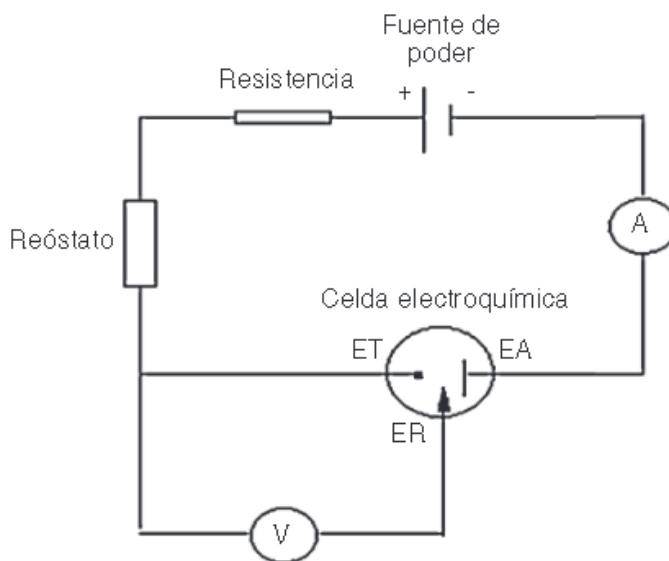


Figura 5. Diagrama conceptual de un potencioestato.

Se muestra en la figura 5 el diagrama conceptual del equipo empleado para llevar a cabo las técnicas antes descritas: un potenciostato. También se muestra que llevando al mínimo los componentes de este dispositivo se requiere sólo de una fuente de voltaje variable (aparato con el que se lleva a cabo el barrido de potencial), 3 electrodos (trabajo, referencia y auxiliar), así como lectores de intensidad de corriente y diferencia de potencial para la celda electroquímica.

1.5 Señales Analógicas Vs Digitales, y sus consecuencias en las técnicas electroquímicas

Cuando se está diseñando un equipo de análisis químico, de forma general uno de los primeros obstáculos es determinar qué tipo de señal se utilizará para perturbar al sistema de estudio. Para resolver esto, es determinante conocer la teoría alrededor de la técnica en cuestión y se debe elegir qué tipo de aproximación se tomará ¿Se intentará construir la perturbación a partir de una señal analógica o una digital?

De forma muy simple podemos definir una señal digital como aquella que está compuesta por una secuencia de valores de discretos y finitos de potencial o corriente, y una señal analógica está representada por una serie de valores que son infinitesimalmente continuos (Skoog, 2011). En Química, en el área del análisis instrumental, se puede tener una preferencia por el uso de señales digitales sobre las analógicas. Las señales digitales presentan una menor susceptibilidad a las fuentes de ruido comunes, debido a las altas frecuencias de trabajo (Skoog, 2001) del orden de kilohertz.

En el caso particular de los equipos de medición en electroquímica, algunas de las técnicas clásicas están definidas teóricamente para funcionar bajo una perturbación con señales analógicas (Bard, 2001). Recordando que el objetivo es construir un equipo de medición de bajo costo, hacer uso de señales analógicas, es poco práctico pues gastaremos mucho esfuerzo y presupuesto en intentar reducir con *hardware* y *software*, el ruido de nuestras mediciones.

El uso de señales digitales será más adecuado, por lo tanto, debemos de encontrar un marco de referencia bajo el cual nuestras técnicas con señales analógicas y digitales sean equivalentes, y así poder usar los modelos teóricos de forma indistinta.

La voltamperometría cíclica y la voltamperometría de barrido lineal son técnicas electroquímicas clásicas que se pueden ver afectadas de la misma forma, por el tipo de señal que se emplee para construir la perturbación. La figura 6, muestra la forma característica de la señal en su forma infinitesimal (analógica) y en su forma escalonada (digital).

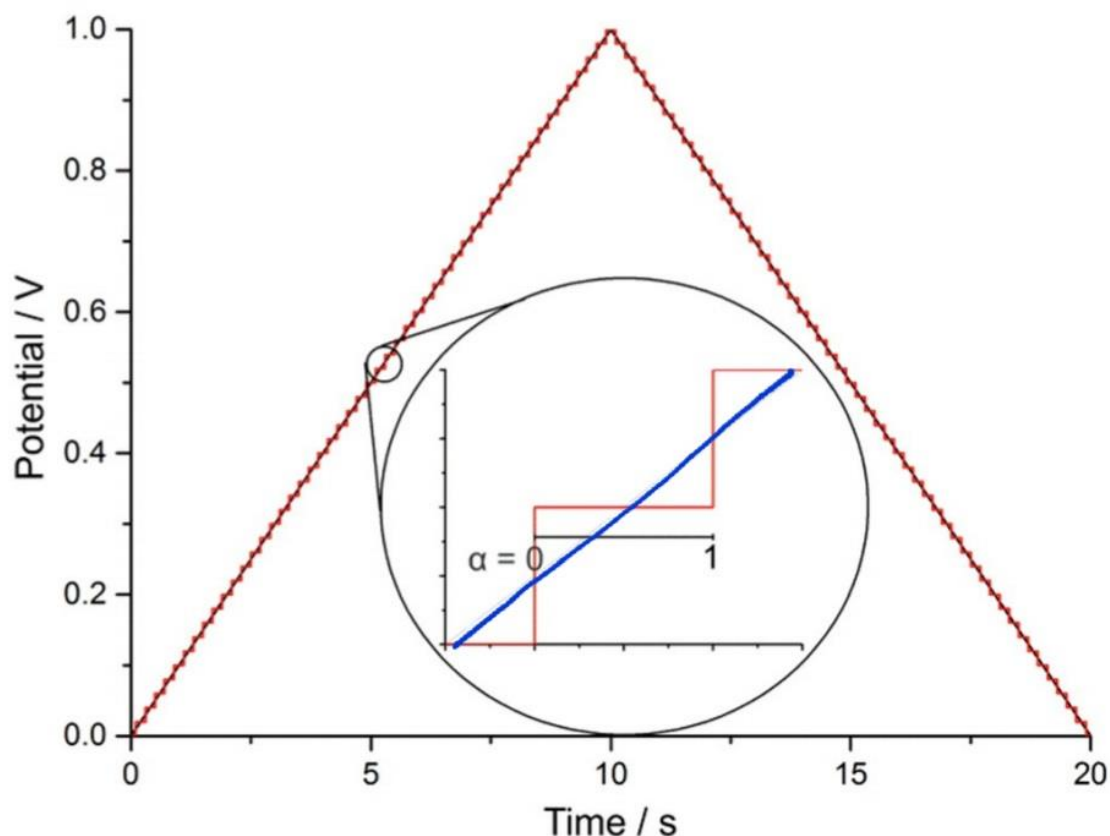


Figura 6. Forma general de la señal para los experimentos de voltamperometría cíclica (línea azul) y voltamperometría de escalones (línea roja). α es el tiempo de duración de un escalón normalizado. Adaptada de Correction factors for the analysis of voltammetric peak currents measured using staircase voltammetry (2015). [Figura 1]. Por Batchelor-McAuley, C., Yang, M., Hall, E. M., & Compton, R. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 1-6. doi:10.1016/j.jelechem.2015.10.004

Bilewicz y Osteryoung (1986), demostraron que los parámetros cinéticos para la técnica de voltamperometría de barrido lineal (señal analógica) y la voltamperometría de escalones (señal digital), son comparables cuando la intensidad de corriente se muestrea cerca del *inicio* de la aplicación del potencial (un cuarto del tiempo total de duración del escalón, $\alpha = \frac{1}{4} = 0.25$), además de que el salto entre potenciales (escalones, ΔE) debe ser menor o igual a $8/n$ milivolts, donde n son el número de electrones intercambiados en la semireacción. En el artículo, se usa de modelo la reacción de Fe^{II+} a Fe^{III+} y se compara el valor de la corriente de pico a través de un error porcentual, usando como referencia la técnica de voltamperometría de barrido lineal.

Cuando ΔE adquiere un valor de 15.6 mV, el doble de valor recomendado para una reacción de un electrón, se observa una diferencia entre las corrientes de pico de apenas el 4%. Sin embargo, la diferencia entre las corrientes de pico cuando se muestrea la intensidad de corriente al *final* de la aplicación del potencial ($\alpha = 1$, figura 6), puede llegar hasta el 26%, demostrando que el tiempo de muestreo es el parámetro con una influencia en la medición más significativa. En este caso, la diferencia entre las corrientes de pico se puede interpretar como la desviación de la voltamperometría de escalones que usa una señal digital, respecto a la voltamperometría de barrido lineal que usa una señal analógica y esto es debido, entre otros factores, al cambio de perfil de difusión durante la aplicación de la diferencia de potencial.

Con esto cabe preguntarse, ¿Cuál es la dependencia de la intensidad de corriente muestreada con el tiempo? ¿Y cómo podemos obtener resultados comparables entre técnicas?

En la figura 7 se muestra un voltamperograma para una reacción electroquímica reversible con intercambio de un electrón, obtenido a través de voltamperometría de escalones. Se observa, además, la forma de la señal de potencial y las curvas transitorias de corriente correspondientes a cada escalón como función del tiempo. Batchelor-McAuley y colaboradores (2015) sugieren que una aproximación más general y que es aplicable a cualquier tipo de potenciostato es corregir numéricamente el valor de la corriente de pico en función de ΔE , muestreando

siempre al final del escalón ($\alpha = 1$), esto debido a que así funcionan los equipos comerciales. Aunque se había demostrado que este punto de muestreo era donde existía una diferencia marcada entre los picos de corriente obtenidos mediante la voltamperometría de barrido lineal y la de escalones, sabemos que para la voltamperometría de escalones es también donde la corriente total tiene menos influencia de la corriente debida a procesos no faradaicos. Esta aproximación es correcta, si solo y solo si se requiere obtener una serie de valores de corriente de pico para calcular, por ejemplo, el valor de coeficiente de difusión. Si se quiere analizar completamente el voltamperograma, lo deseable es que se muestree la señal con $0.25 < \alpha < 0.3$, pues valores más altos tienden a mostrar voltamperogramas con ΔE_p (diferencia de potencial entre picos de corriente) más grandes, y dado que usualmente ΔE_p se usa como uno de los criterios para determinar la reversibilidad de la reacción electroquímica (en una aproximación Nerstiana) y se podría cometer un error.

Aunque a simple vista la voltamperometría de escalones se desvía fenomenológicamente en ocasiones de lo planteado en la voltamperometría de barrido lineal, y esto puede parecer un inconveniente, lo cierto es una técnica electroquímica sus propios fundamentos teóricos y con sus propias aplicaciones. Las relaciones que planteamos entre ellas son porque la voltamperometría de escalones requiere una señal más fácil de construir y la voltamperometría de barrido lineal tiene una teoría que está ampliamente descrita en los libros clásicos de electroquímica.

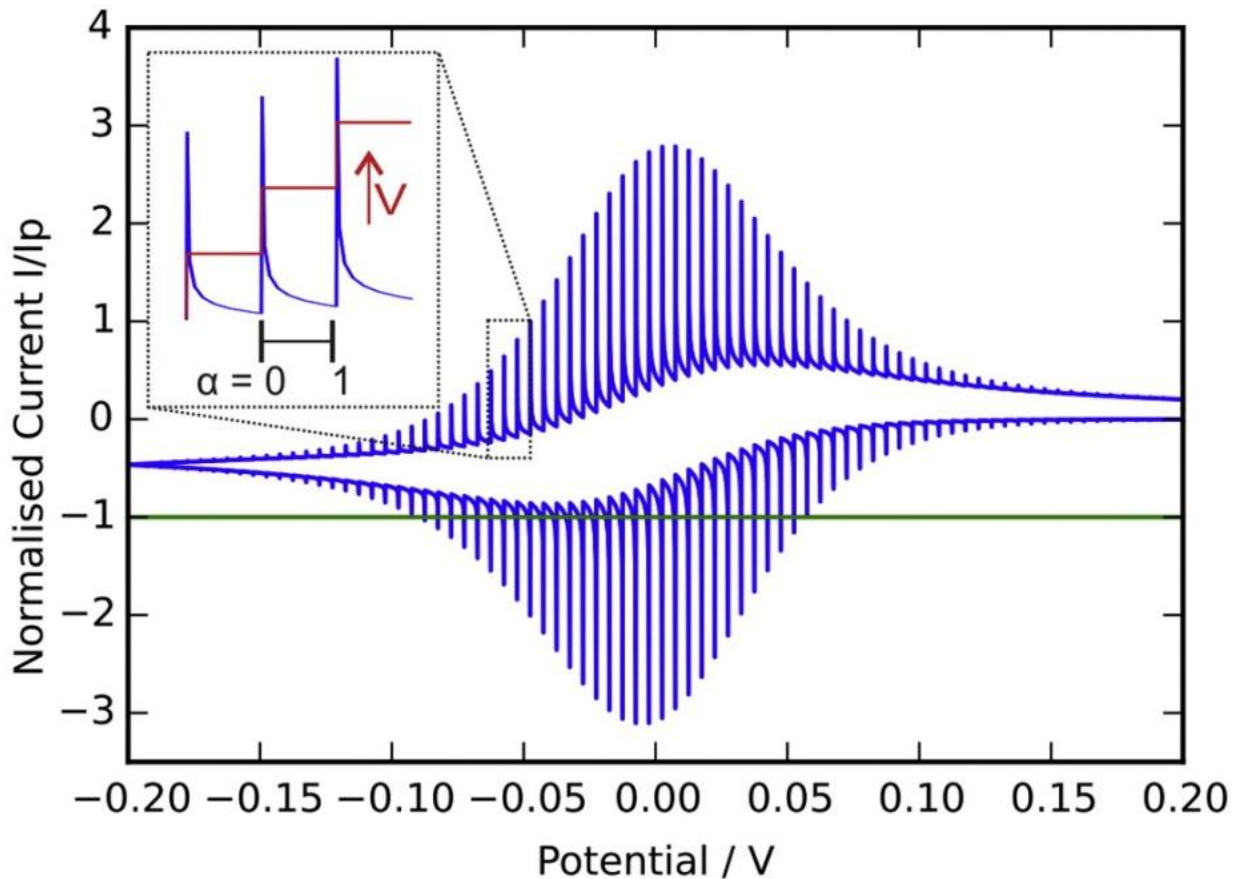


Figura 7. Voltamperograma para una reacción electroquímica reversible con intercambio de un electrón, obtenido a través de voltamperometría de escalones, en la sección ampliada se muestra forma de la señal de potencial y las curvas transitorias de corriente correspondientes a cada escalón como función del tiempo. Adaptada de Correction factors for the analysis of voltammetric peak currents measured using staircase voltammetry (2015). [Figura 2]. Por Batchelor-McAuley, C., Yang, M., Hall, E. M., & Compton, R. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 1-6. doi:10.1016/j.jelechem.2015.10.004

1.6 Potenciostatos y sus arreglos electrónicos fundamentales

Uno de los problemas básicos a los que podemos enfrentarnos al momento de construir un equipo de análisis químicos en general, es que existen muchos circuitos electrónicos cuyos arreglos pueden desempeñar la función que nosotros estamos buscando.

Particularmente para el caso de la construcción de potenciostatos, resaltan dos tipos de arreglos: aquellos que aplican el potencial a través del electrodo de trabajo y miden la corriente en el electrodo auxiliar. El otro arreglo aplica el potencial al electrodo auxiliar y mide la corriente en el electrodo de trabajo. Ambos son igual de válidos; sin embargo, nos centraremos en aquellos que aplican el potencial a través del electrodo auxiliar, pues son los que usualmente aplican la señal (perturbación) con respecto a tierra, lo que facilita el proceso de construcción y diseño, pues la tierra es común para todo el arreglo.

Schwarz y Shain (1963) determinaron que el diseño de este dispositivo puede plantearse en principio a partir de un solo amplificador operacional, del que es posible derivar nueve esquemas de circuito distintos. Sin embargo, por sí solos ningún diseño cumple con todas las características fundamentales de funcionamiento. Así pues, se infiere que un potenciostato debe estar fundamentalmente construido por más de un amplificador operacional para poder ser funcional.

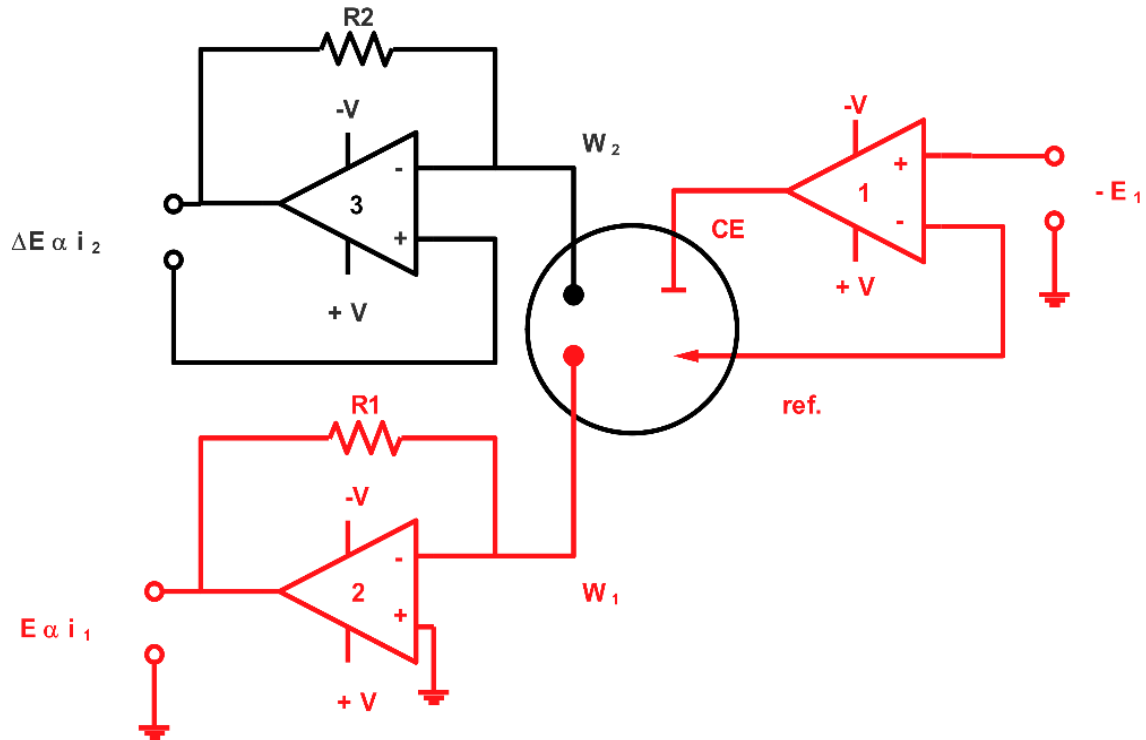


Figura 8. Esquema fundamental de un bipotenciostato. En rojo, se observa el resultado de simplificar directamente el dispositivo a solo un electrodo, omitiendo el amplificador 3, de lo que resulta un potenciostato. Adaptado de *Experimental Electrochemistry for Chemists*. [pag. 259], por D. T. Sawyer, 1974, USA: John Wiley & Sons, Inc.

Sawyer en su libro *Experimental Electrochemistry for Chemists* (1974), define un bipotenciostato según el esquema de la figura 8. Este esquema se puede simplificar directamente al eliminar el amplificador 3, de tal forma que se obtiene un potenciostato. El amplificador 1 es derivación de los arreglos descritos por Schwarz y Shain. Ahora es posible decir que un potenciostato tendrá cuando menos dos amplificadores operacionales; uno con el cual se aplica el potencial y otro que servirá para leer la corriente del sistema. Cabe resaltar que, en este primer arreglo, la celda electroquímica siempre está a un potencial distinto al potencial de circuito abierto. Definiremos el arreglo resaltado en rojo en la figura 8, como nuestro esquema básico de potenciostato, pues este presenta los componentes mínimos necesarios para funcionar.

1.7 Desarrollo de instrumentos de medición: Potenciostato

En su forma más minimalista, se ha reportado la construcción de un potenciostato (Vilasó, 2016), que hace uso de componentes eléctricos sencillos para llevar a cabo su construcción. En general, el dispositivo descrito es relativamente útil. Sin embargo, al ser una abstracción de un equipo real, presenta algunas desventajas relacionadas con la ventana de potenciales que puede aplicar y el tipo de barrido que es posible generar. Logra demostrar que este tipo de equipos se pueden replicar con relativa facilidad.

Se han reportado otros potenciostatos, uno basado en Arduino (Meloni, 2016) y otros basados en otros microcontroladores (Mott, et al, 2014 ; Rowe, et al, 2011) pero a la vista de un neófito en el área pueden parecer ser dispositivos que a nivel del diseño electrónico son muy diferentes, aunque en realidad sus esquemas de funcionamiento y las directrices bajo las cuales fueron construidos son similares. Es fácil imaginar entonces que un equipo de análisis químico comercial será a todas luces, mucho más complejo y distinto desde el punto de vista de su funcionamiento. Esto puede generar confusión, pues es evidente que todos los potenciostatos, por ejemplo, son capaces de llevar a cabo las mismas tareas bajo las condiciones adecuadas. Lo que sugiere que será fundamental desarrollar una metodología de diseño y construcción de equipos de análisis químicos intermedia, entre aquellas que permiten el desarrollo de equipos que funcionan de manera semiautomática / manual y aquellos que son de carácter comercial, totalmente automatizados. De tal forma que, alguien que no es especialista en ingeniería electrónica pueda comprender esta metodología y emplearla.

Conviene introducir un método de diseño de circuitos que sea uniforme y que permita, con un poco de teoría y muchas más simulaciones, la comprensión y entendimiento de las “tareas” que pueden desempeñar los componentes electrónicos que permitirán a la larga, el desarrollo de equipos de análisis químicos en general.

Teniendo en mente lo anterior, es posible observar que la construcción de cualquier equipo no es tarea fácil, pues implica la aplicación de conocimientos no sólo químicos, sino también eléctricos, electrónicos e informáticos. Esto se hará posible mediante el estudio de circuitos electrónicos a través de simulaciones, y sobre todo con la implementación de placas electrónicas con microprocesadores, pues esto facilitará los procesos de captura de información y básicamente comandará el resto de componentes electrónicos.

Históricamente se tienen caracterizados arreglos de circuitos electrónicos y eléctricos por exhibir algunas propiedades como conjunto, tales como los circuitos RC, RCL, los osciladores o los amplificadores, estos son circuitos se describen en los libros de texto de forma muy general, tal que para utilizarlos se deben particularizar a partir de un análisis físico y matemático de los modelos que rigen a estos circuitos. Esto último, generalmente resulta complicado de llevar a la práctica, pues el análisis de circuitos electrónicos o eléctricos puede resultar difícil a aquellos que no son especialistas en esta área.

Debido a lo anterior surge la propuesta de generar “bloques de construcción de circuitos” (BCC), que denominaremos como arreglos eléctricos o electrónicos suficientemente particularizados para ser empleados directamente, pero también lo suficientemente flexibles como para poder variar la respuesta esperada de forma sencilla.

Estos “bloques” tienen la intención de contrarrestar algunas características que dificultan la interacción de las placas Arduino con otros componentes o sistemas, como lo son: que la corriente máxima que puede fluir a través de los pines de salidas y alimentación es de 40 mA, que solo se puedan imponer potenciales digitales (a través de PWM, “Pulse Width Modulation”, modulación de amplitud de pulso), de cero a 5 Volts;, o que solo se puedan leer valores de potencial de cero a 5 volts.

Se busca resaltar la aditividad de los efectos entre bloques de manera que, para utilizarlos, se debe hacer un análisis conceptual del fenómeno que se quiere medir o del tipo de interacción que se espera de la placa Arduino con otros componentes.

Esto nos permite dejar un poco de lado la Física involucrada y los análisis matemáticos. La introducción de este tipo de sistemas combinado con el uso de simulaciones es una idea relativamente fresca e interesante pues nos acerca, de una manera más concreta, a la parte fenomenológica (De Jong, 1991; Lai, et al, 2018).

En este trabajo proponemos la construcción de equipos electroquímicos de análisis de bajo costo basado en placas con microcontroladores tipo Arduino, pero en los cuales se incorpora para su construcción un análisis electrónico pertinente a partir de bloques de circuitos (BCC). Esto puede permitir que un estudiante explore el diseño de circuitos por medio de simulaciones y que pueda comprender el funcionamiento de manera menos complicada que a través del desglose clásico de un análisis electrónico completo.

2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Contribución del proyecto

La contribución de esta investigación es definir un método que permita el diseño de equipos de análisis químico con base en circuitos electrónicos, que sea mucho más sencillo y versátil y dirigido a personas cuya formación profesional no involucre conocimientos especializados de ingeniería electrónica o eléctrica. Se busca que este método simplifique el entendimiento de la electrónica involucrada, principalmente a través del uso de simulaciones.

También se desea dirigir este método a la construcción específica de potencióstatos, con un esquema más simple y un costo de manufactura más bajo que el de sus homólogos ya reportados o comerciales, pero que sigan manteniendo un diseño robusto.

La principal diferencia con respecto a lo ya reportado es el empleo del sobremuestreo como método de adquisición de datos, lo que se traduce en un aumento digital de la resolución y una reducción en el ruido, lo que contribuye ampliamente a mejorar el desempeño de estos equipos de bajo costo.

2.2 Objetivos

2.2.1 General

Construir un potencióstato basado en la placa Arduino UNO genuino, que sea barato, a partir de un sencillo sistema de construcción de circuitos en bloques y de simulaciones de circuitos.

2.2.2 Particulares

Generar un método de diseño de circuitos que sea consistente para ser extrapolado a la construcción de varios tipos de equipo de análisis químico.

Aplicar los bloques de circuitos estudiados a la construcción de un potenciómetro.

Construir un potencióstato que sea capaz, al menos, de realizar voltamperometría cíclica.

Estudiar la influencia del sobremuestreo de la señal adquirida en Arduino, variando la resolución de la señal adquirida.

Adicionar la cronoamperometría y la voltamperometría de Disco Giratorio, como técnicas disponibles en el potencióstato, haciendo uso del diseño establecido de circuitos.

2.3 Hipótesis

Se espera que a partir del planteamiento de un método consistente, que emplee elementos básicos y un esquema de diseño de circuitos que sea posible simular, sea posible primero contrarrestar las claras deficiencias en el funcionamiento del microcontrolador, de tal manera que permita desarrollar un entorno más controlado. El método de construcción en bloques también podrá favorecer el desarrollo de otros dispositivos distintos al potencióstato.

Será posible el desarrollo del potencióstato, debido a que ya se tienen reportados algunos dispositivos de esta naturaleza e incluso algunos que involucran grados mayores en complejidad, hablando de la electrónica involucrada.

En algún punto, la complejidad de la técnica electro-analítica a desarrollar, estará dada mayormente por el software y no por el hardware, que será común en experimentos cuyo principio de funcionamiento sea el mismo.

3 METODOLOGÍA

3.1 Comparación de las metodologías revisadas en la literatura para desarrollo de potencioestatos

Ya se han descrito algunos métodos para construir potencioestatos haciendo uso de microcontroladores (Meloni, 2016; Mott, et al, 2014; Li, et al, 2018; Rowe, et al, 2011; Dryden y Wheeler, 2015), en los que es muy común que solo se presente el esquema de circuito, sin explicación alguna y sin hacer hincapié en la función de cada uno de los componentes de este. Para algunos otros, si bien se explica el funcionamiento, el nivel de complejidad del dispositivo sigue siendo muy alto para alguien nuevo en el área.

La cantidad de circuitos que se pueden diseñar para estos propósitos es casi ilimitada, aparentemente cada autor desarrolla la construcción de su equipo de formas muy particulares. Mientras que en uno de ellos (Rowe, et al, 2011) se da solamente una lista de componentes y su diseño es muy complejo. Meloni (2016) es más descriptivo y está dedicado a que el lector entienda el funcionamiento del potencioestado desde una perspectiva muy técnica. Aunque es muy simple en cuanto al funcionamiento, y está restringido en cuanto a la cantidad de experimentos que se pueden desarrollar. El resto de autores (Mott, et al, 2014; Li, et al, 2018; Dryden y Wheeler, 2015) se limitan a presentar el diagrama electrónico y algunos problemas para realizar en el laboratorio.

La propuesta hecha por Meloni (2016) parece ser el punto de partida ideal, sobre todo para comparar resultados, ya que fundamentalmente está basado en Arduino y el autor también busca plantear un equipo de análisis fácil de entender.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Descripción de los BCC

El sistema de construcción de circuitos en bloques considera la necesidad de mejorar la interacción y compatibilidad del entorno físico con los microcontroladores. Desde luego que existen muchas formas de mejorar la forma en que los microcontroladores interactúan con el medio, lo que derivaría en diseñar y construir un circuito específico que responda a una necesidad en particular, por ejemplo, un medidor de pH o un termómetro. El caso es que los circuitos diseñados podrían estar constituidos por amplificadores operacionales, transistores, resistores, capacitores o una mezcla de estos, de tal forma que para diseñar cada circuito exigiría resolver las mallas, redes o arreglos de circuitos electrónicos, para garantizar el adecuado funcionamiento de estos, y un entendimiento completo de los distintos modelos de los componentes. Esto exige conocimientos específicos del área de electricidad y electrónica.

Como es de nuestro interés aproximar a los alumnos de áreas afines a las ciencias químicas a la construcción de equipos de análisis, sería preferible un método que construcción de circuitos consistente y centrado en conceptos más que en ecuaciones o modelos, ya que su formación profesional no se centra en el área de la Electrónica. La idea es que se pueda comprender el funcionamiento de los equipos a nivel electrónico y que además permita el desarrollo de equipos propios.

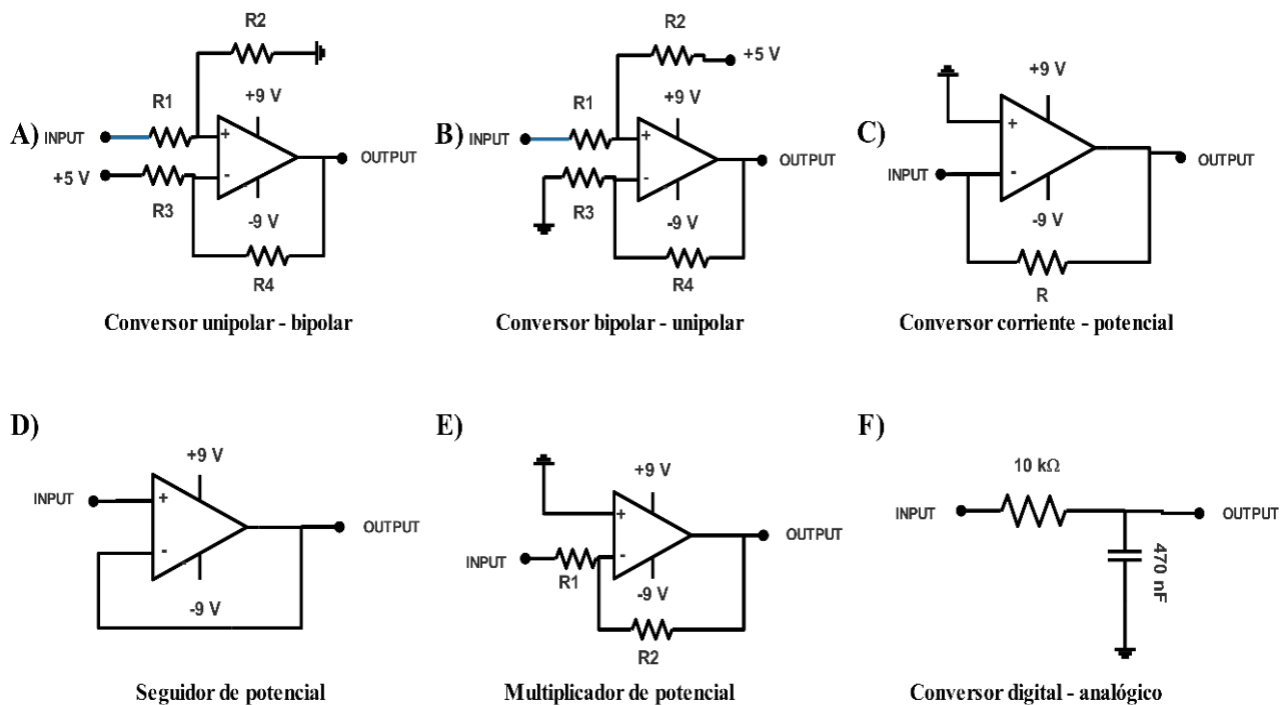


Figura 9. BCC propuestos que conforman el método de diseño.

De forma general se definen una serie de bloques, que estarán compuestos por componentes electrónicos y eléctricos. Acotamos al uso de amplificadores operacionales, resistores y capacitores. Los bloques de construcción de circuitos desempeñarán tareas específicas, son en principio particularizaciones de alguna configuración de amplificador operacional conocida o circuito RC. En la figura 9 se presentan los 6 circuitos que se proponen. Los bloques son:

BCC-A) Conversor de señal unipolar a bipolar. - Está constituido por un amplificador operacional en forma de resta, cuya utilidad yace en el hecho de que Arduino es incapaz de generar potenciales más allá del rango de 0 a 5 V. Por lo tanto, este bloque será de utilidad cuando se desea aplicar potenciales positivos o negativos. En este caso el valor de entrada está fijo, siempre será una señal analógica de 0 a 5 V. El valor de las resistencias cambia según el valor que se desee a la salida. Estas pueden ser calculadas fácilmente con calculadoras en internet (Nastase, 2010), vea el Anexo I para los detalles del cálculo.

BCC-B) Conversor de señal bipolar a unipolar.- Está constituido por un amplificador operacional en forma de suma. Debido a la existencia fundamental del bloque anterior (Conversor de señal unipolar a bipolar) existe la posibilidad de que haya potenciales negativos, positivos y que estos estén más allá del rango de lectura natural del potenciales del Arduino. Aquí el rango de potenciales a la entrada varía, pero el valor de las resistencias se ajusta de tal forma que siempre a la salida el rango sea de 0 a 5 V, el rango nativo de medición de Arduino. El cálculo de los valores de resistencia se puede hacer en internet (Nastase, 2010), vea el Anexo I para los detalles del cálculo.

BCC-C) Conversor de corriente a potencial.- Está constituido por un amplificador operacional transimpedancia. Como se ha mencionado, el Arduino es capaz solamente de medir diferencias de potencial. Su función es básicamente la de convertir de forma proporcional una corriente a un potencial, la utilidad de este bloque es sobre todo la amplificación de corrientes muy pequeñas. El modelo que sigue este amplificador es muy simple.

$$V = -IR \quad (3)$$

Donde V es el potencial a la salida, I es la corriente a la entrada y R es el valor de resistencia. En la ecuación 3 se observa que existe una proporcionalidad entre la corriente que circula en el sistema y el potencial leído a la salida. El valor de R dependerá del valor de corriente a leer. Nótese que el valor de potencial leído puede ser bipolar, dependiendo del signo de la corriente, por lo que se usará casi siempre acompañado de un *conversor bipolar a unipolar* para que Arduino pueda medir el valor buscado. Por lo tanto, el valor del potencial a la salida de este bloque deberá estar dentro del rango medible del *conversor bipolar a unipolar*.

BCC-D) Buffer de señal o seguidor de potencial.- Es de las configuraciones de amplificadores operacionales más simple, útil para hacer un primer filtrado de la señal y reducir el ruido. Debido a la alta impedancia a la entrada, nos permite medir una señal sin generar una carga sobre el sistema experimental. Para este bloque, el valor de potencial a la salida es igual al valor a la entrada.

BCC-E) Multiplicador de potencial.- Es importante señalar que si bien los bloques anteriores permiten a Arduino medir potenciales de características bipolares, la magnitud del potencial es un factor importante. Este bloque es encargado de ajustar la magnitud de un potencial a valores medibles, se usará principalmente como un ajuste en la “sensibilidad”.

BCC-F) Conversor digital – analógico.- La función de este bloque es la de actuar como filtro de paso bajo. Básicamente esto significa que este arreglo que permite obtener un potencial analógico a partir de uno digital.

3.2.2 Descripción de las simulaciones

Se puede utilizar cualquier simulador de circuitos para verificar el funcionamiento de los bloques, pero en este trabajo se usó el software libre, disponible online, Applet Circuit Simulator (<https://www.falstad.com/circuit/>). Aquí, los amplificadores operacionales se dibujan usando la opción de *Amp Op (real)* en la pestaña de *Active building blocks*, y se configuran como el modelo LM324 (para modificar parámetros de los componentes se da clic derecho sobre el componente y se selecciona *Edit*).

Cada amplificador será alimentado con fuentes de potencial de una terminal (*voltaje source 1-terminal*) con +9 y -9 V. El resto de los componentes se dibuja siguiendo el esquema del bloque que se pretende simular, haciendo uso según convenga de los elementos en la pestaña *Draw*. Los valores de las resistencias para los conversores Bipolar – unipolar y Unipolar – bipolar se pueden obtener con una calculadora especial para circuitos electrónicos disponible en red (Natase, 2010), vea el Anexo I para los detalles del cálculo.

Para simular la señal tipo PWM de Arduino se usa *Square Wave Source (1-Terminal)* en la pestaña de *Inputs and Sources*. Se usan los siguientes valores: Max Voltage = 2.5; Waveform = Square Wave; DC offset = 2.5; Frequency = 31k; Phase offset = 0; Duty Cycle = 50. Este ciclo de trabajo se selecciona según el valor que se le desee asignar de potencial, este programa lo expresa en porcentaje. Para más información sobre la función PWM en pines digitales en Arduino visite <https://www.arduino.cc/en/tutorial/PWM>

3.2.3 Descripción del uso de bloques para construcción (BCC).

Uno de los problemas básicos a los que podemos enfrentarnos al momento de construir un equipo de análisis, es que existen varios circuitos cuyos arreglos pueden desempeñar la función que estamos buscando. Con los BCCs buscamos simplificar y homogeneizar conocimiento alrededor del área de la Electrónica para estudiantes cuya formación profesional no está relacionada a esta. Aunque el método descrito puede ser utilizado para diseñar y construir una amplia gama de equipos de análisis, este trabajo se centra en dispositivos que pueden ser utilizados en el área de la electroquímica.

Este método de construcción de circuitos a partir de BCCs considera que las mediciones fundamentales son: la diferencia de potencial y la intensidad de corriente, ver figura 10, en donde se muestra un diagrama de flujo que contiene la propuesta del uso de bloques, y en el cual se señalan las ramas de potencial (P), y corriente (C). Así, por ejemplo, una potenciometría sería un tipo de medición básica en donde se considera al potencial como variable experimental a medir (ver en la Fig 10, rama P), en esta se pueden emplear una amplia gama de electrodos, pero se tienen que considerar las complicaciones particulares que introducen en la medición. En el otro caso, como se muestra en la Figura 11, el diagrama de flujo describe una forma para diseñar una fuente para generar señales a potencial controlado, a partir de una salida PWM de Arduino. Este diagrama de flujo tiene el propósito de permitirnos diseñar un generador simple de señales analógicas que puedan ser utilizadas para perturbar un sistema o alimentarlo, por ejemplo.

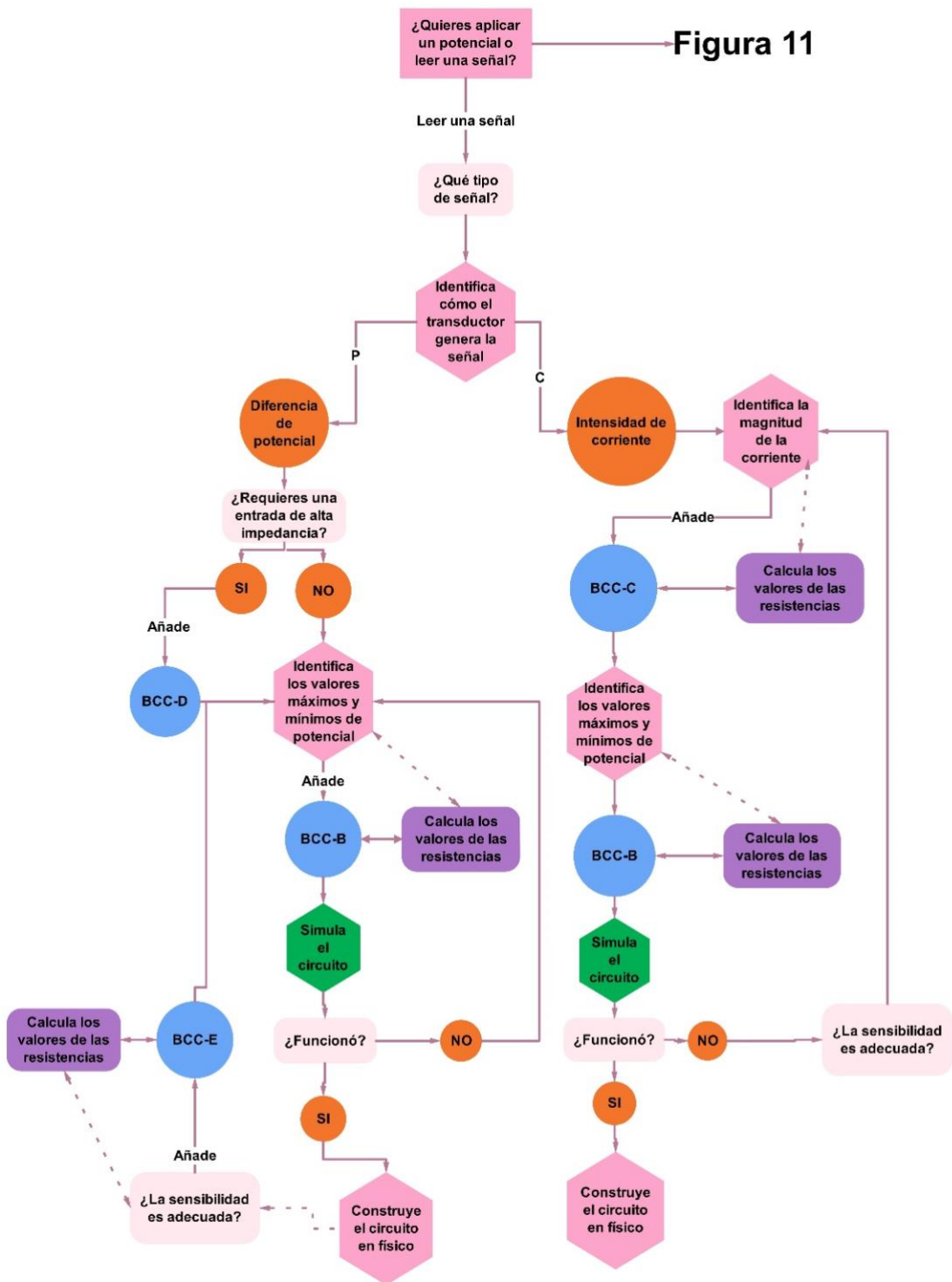


Figura 10. Diagrama de flujo para el uso general de los BCC, primera parte. En esta parte del diagrama se aborda la medición de potencial y de corriente como mediciones fundamentales. Describe paso a paso, las actividades que permiten construir circuitos a partir de los bloques que se definieron.

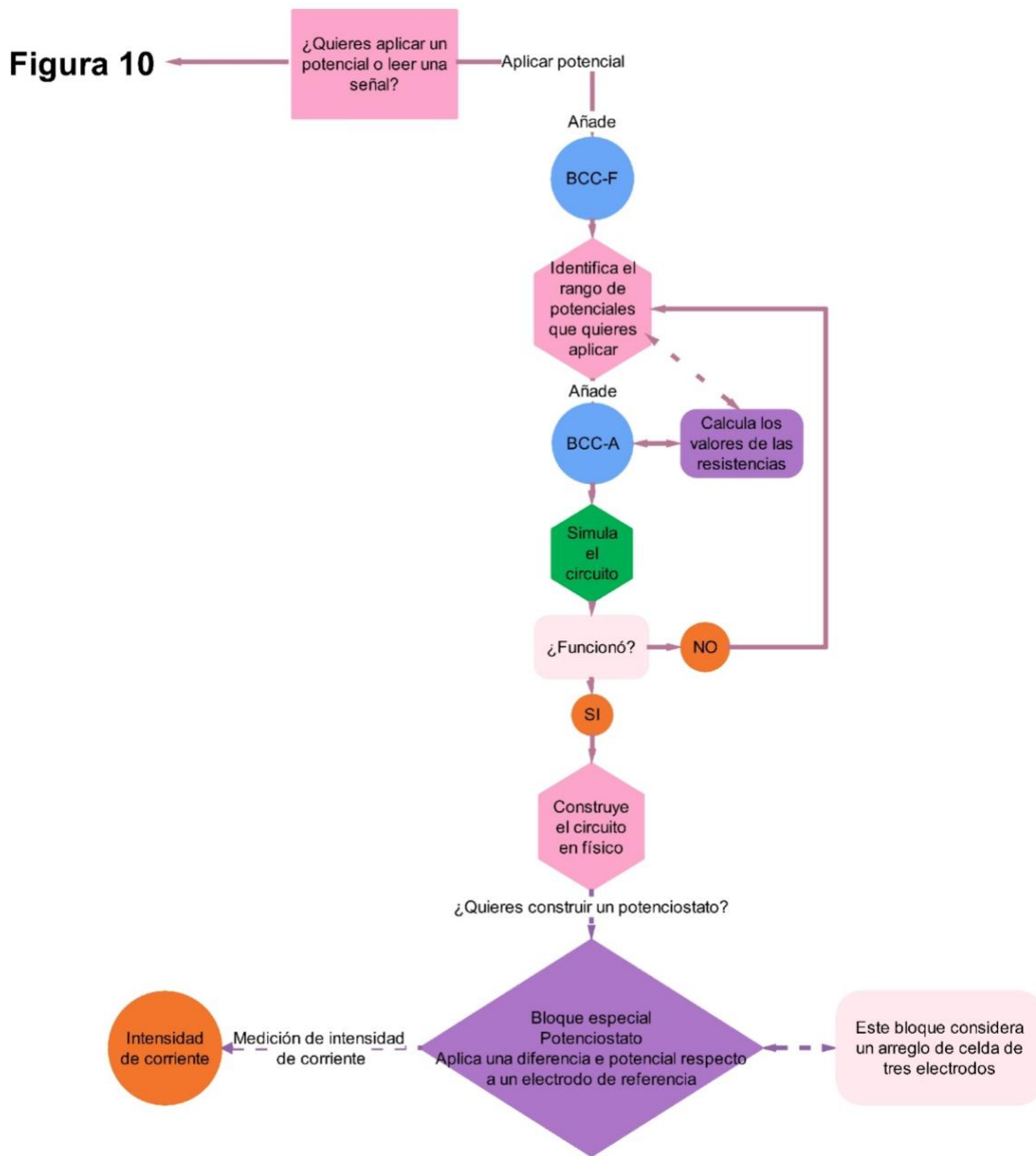


Figura 11. Diagrama del flujo para el uso general del sistema de bloques, segunda parte. En esta se considera que la manera fundamental de perturbar un sistema es a través del potencial a corriente constante. También identifica un bloque especial en el caso del diseño de un potenciostato y se observa que a través de este se continúa, a través del círculo naranja que dice corriente, con la rama C del diagrama de la figura 10.

En las figuras 10 y 11, se describe la forma en que se debe proceder en todos los casos y las observaciones conceptuales que permiten construir el dispositivo para realizar la medición. También define pasos donde se realizan las simulaciones y otras que indican cuando el diseño de un dispositivo está listo para ser elaborado en físico.

En la Figura 11 se observa un bloque especial en el caso de la construcción de un potencióstato. Los bloques especiales aparecen particularmente cuando se desarrollan equipos de análisis electroquímicos más complejos como potencióstatos, bipotencióstatos y galvanostatos. Estos garantizan una adecuada interacción entre los componentes electrónicos con la celda electroquímica, y también son característicos de sistemas de más de dos electrodos.

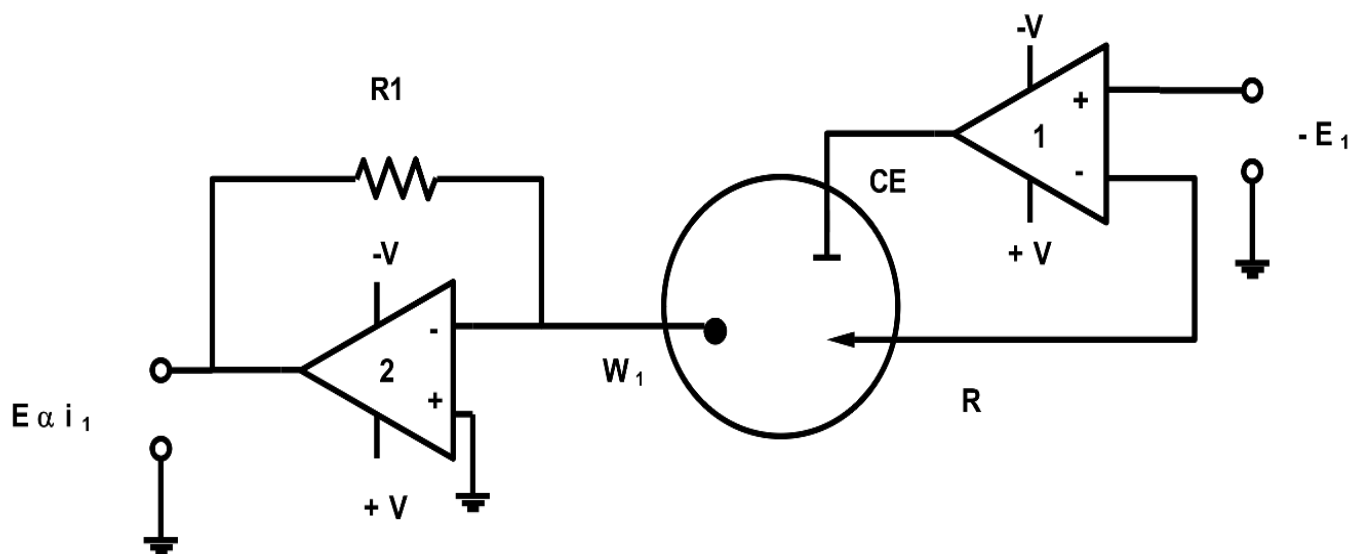
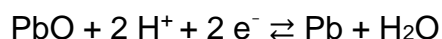
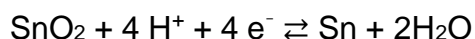


Figura 12. Esquema fundamental de un potencióstato. W es el electrodo de trabajo, CE es el contraelectrodo y R es el electrodo de referencia. Adaptado de Experimental Electrochemistry for Chemists. D. T. Saywer, 1974, USA: John Wiley & Sons, Inc.

Shwarz y Shain (1963) determinaron que el diseño de un potenciostato puede plantearse en principio a partir de un solo amplificador operacional, del que es posible derivar nueve esquemas de circuitos distintos. Sin embargo, por sí solos ninguno cumple con todas las características fundamentales de funcionamiento. De tal forma que el potenciostato tendrá cuando menos dos amplificadores operacionales: uno con el cual se aplica el potencial a la celda (bloque especial, Fig 11) y otro que servirá para leer la corriente del sistema. El bloque especial tiene un arreglo que permite aplicar el potencial entre el electrodo auxiliar y el de referencia. Cabe resaltar que, en este arreglo, la celda siempre está a un potencial distinto al potencial de circuito abierto. Usualmente estos arreglos especiales se presentan en los libros de electroquímica, como la forma más general de los equipos a nivel electrónico. En la figura 12 se muestra de manera general el esquema de un potenciostato. En este caso, el *bloque especial* del que hablamos es el descrito por el amplificador 1.

3.2.4 Experimento para verificar el funcionamiento del potenciómetro

Para el caso de las pruebas al potenciómetro, se utilizó como electrodo indicador un alambre para soldadura, de estaño y plomo en una aleación 50/50, como electrodo de referencia se usó un electrodo de calomel saturado. Las reacciones de interés son las siguientes:



Se sabe que existe linealidad entre la respuesta del potencial con la concentración de H^+ , para una gran cantidad de electrodos metálicos (Kurzweil, 2009). Sin embargo, en el caso particular de este par de equilibrios, existen una cantidad indeterminada de equilibrios químicos y electroquímicos asociados, ya que no es un sistema ideal, así que solo se confirmará la linealidad de la relación $E - [\text{H}^+]$ en un intervalo pequeño de pH. Se llevó a cabo una serie de potenciometrías a disoluciones de pH 0.46, 4.01 y 7.00, a valores de resolución de 10 a 13 bits.

3.2.5 Experimentos para verificar el funcionamiento del potenciostato

Para el caso de las pruebas del potenciostato se utilizó un arreglo de 3 electrodos, con un electrodo de trabajo de carbono vítreo de disco de 3 mm de diámetro, como referencia un electrodo de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de alambre de platino, empleando una disolución 0.1 M de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1 M de KNO_3 y muestreando la intensidad de corriente usando una resolución de 10 bits y con sobremuestreo a 12 bits. Después se usa una disolución 5.6 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1 M de KNO_3 , para la determinación del valor de coeficiente de difusión. En el caso de la voltamperometría cíclica se realizan los experimentos a velocidades de barrido de 5, 10, 25, 35, 50, 100, 150, 200 y 250 mV/s.

Para la cronoamperometría, se ajusta a -0.50 V con respecto a la referencia de Ag/AgCl, y se mide la corriente en intervalos de 50 milisegundos hasta los 70 segundos.

Para la voltamperometría de disco giratorio, se usa un electrodo de trabajo de carbono vítreo de disco de 3 mm de diámetro en una disolución 10 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 0.1 M de KNO_3 . La velocidad de giro del electrodo se ajusta a 655, 1095, 1565, 1935, 2325, 2560 y 2935 rpm. La velocidad de barrido se fija en 100 mV/s para todos los experimentos.

Para el acetoaminofen, se usa el mismo electrodo de carbono vítreo en disoluciones de 170, 340, 500, 670, 830, 990 μM de acetaminofén en 0.1 M de HNO_3 en EtOH, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ y con una velocidad de giro de 1275 rpm.

En ambos casos los códigos de Arduino para utilizar estas técnicas están disponibles en los anexos del presente trabajo.

4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1 Ejemplo de simulación de un BCC

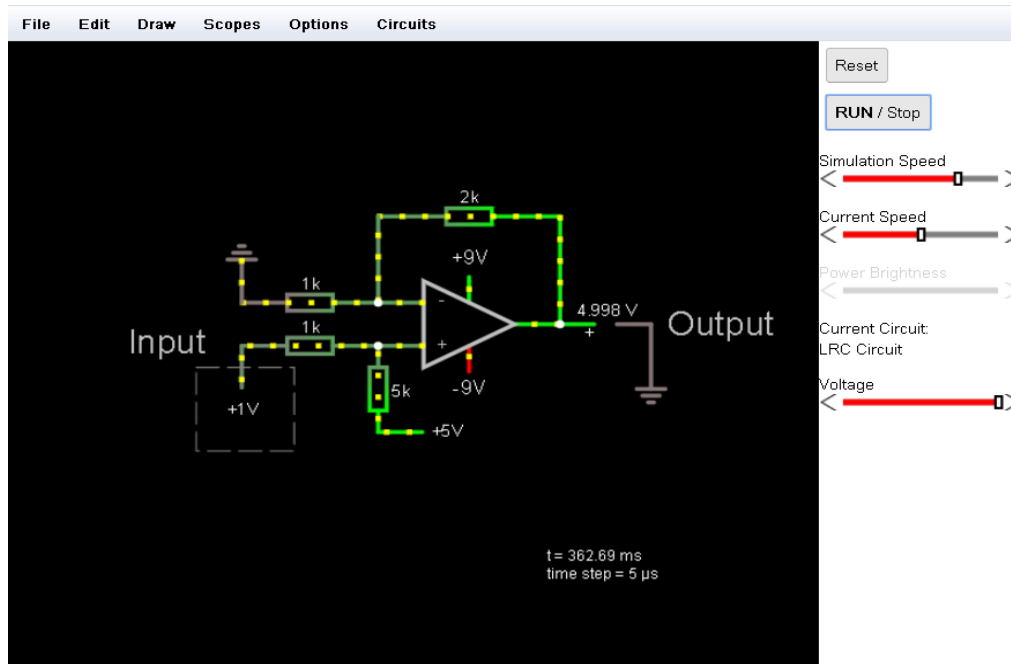


Figura 13. Simulación del Conversor bipolar – unipolar en Applet Circuit Simulator. Los valores de resistencia fueron calculados para convertir valores a la entrada de $\pm 1\text{V}$. Se agrega una fuente de potencial variable en la entrada y un voltímetro a la salida para monitorear la respuesta.

En la figura 13, se simula el bloque considerando un rango de potencial de -1 a +1 V a la entrada, 0 a 5 V a la salida y un potencial de referencia de + 5 V. De esta simulación, se puede observar la relación de la diferencia de potencial de entrada (Input) con la diferencia de potencial a la salida (Output), donde no necesariamente se obtienen los valores teóricos por efecto de redondeo en el cálculo de los valores de las resistencias. Podemos ver que cuando el potencial a la entrada es +1 V, el potencial a la salida es muy cercano a +5 V, algo similar ocurre en el límite inferior cuando la diferencia de potencial es de -1 V, el potencial es muy cercano a 0.

Esta desviación no es realmente importante mientras sea de algunas decenas de milivolts, si se considera que las resistencias que se emplearán tienen asociadas valores de tolerancia, experimentalmente también contribuirán a esta desviación.

4.2 Resultados del potenciómetro

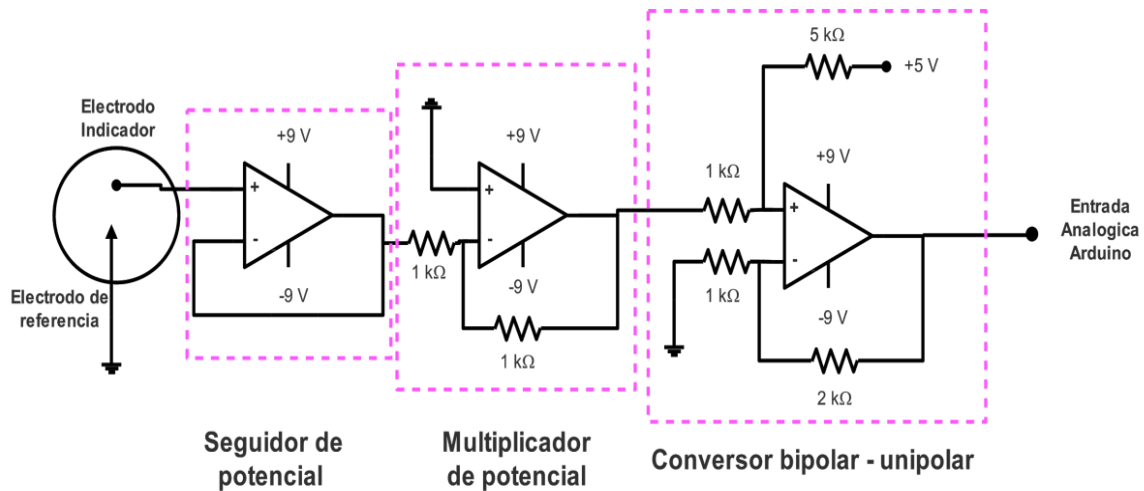


Figura 14. Diagrama electrónico del potenciómetro, con rango de medición de ± 1 V.

Podemos ver en la figura 14, el circuito construido según el diagrama de flujo de la figura 10 en donde podemos ver un arreglo que introduce el bloque de multiplicación, pero cabe señalar que este bloque inicia experimentalmente con un factor de multiplicación de 1 y su valor es modificado según convenga durante el experimento.

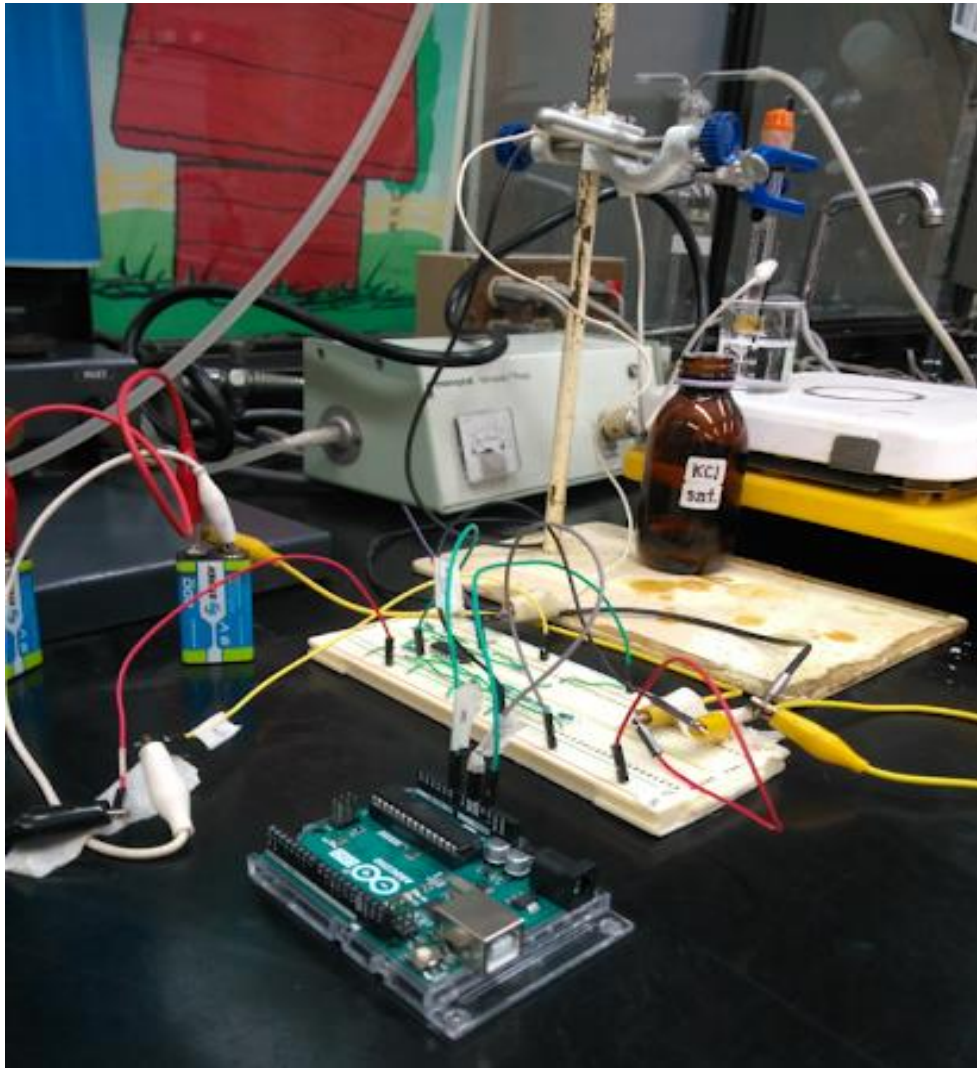


Figura 15. Foto del potenciómetro montado en un protoboard.

En la figura 15 podemos ver el potenciómetro construido en físico. Hasta el momento hemos considerado que solo los bloques intervienen en la captura de la señal, pero en realidad es Arduino el que usamos básicamente para capturar los datos provenientes de los circuitos que construimos.

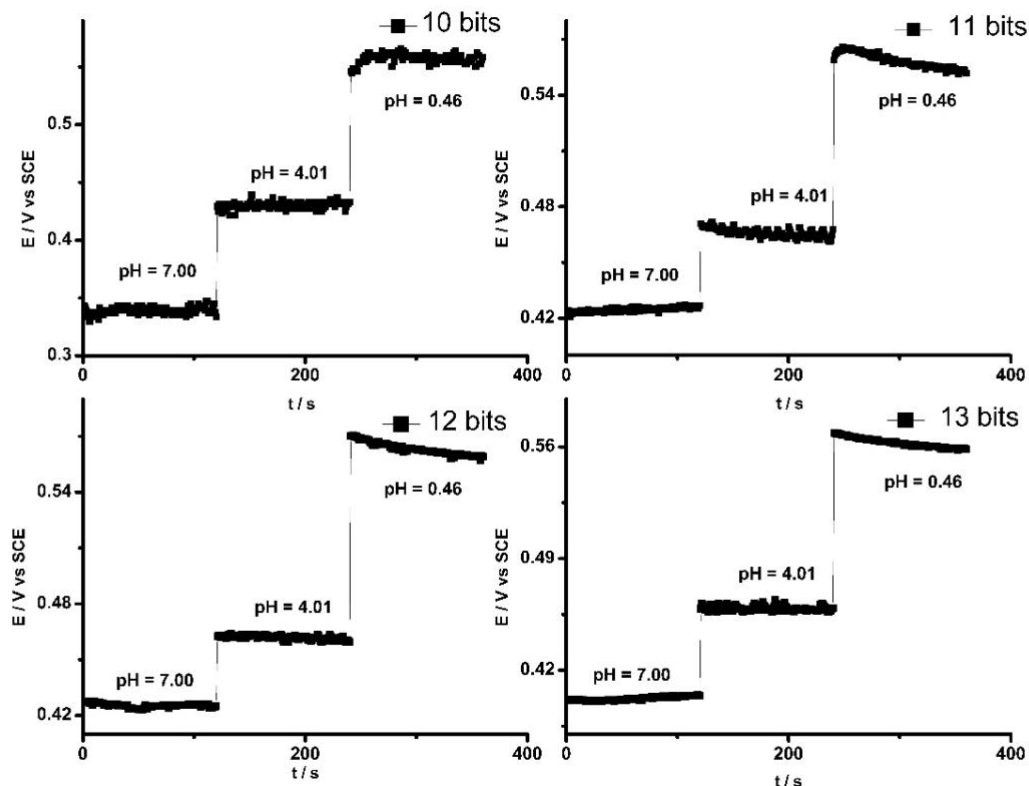


Figura 16. Potenciometrías obtenidas de un electrodo indicador de Sn/Pb en disoluciones a pH 0.46, 4.01 y 7.00. Las mediciones se realizan con el equipo diseñado y construido según la rama P de la figura 2. A) a resolución de 10 bit, sin aplicar sobremuestreo; b), c) y d) que corresponden a las resoluciones digitales de 11, 12 y 13 bits, se aplica sobremuestreo.

De la figura 16 se pueden ver los resultados de la potenciometría a disoluciones de pH 0.46, 4.01 y 7.00 a cuatro resoluciones: a 10 bits, y con sobremuestreo a 11, 12 y 13 bits. En este caso se determinó que las mediciones pueden realizarse sin la necesidad de aumentar la resolución, pues la relación señal/ruido a 10 bits es del orden de 10^2 . Esto es resultado de que usualmente las mediciones en potenciometrías a corriente nula son, cuando mucho, del orden de volts con incertidumbres del orden de mV, el ruido en la adquisición de los datos es generalmente despreciable.

En la mayoría de los casos podremos construir un potenciómetro sin hacer uso del multiplicador de potencial ni del sobremuestreo. Cambiar la resolución puede resultar útil cuando la relación señal/ruido o la magnitud de la señal que medimos es muy baja. De la figura 16 se observa que existe una relación lineal entre la diferencia de potencial promedio y el valor de pH de las disoluciones. A todos los valores de resolución el valor de R^2 es de aproximadamente 0.9, teniendo valores más cercanos a 1 en 10 bits y 13 bits, por lo que esto confirma que es posible el desarrollo de potenciómetros, y que además la respuesta obtenida guarda la linealidad esperada.

Sobremuestrear una señal en Arduino modifica la resolución de manera digital. Es importante resaltar que, propiamente, la resolución de un equipo en realidad es una característica que depende enteramente del hardware.

Aumentar virtualmente la resolución tiene las ventajas de que reduce el efecto del ruido y se reduce el valor de potencial mínimo medible pues, como es de esperarse, a mayor resolución se tienen más combinaciones para almacenar los valores de potencial leídos. El valor de la resolución debe fijarse en uno donde la relación señal/ruido sea la máxima. Nótese que la relación señal/ruido, es un parámetro que está asociado con los límites de cuantificación y detección en un método cuantitativo. Es importante notar que este parámetro de la relación señal/ruido es resultado fundamental de la interacción del transductor y la interfase Arduino, y podemos optimizarlos a través del ajuste en la resolución.

Tabla 2. Resultados del sobremuestreo en potenciometría.

| | pH | Desviación estándar [V] | Promedio [V] | Relación señal/ruido | R ² | Pendiente [V] |
|----------------|------|----------------------------|-----------------|----------------------|----------------|------------------|
| 10 bits | 7.00 | 0.0030 | 0.3389 | 111 | 0.9979 | -0.0334 |
| | 4.01 | 0.0029 | 0.4300 | 145 | | |
| | 0.46 | 0.0040 | 0.5571 | 139 | | |
| 11 bits | 7.00 | 0.0012 | 0.4245 | 348 | 0.9719 | -0.0206 |
| | 4.01 | 0.0023 | 0.4658 | 201 | | |
| | 0.46 | 0.0039 | 0.5584 | 140 | | |
| 12 bits | 7.00 | 0.0010 | 0.4254 | 420 | 0.9541 | -0.0213 |
| | 4.01 | 0.0011 | 0.4618 | 406 | | |
| | 0.46 | 0.0033 | 0.5631 | 169 | | |
| 13 bits | 7.00 | 0.0011 | 0.4022 | 343 | 0.9858 | -0.0247 |
| | 4.01 | 0.0015 | 0.4587 | 289 | | |
| | 0.46 | 0.0029 | 0.5625 | 193 | | |

Podemos ver en la tabla 2 que, para este caso en particular, una potenciometría no supone un reto, pues desde 10 bits de resolución la relación señal/ruido es realmente alta, del orden del 10^2 , y simplemente no existe influencia práctica significativa del ruido en las señales, por lo que para mediciones de este tipo no juega un papel determinante.

Tabla 3. Sobremuestreo y resoluciones. Adaptada de Using the Arduino Uno's built-in 10-bit to 16+-bit ADC. Staples, 2014, <https://www.electricrcaircraftguy.com/2014/05/using-arduino-unos-built-in-16-bit-adc.html#.VRYpzfmUfHR>

| Resolución [bits] | Potencial mínimo medible [V] | Numero de muestras | Tiempo de muestreo [s] |
|----------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------|
| 10 | 0.00488 | 1 | 0.0001 |
| 11 | 0.00244 | 4 | 0.0004 |
| 12 | 0.00121 | 16 | 0.0019 |
| 13 | 0.00061 | 64 | 0.0077 |
| 14 | 0.00030 | 256 | 0.0308 |
| 15 | 0.00015 | 1024 | 0.1233 |
| 16 | 0.00076 | 4096 | 0.4934 |
| 17 | 0.00038 | 16384 | 1.9739 |
| 18 | 0.00019 | 65536 | 7.8959 |
| 19 | 0.00009 | 262144 | 31.5836 |
| 20 | 0.00004 | 1048576 | 126.3344 |
| 21 | 0.00002 | 4194304 | 505.3378 |

Se debe considerar que sobremuestrear una señal implica que esta debe ser adquirida un número mínimo de veces para poder emplear la función de la media escalada. Este tipo de muestreo implica, a su vez, esperar un determinado tiempo para poder realizar la siguiente medición. La cantidad de muestras crece en potencias de dos, como se puede ver en la Tabla 3. Esto significa que mientras no exista una restricción en el tiempo de adquisición de muestras, podría en principio incrementarse el valor de la resolución digital hasta el valor máximo posible para obtener el mejor resultado, siempre que se satisfagan los criterios de operación que imponemos al equipo.

Sin embargo, se debe tener cuidado con el uso del sobremuestreo, debido a que, en principio, incrementar el procesamiento de datos podría ralentizar nuestro Arduino. Siempre se ha de recordar que, en principio, Arduino no fue diseñado para procesar cantidades muy grandes de datos, ni mucho menos para hacer operaciones aritméticas exactas con ellos.

Para una potenciometría directa, 10 bits podrían ser suficientes para llevar a cabo una medición. Sin embargo, no significa que todas las potenciometrías sigan las mismas reglas o que en todos los casos puedan emplearse 10 bits. El parámetro de resolución debe ser ajustado según los resultados obtenidos y los esperados de la técnica a desarrollar.

4.3 Resultados del Potenciostato

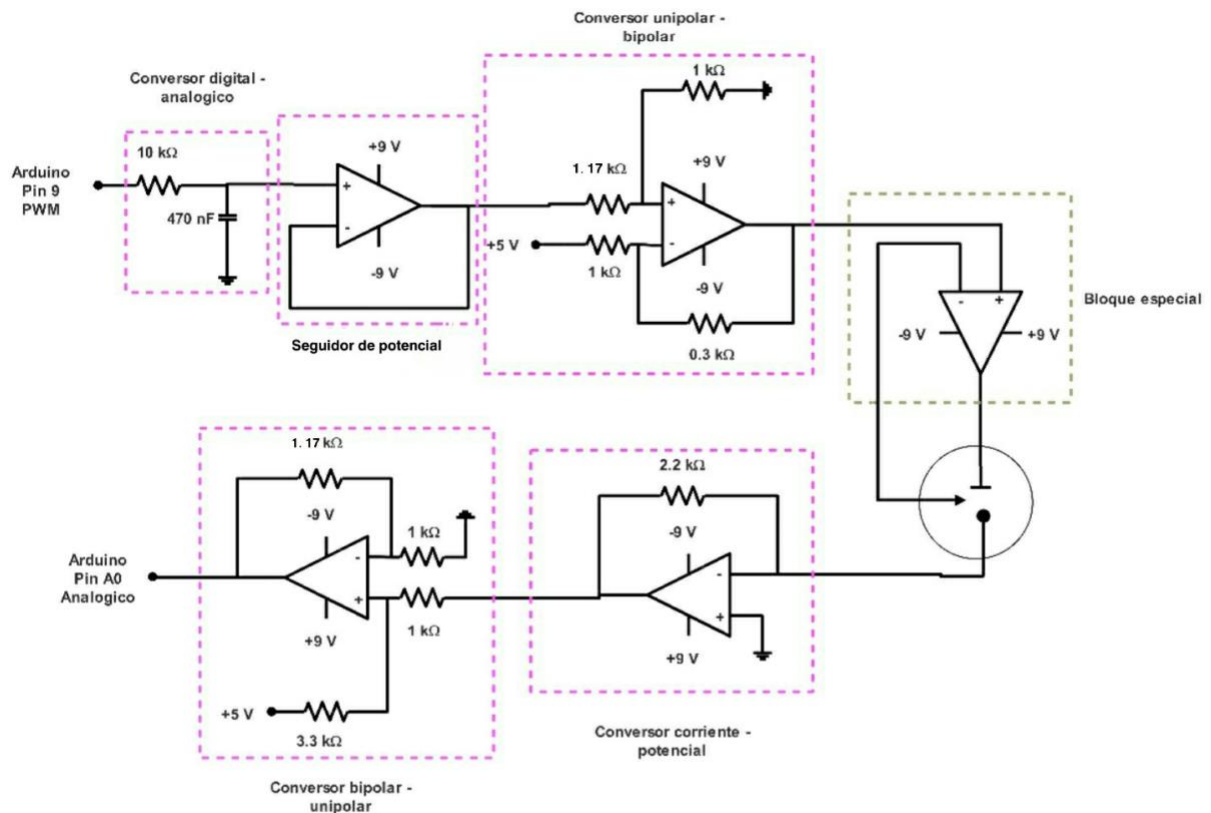


Figura 17. Diagrama electrónico del potenciostato, con ventana de potencial de ± 1.5 V y con un marco de lectura de ± 0.68 mA.

Es importante hacer énfasis en que el potenciostato construido (presentado en la figura 17) tiene una ventana de potenciales fija, y modificarla implicaría modificar todo el bloque convertidor unipolar-bipolar, mientras que el intervalo de corriente medible es fácilmente modificable pues solo depende del valor de la resistencia del convertidor corriente – potencial.



Figura 18. Foto del potenciostato en su versión final, soldado en placas PCB y en un gabinete de plástico.

4.3.1 Voltamperometría cíclica

Las voltamperometrías son experimentos en los cuales las intensidades de corriente que se miden están comúnmente en el intervalo de 1 a 10^{-9} amperes con una exactitud de entre el 1 al 0.1% (Doelling, 2000). Dado que utilizaremos el rango entre 10^{-3} a 10^{-6} amperes, la señal muestreada es suficientemente pequeña para que la distorsión por el ruido sea evidente, a diferencia de las potenciometrías donde, como vimos, los valores de la señal son suficientemente grandes como para que el efecto del ruido no sea significativo en la determinación.

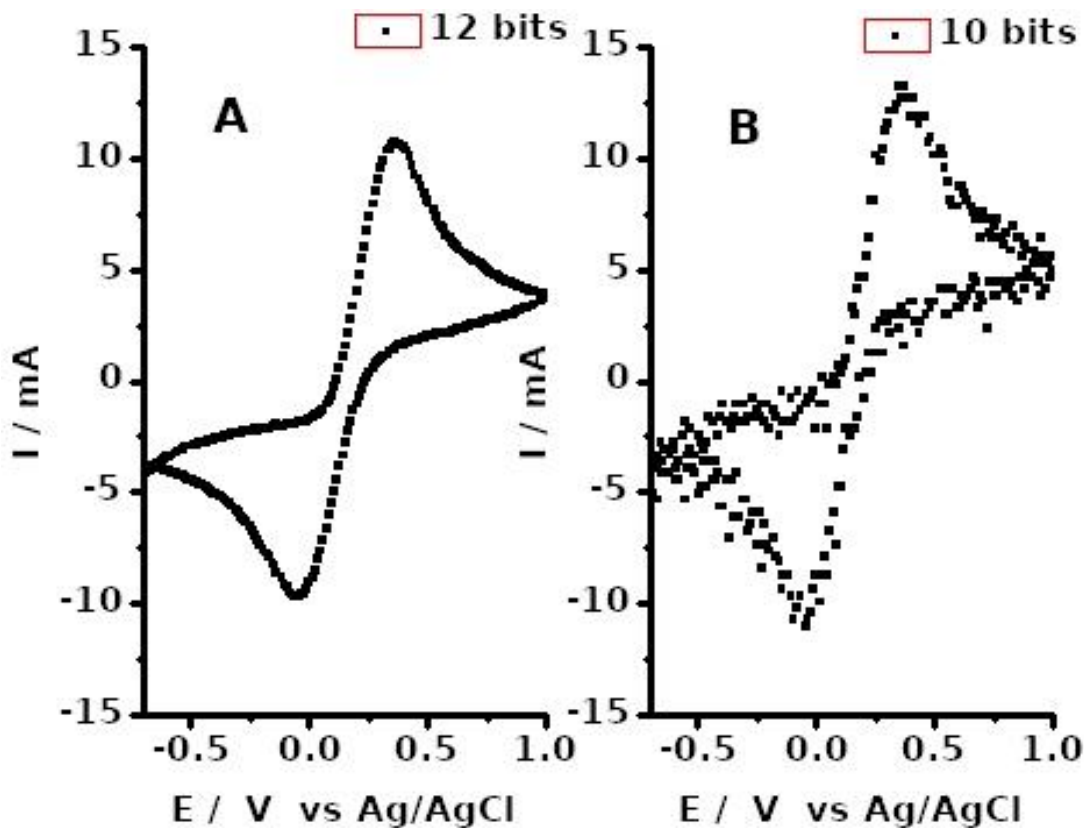


Figura 19. Voltamperometría cíclica obtenida con un electrodo de trabajo de carbono vítreo en una disolución 0.1 mol/L de $K_3[Fe(CN)_6]$ a una velocidad de barrido de 100 mV/s. A) curva con resolución digital de 12 bits y sobremuestreo; y B) curva con resolución de 10 bits sin sobremuestreo.

En la figura 19 podemos ver dos voltamperogramas, obtenidos a 12 y 10 bits. Su forma es muy similar, pero destaca el hecho de que en el sistema a 10 bits, sin sobremuestreo, existen zonas en las que es difícil distinguir claramente la señal. Esta dispersión de los datos será cada vez más notoria si la magnitud de la corriente es menor. A diferencia de las potenciometrías, en las voltamperometrías no podemos elevar demasiado el valor de la resolución pues el sobremuestreo requiere intervalos mínimos de tiempo para adquirir el conjunto de datos y procesarlos. En este caso, un aumento de 2 bits en la resolución y sobremuestreo parece ser suficiente para poder tener una señal de buena calidad.

Dado que los experimentos de esta naturaleza tienen una dependencia con el tiempo, la resolución digital debe ajustarse considerando la tabla 3. Como la velocidad de barrido es un parámetro asociado con el tiempo que pasa polarizado

a un potencial dado el electrodo de trabajo, es importante que el tiempo de muestreo no sea mayor a la duración del pulso de potencial, pues esto induciría a un mal funcionamiento al equipo. Al final, el tiempo de muestreo se vuelve la limitante del sobremuestreo, para ser utilizado en aplicaciones que requieren velocidades de adquisición muy altas.

Para probar el desempeño del potencióstato, se realizó una voltamperometría cíclica de la sal de ferricianuro de potasio en agua, con el fin de poder obtener el coeficiente de difusión, que es un parámetro cinético, cuyo valor es ampliamente conocido para esta especie. Con los voltamperogramas obtenidos, que se muestran en figura 18, el coeficiente de difusión de ferricianuro de potasio se calculó a partir de la ecuación de Randles-Sevick, a concentración constante de ferricianuro.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{Ecuación de Randles-Sevick})$$

Donde I_p es la corriente de pico, 2.69×10^5 es una constante a 25 °C, n es el número de electrones intercambiados durante la reacción, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de barrido.

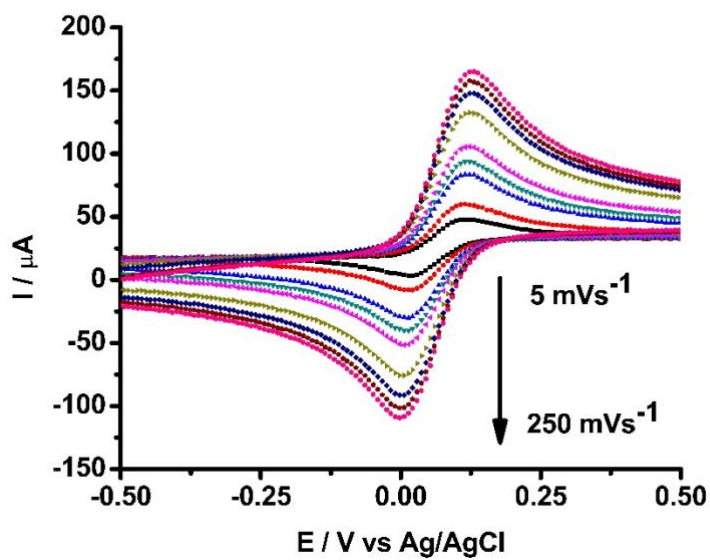


Figura 20. Voltamperometría cíclica obtenida con un electrodo de trabajo de carbono vítreo en una disolución 5.6 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1 M de KNO_3 . A velocidades de barrido de 5, 10, 25, 35, 50, 100, 150, 200 y 250 mVs^{-1} . Con sobremuestreo a 12 bits de resolución digital.

Se grafica la corriente de los picos anódico y catódico obtenidos de los voltamperogramas de la figura 18 contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y se obtiene la grafica de la figura 21.

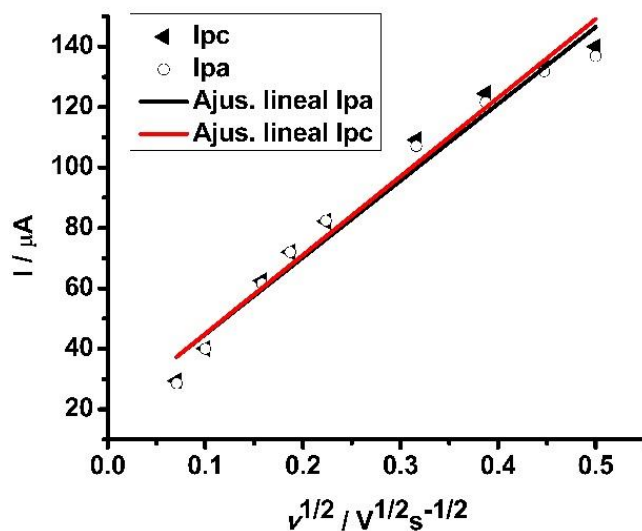


Figura 21. Grafica y ajuste lineal de I_p vs $v^{1/2}$ de los picos anódico y catódico.

De la regresión lineal se obtienen las ecuaciones; $I_p = 24.84 \times 10^{-6} v^{1/2} + 23.24 \times 10^{-6}$ y $I_p = 24.10 \times 10^{-6} v^{1/2} + 24.29 \times 10^{-6}$. A partir de estos datos y de la ecuación de Randles-Sevick, se obtuvo un coeficiente de difusión promedio de $5.28 \pm 0.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor que está dentro del rango reportado, $(5.0-6.8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Ameur, 2013).

4.3.2 Cronoamperometría

La figura 22 muestra el cronoamperograma obtenido de un electrodo de trabajo de carbono vítreo en una disolución 5.6 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en 1 M de KNO_3 . Para obtener el coeficiente de difusión a partir de la ecuación de Cottrell, se gráfica I vs $t^{1/2}$, como se muestra en la figura 23 y se realiza una regresión lineal.

$$I = nFAD^{1/2}C / \pi^{1/2} t^{1/2} \text{ (Ecuación de Cottrell)}$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, C es la concentración de la especie electroactiva y t es el tiempo.

De la regresión lineal se obtiene la ecuación, $I = 36.56 \times 10^{-6} t^{1/2} + 20.43 \times 10^{-6}$, de lo que resulta que el coeficiente de difusión es de $2.88 \pm 0.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, que también es un valor que está dentro del intervalo reportado, $(3.0-5.6) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Ameur, 2013).

En el caso de los experimentos de voltamperometría cíclica el muestreo de la corriente se realiza al final del pulso, para que los datos se ajustaran lo más posible a lo reportado en la literatura. Aunque los resultados son consistentes con lo reportado por Ameur, en condiciones experimentales muy similares, las discrepancias entre los valores de coeficiente de difusión para el $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entre cronoamperometría y voltamperometría cíclica pueden ser asociados a la naturaleza de los errores experimentales de cada técnica (Ameur, 2013). Pero no se descarta que pueda existir un error asociado por el momento del muestreo como los descritos en la *sección 1.5* de este texto.

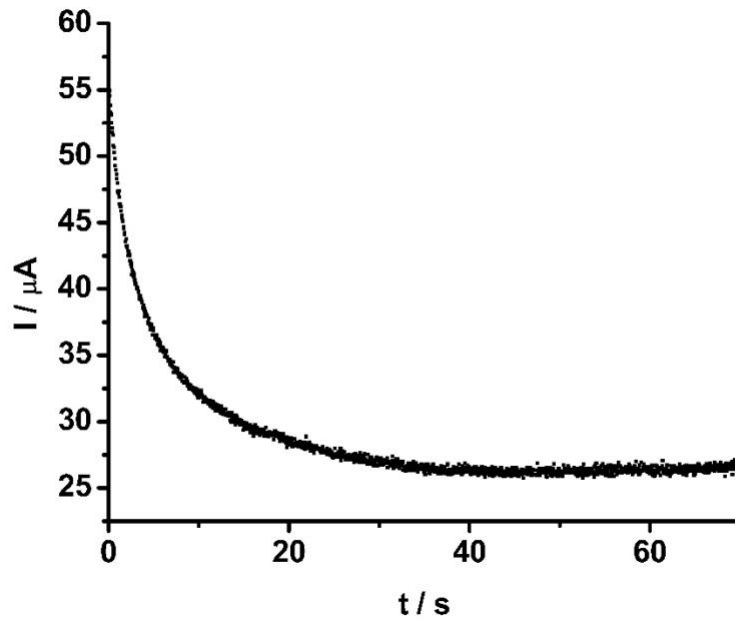


Figura 22. Cronoamperometría obtenida con un electrodo de trabajo de carbono vítreo en una disolución 5.6 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en 1 M de KNO_3 , con sobremuestreo a 12 bits de resolución digital.

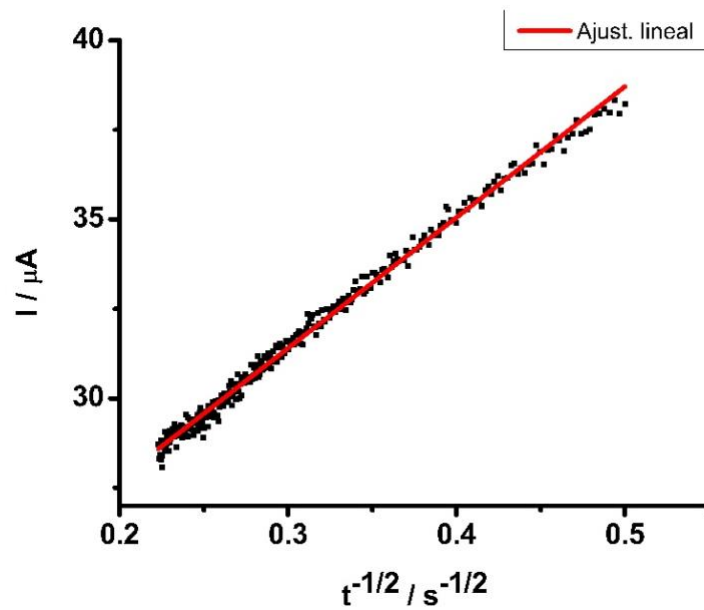


Figura 23. Gráfica y ajuste lineal de I vs $t^{1/2}$ del cronoamperograma de la figura 22.

4.3.3 Voltamperometría de disco giratorio

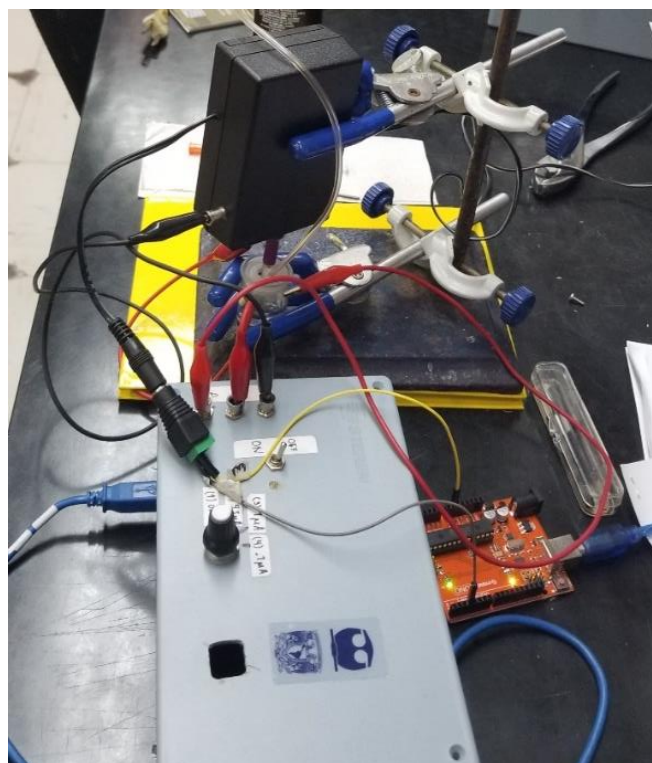
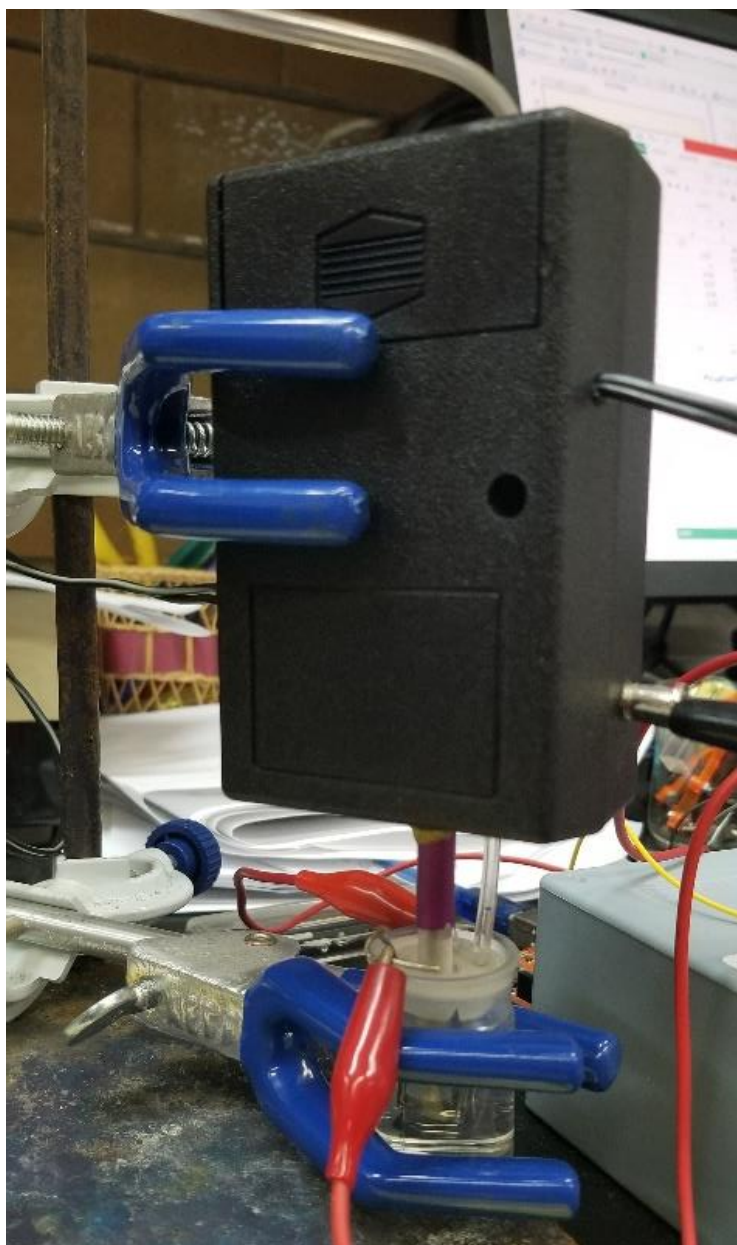


Figura 24. Foto del aditamento para voltamperometría de disco giratorio en su versión final, soldado en placas PCB y en un gabinete de plástico.

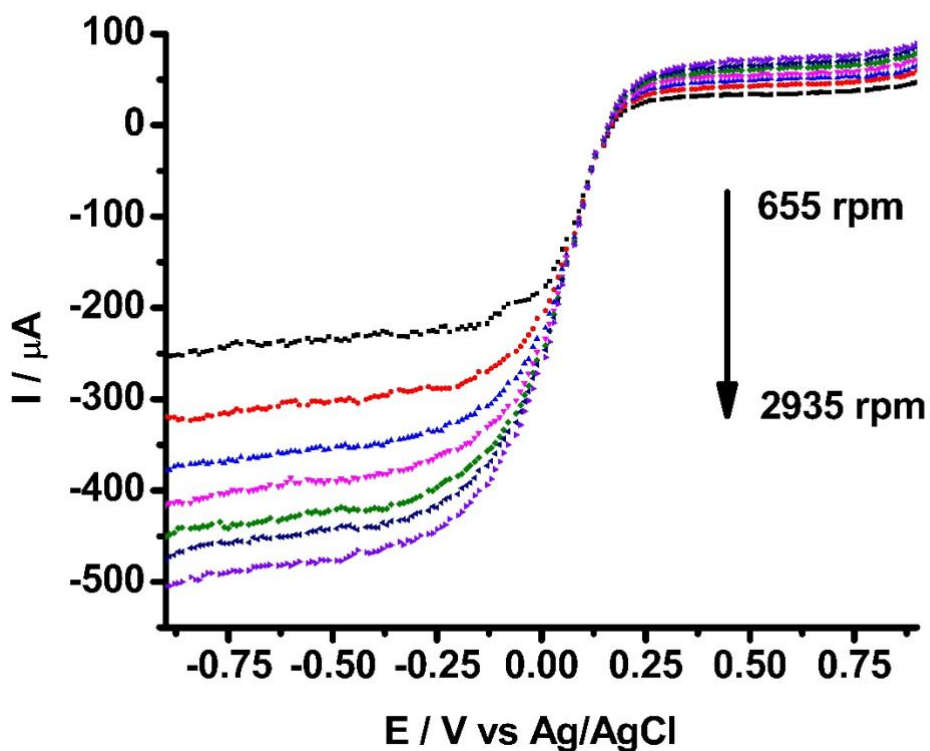


Figura 25. Voltamperometría con disco giratorio obtenida con un electrodo de trabajo de platino en una disolución 10 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 0.1 M de KNO_3 . A velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} con velocidades de giro de 655, 1095, 1565, 1935, 2325, 2560 y 2935 rpm. Con sobremuestreo a 12 bits de resolución digital.

En la figura 25, se observa la forma clásica de un voltamperograma obtenido con la técnica de disco giratorio. El coeficiente de difusión del ferricianuro de potasio también se calculó a partir de estas curvas, al utilizar la ecuación de Levich a potenciales sobre la meseta de reducción de Fe(III); para estas curvas se utilizó una concentración constante de ferricianuro (10mM).

$$I = 0.620nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} C \text{ (Ecuación de Levich)}$$

Donde 0.620 es una constante cuando se usa la velocidad angular, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión, ω es la velocidad angular, ν es la viscosidad cinemática de la disolución y C es la concentración de la especie electroactiva.

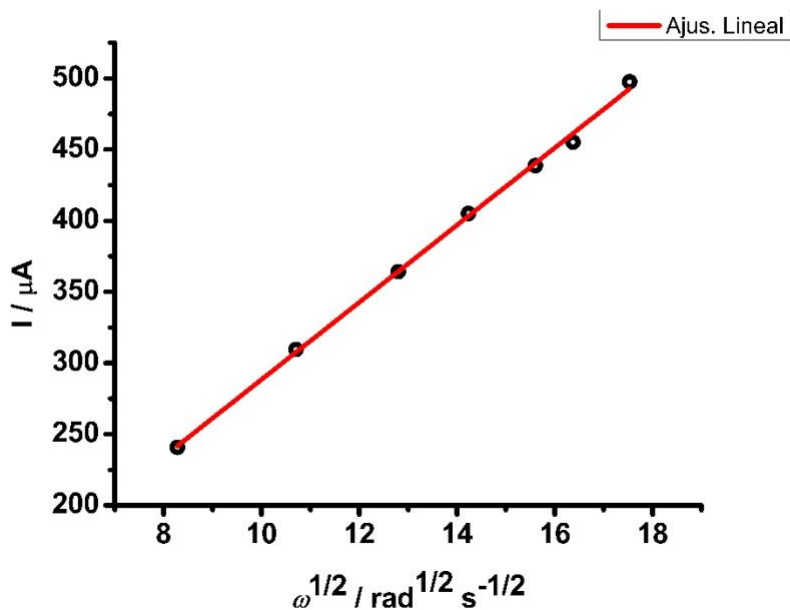
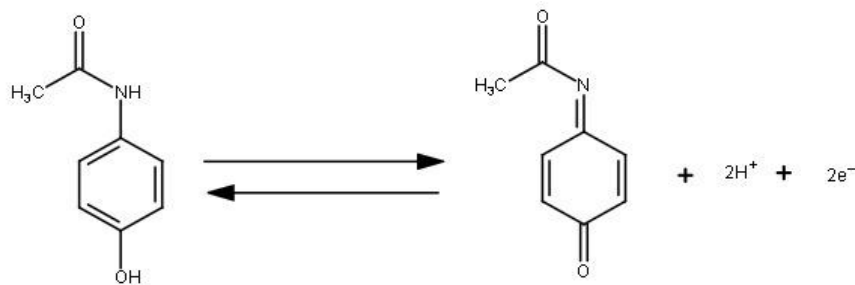


Figura 26. Gráfica I vs $\omega^{1/2}$ y ajuste lineal, de los datos de la figura 25.

De la regresión lineal se obtiene la ecuación, $I = 27.13 \times 10^{-6} \omega^{1/2} + 17.02 \times 10^{-6}$. Con estos datos y haciendo uso de la ecuación de Levich obtuvo un valor de $5.16 \pm 0.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión; que está cerca de lo reportado, $5.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Town et al, 1991) en la literatura para esta técnica. El equipo se desempeña a velocidades de rotación superiores a 650 rpm (ver Anexo II)

Un experimento común en el laboratorio de Química Analítica Experimental II, es la cuantificación de acetaminofén en tabletas de paracetamol, pues este compuesto es un N-acetilamina que puede ser oxidada a su respectiva N-acetilimina, como se muestra en la siguiente reacción.



La cuantificación puede realizarse por medio de Voltamperometría de Disco Giratorio, pues como se puede observar en la ecuación de Levich existe una relación lineal entre la corriente de la meseta y la concentración.

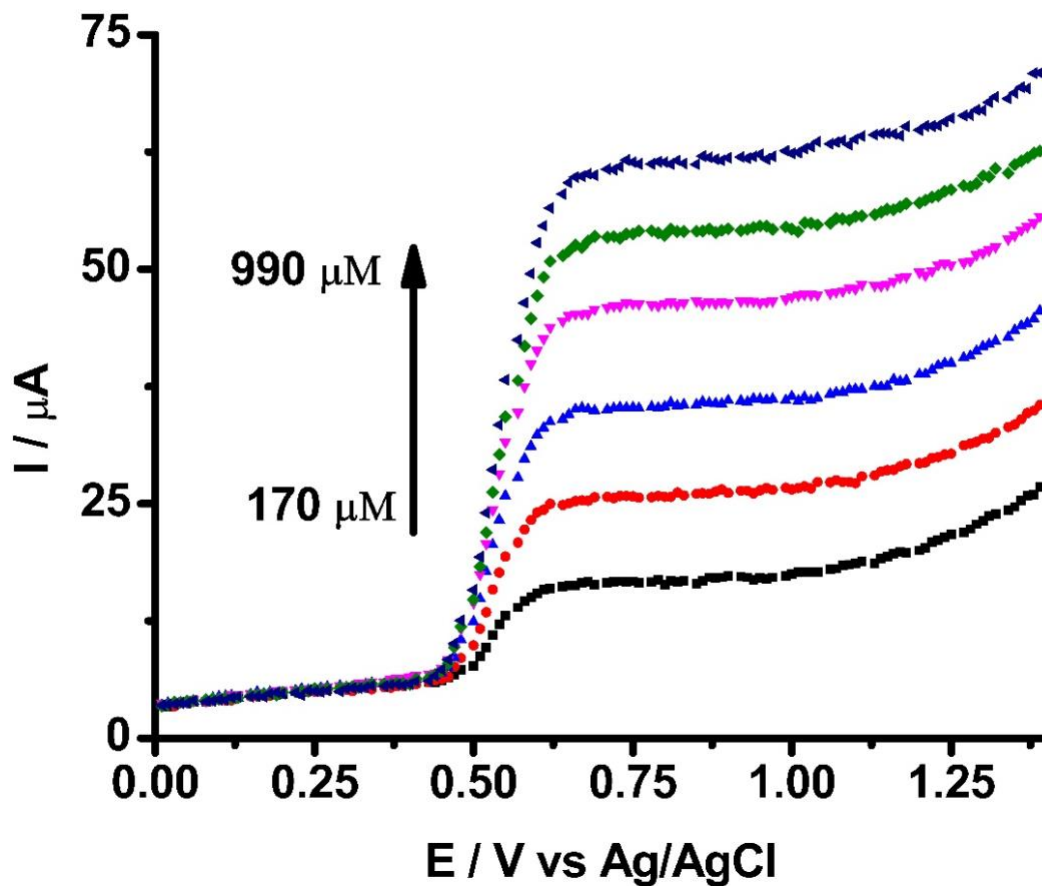


Figura 27. Voltamperometría de disco giratorio obtenida con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en disoluciones de 170, 340, 500, 670, 830, 990 μM de acetaminofén en 0.1 M de HNO_3 en EtOH. A velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} y con una velocidad de rotación de 1275 rpm. Con sobremuestreo a 12 bits de resolución digital.

Por lo general, la velocidad de giro varía entre 20 y 50 rpm durante un experimento. Se obtendrán mejores resultados a velocidades de giro superiores a 1000 rpm, pues la variación en la velocidad de giro será inferior al 5%.

La Figura 27 muestra los voltamperogramas del acetaminofén en HNO₃/EtOH a diversas concentraciones. Usando el valor de corriente en la meseta, se construye la grafica de la figura 28, donde se muestra la relación entre la corriente y la concentración, así como el ajuste lineal de los datos.

De la regresión lineal se obtiene la ecuación, $I = 54.73 \times 10^{-6} C + 0.53 \times 10^{-6}$. En este caso, también se calculó el coeficiente de difusión del acetaminofén a velocidad de giro constante, que resulta de $3.20 \pm 0.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

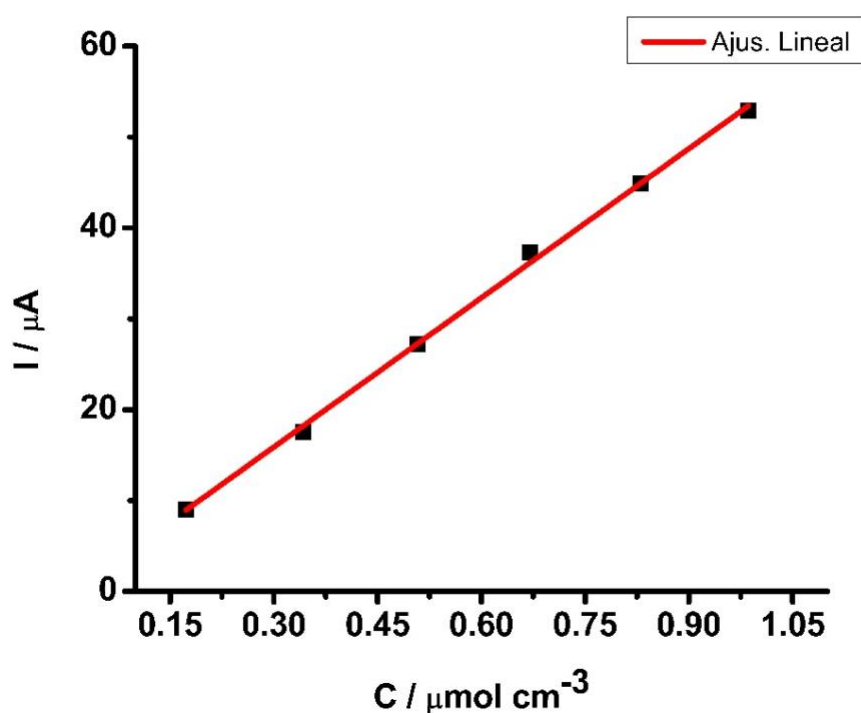


Figura 28. Grafica I vs C y ajuste lineal, de los datos de la figura 27.

5. CONCLUSIONES

El método de construcción de circuitos en bloques que proponemos se perfila como una alternativa al entendimiento de conceptos de áreas como la electrónica y electricidad para estudiantes cuya formación profesional no esté fundamentada totalmente en estas, permitiendo una aproximación más simple y principalmente centrada en el funcionamiento conceptual de los equipos y su aplicación al trabajo químico.

Se construyeron equipos de análisis electroquímicos base Arduino, de bajo costo, que pueden ser contruidos por estudiantes. Tienen el propósito de poder usarse en grupos grandes de estudiantes con fines de enseñanza de la electroquímica.

Los equipos contruidos resultan ser muy baratos respecto al costo de un equipo comercial, pues el costo total de los componentes no supera los 30 dólares.

Se debe tener en mente que por su construcción, estos equipos están diseñados para ser usados en sistemas donde se miden señales analógicas o de baja frecuencia.

El sobremuestreo como método de adquisición de datos tiene buenos resultados en los equipos de bajo costo que se han propuesto. Este tiene un mayor impacto en la calidad de los datos obtenidos en el potenciostato.

Los resultados de las pruebas potenciométricas sugieren que el potenciómetro funciona adecuadamente, y que en el caso de realizar una potenciometría directa, no es necesario hacer uso de sobremuestreo. Para el potenciostato se observa que los datos se adquieren con una mejor calidad haciendo uso del sobremuestreo a 12 bits.

El valor de coeficiente de difusión para el $K_3[Fe(CN)_6]$, obtenido tanto por cronoamperometría, voltamperometría cíclica y voltamperometría de disco giratorio es comparable con el reportado en la literatura, lo que confirma el adecuado funcionamiento del equipo. Mientras que el coeficiente de difusión obtenido para acetaminofén, es de la magnitud típica reportada.

El grado de dificultad de desarrollar más técnicas electroanalíticas compatibles con el potencióstato que hemos construido, dependerá de cuan bien se comprenda la técnica a nivel de la señal de perturbación, y de nuestra capacidad para replicarla usando señales analógicas.

6. BIBLIOGRAFÍA

Ameur, Z. O., & Husein, M. M. (2013). Electrochemical Behavior of Potassium Ferricyanide in Aqueous and (w/o) Microemulsion Systems in the Presence of Dispersed Nickel Nanoparticles. *Separation Science and Technology*, 48(5), 681–689. doi:10.1080/01496395.2012.712594

Arvía, A. J., Bazán, J. C., & Carrozza, J. S. W. (1968). The diffusion of ferro- and ferricyanide ions in aqueous potassium chloride solutions and in solutions containing carboxy-methylcellulose sodium salt. *Electrochimica Acta*, 13(1), 81-90. doi:10.1016/0013-4686(68)80008-8

Atcherley, C. W., Vreeland, R. F., Monroe, E. B., Sanchez-Gomez, E., & Heien, M. L. (2013). Rethinking data collection and signal processing. 2. preserving the temporal fidelity of electrochemical measurements. *Analytical Chemistry*, 85(16), 7654-7658. doi:10.1021/ac402037k

Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. USA, New York: John Wiley and Sons, Inc.

Batchelor-McAuley, C., Yang, M., Hall, E. M., & Compton, R. G. (2015). Correction factors for the analysis of voltammetric peak currents measured using staircase voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 1-6. doi:10.1016/j.jelechem.2015.10.004

Bilewicz, R., Osteryoung, R. A., & Osteryoung, J. (1986). Comparison of linear scan and staircase voltammetry: Experimental results. *Analytical Chemistry*, 58(13), 2761-2765. doi:10.1021/ac00126a039

Chigurupati, S., Vallamsetti, R. T., Misra, Y., & Karthik, R. (2018). Intelligent vehicle pollution monitoring using . *International Journal of Engineering and Technology(UAE)*, 7, 376-378. Retrieved from www.scopus.com

De Jong, T. (1991). Learning and instruction with computer simulations. *Education and Computing*, 6(3-4), 217-229. doi:10.1016/0167-9287(91)80002-F

Denuault, G., Mirkin, M. V., & Bard, A. J. (1991). Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 308(1-2), 27-38. doi:10.1016/0022-0728(91)85056-U

Doelling, R. (2000). *Potentiostats. An introduction to the principle of potentiostatic control, including basic potentiostatic circuits, electrochemical applications, and some notes on electrode and cell design. 2nd edition.* Germany: Bank elektronik-intelligent controls.

Dryden, M. D. M., & Wheeler, A. R. (2015). DStat: A versatile, open-source potentiostat for electroanalysis and integration. *PLoS ONE*, 10(10) doi:10.1371/journal.pone.0140349

Grinias, J. P., Whitfield, J. T., Guetschow, E. D., & Kennedy, R. T. (2016). An inexpensive, open-source USB arduino data acquisition device for chemical instrumentation. *Journal of Chemical Education*, 93(7), 1316-1319. doi:10.1021/acs.jchemed.6b00262

Hasnat, M. A., Safwan, J. A., Islam, M. S., Rahman, Z., Karim, M. R., Pirzada, T. J., Rahman, M. M. (2015). Electrochemical decolorization of methylene blue at Pt electrode in KCl solution for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 787-791. doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.013

Jamaluddin, A., Sihombing, L., Supriyanto, A., Purwanto, A., & Nizam, M. (2013). Design real time battery monitoring system using LabVIEW interface for arduino (LIFA). Paper presented at the Proceedings of the 2013 Joint International Conference on Rural Information and Communication Technology and Electric-Vehicle Technology, rICT and ICEV-T 2013, doi:10.1109/rICT-ICeVT.2013.6741525

Konopka, S. J., & McDuffie, B. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 42(14), 1741-1746. doi:10.1021/ac50160a042

Kubínová, S., & Šlégr, J. (2015). ChemDuino: Adapting arduino for low-cost chemical measurements in lecture and laboratory. *Journal of Chemical Education*, 92(10), 1751-1753. doi:10.1021/ed5008102

Kurzweil, P. (2009). Metal oxides and ion-exchanging surfaces as pH sensors in liquids: State-of-the-art and outlook. *Sensors (Switzerland)*, 9(6), 4955-4985. doi:10.3390/s90604955

Lai, A. -, Chen, C. -, & Lai, H. -. (2018). Developing an arduino simulation-based learning system and evaluating its suitability. Paper presented at the ACM International Conference Proceeding Series, 38-42. doi:10.1145/3241748.3241764

Laude, N. D., Atcherley, C. W., & Heien, M. L. (2012). Rethinking data collection and signal processing. 1. real-time oversampling filter for chemical measurements. *Analytical Chemistry*, 84(19), 8422-8426. doi:10.1021/ac302169y

Li, Y. C., Melenbrink, E. L., Cordonier, G. J., Boggs, C., Khan, A., Isaac, M. K., Mallouk, T. E. (2018). An easily fabricated low-cost potentiostat coupled with user-friendly software for introducing students to electrochemical reactions and electroanalytical techniques. *Journal of Chemical Education*, 95(9), 1658-1661. doi:10.1021/acs.jchemed.8b00340

Mabbott, G. A. (2014). Teaching electronics and laboratory automation using microcontroller boards. *Journal of Chemical Education*, 91(9), 1458-1463. doi:10.1021/ed4006216

Matese, A., Di Gennaro, S. F., & Zaldei, A. (2015). Agrometeorological monitoring: Low-cost and open-source – is it possible? *Italian Journal of Agrometeorology*, 20(3), 81-88. Retrieved from www.scopus.com

Meloni, G. N. (2016). Building a microcontroller based potentiostat: A inexpensive and versatile platform for teaching electrochemistry and instrumentation. *Journal of Chemical Education*, 93(7), 1320-1322. doi:10.1021/acs.jchemed.5b00961

Michal, C. A. (2010). A low-cost spectrometer for NMR measurements in the earth's magnetic field. *Measurement Science and Technology*, 21(10) doi:10.1088/0957-0233/21/10/105902

Mott, J. R., Munson, P. J., Kreuter, R. A., Chohan, B. S., & Sykes, D. G. (2014). Design, development, and characterization of an inexpensive portable cyclic voltammeter. *Journal of Chemical Education*, 91(7), 1028-1036. doi:10.1021/ed4004518

McClain, R. L. (2014). Construction of a photometer as an instructional tool for electronics and instrumentation. *Journal of Chemical Education*, 91(5), 747-750. doi:10.1021/ed400784x

Nastase, A. S. (2010) Differential amplifier calculator. Recuperado el 26 de abril del 2019. <https://masteringelectronicsdesign.com/differential-amplifier-calculator-2/>

Nastase, A. S. (2010) Summing amplifier calculator. Recuperado el 26 de abril del 2019. <https://masteringelectronicsdesign.com/summing-amplifier-calculator-java/>

Ng, S. M., Wong, D. S. N., Phung, J. H. C., & Chua, H. S. (2013). Integrated miniature fluorescent probe to leverage the sensing potential of ZnO quantum dots for the detection of copper (II) ions. *Talanta*, 116, 514-519. doi: 10.1016/j.talanta.2013.07.031

Rowe, A. A., Bonham, A. J., White, R. J., Zimmer, M. P., Yadgar, R. J., Hobza, T. M., Plaxco, K. W. (2011). Cheapstat: An open-source, "do-it-yourself" potentiostat for analytical and educational applications. PLoS ONE, 6(9) doi: 10.1371/journal.pone.0023783

Sawyer, D. T. (1974). Experimental Electrochemistry for Chemists. USA: John Wiley & Sons, Inc.

Saxena, S., & Satsangee, S. P. (2014). Offering remotely triggered, real-time experiments in electrochemistry for distance learners. Journal of Chemical Education, 91(3), 368-373. doi:10.1021/ed300349t

Schwarz W. M. & Shain I. (1963). Generalized Circuits for Electroanalytical Instrumentation. Analytical Chemistry, 32(12), 1770-1778. doi:10.1021/ac60205a004

Shanmukha Sai Teja, P., Vineel, M., Manisha, G., & Satyanarayana, S. (2018). Automated irrigation system using sensors and node micro controller unit. International Journal of Engineering and Technology(UAE), 7(1.1), 240-242. Retrieved from www.scopus.com

Skoog, D. A., Holler, J. H., Nieman, T. A. (2001). Principios de Análisis Instrumental, 5a Edición. Madrid, España: McGraw Hill.

Stock T. John. (1968). A simple low-current potentiostat coulometric analysis. Journal of Chemical Education. 45 (11), 736-738. doi: 10.1021/ed045p736

Town, J. L., MacLaren, F., & Dewald, H. D. (1991). Rotating disk voltammetry experiment. Journal of Chemical Education, 68(4), 352-354. Retrieved from www.scopus.com

Urban, P. L. (2014). Open-source electronics as a technological aid in chemical education. Journal of Chemical Education, 91(5), 751-752. doi:10.1021/ed4009073

Vilasó, J. E., Arada, M. A., Baeza, J. A., & Céspedes, A. (2016). Construction and metrological characterization of a minimal instrumentation micropolarograph. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(5), 309-320. doi:10.4152/pea.201605309

Anexo I: Calculo de los valores de resistencia para CBB-A y CBB-B

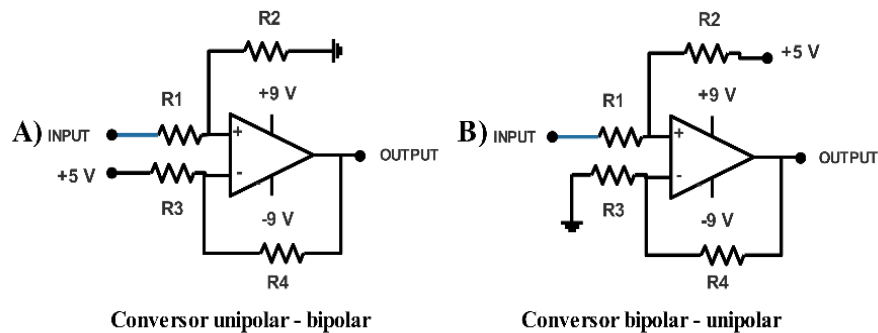


Figura 29. Bloques de Construcción de Circuitos, BCC-A y BCC-B.

En este trabajo se sugiere el uso de calculadoras en línea para determinar el valor de las resistencias de los BCC, sin embargo es posible determinar tales valores resolviendo las ecuaciones. Si resolvemos el circuito en cualquiera de los dos BCC tendremos una función:

$$V_{out} = V_{out}(V_{in}, V_{ref}, R1, R2, R3, R4)$$

Donde V_{out} es la diferencia de potencial a la salida (Output), V_{in} es la diferencia de potencial a la entrada (Input), V_{ref} es la diferencia de potencial de referencia (+5 V) y R son las resistencias. En ambos casos resolveremos la ecuación para un intervalo de valores de V_{in} y V_{out} que nosotros definiremos, al igual que definiremos el valor de un par de resistencias, teniendo cuidado de elegir valores comerciales. Todo esto con el propósito de poder resolver la ecuación para determinar el valor del otro par de resistencias.

En el caso del BCC-A definiremos:

$$0 < V_{in} < 5$$

$$-1.5 < V_{out} < +1.5$$

$$V_{ref} = 5 \text{ V}$$

$$R2 = R3 = 1 \text{ k}\Omega$$

Estos son los valores utilizados en la simulación del BCC-A del potencióstato que se construyó. Resolviendo la malla de BCC-A por leyes de Kirchhoff, se obtiene la función:

$$V_{out} = -V_{ref} \left(\frac{R4}{R3} \right) + V_{in} \left(\frac{R2}{R1 + R2} \right) \left(\frac{R3 + R4}{R3} \right) \quad (4)$$

Para obtener los valores de R1 y R4, tenemos dos ecuaciones:

$$V_{out}(0 \text{ V}, 5 \text{ V}, R1, 1 \text{ k}\Omega, 1 \text{ k}\Omega, R4) = -1.5 \text{ V} \quad (5)$$

$$V_{out}(5 \text{ V}, 5 \text{ V}, R1, 1 \text{ k}\Omega, 1 \text{ k}\Omega, R4) = +1.5 \text{ V} \quad (6)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, se despeja R1 de (5) y se sustituye en (6) de lo que se obtiene R4 = 0.3 kΩ y sustituyendo R4 en (5) o (6) se obtiene R1 = 1.17 kΩ. Obtener valores negativos de resistencias implica que el rango seleccionado de V_{out} es demasiado asimétrico o alguno de los valores límite son cercanos a cero. Este mismo procedimiento se puede realizar para resolver el BCC-B, la función resultante de resolver la malla es la siguiente:

$$V_{out} = \left(1 + \frac{R4}{R3} \right) \left(\frac{V_{in} R2 + V_{ref} R1}{R1 + R2} \right) \quad (7)$$

En este caso fijamos los valores de R3, R1 y el intervalo de V_{in} según convenga, V_{ref} es 5 V y el intervalo de V_{out} [0,5].

Anexo II: Aditamento para electrodo de disco giratorio

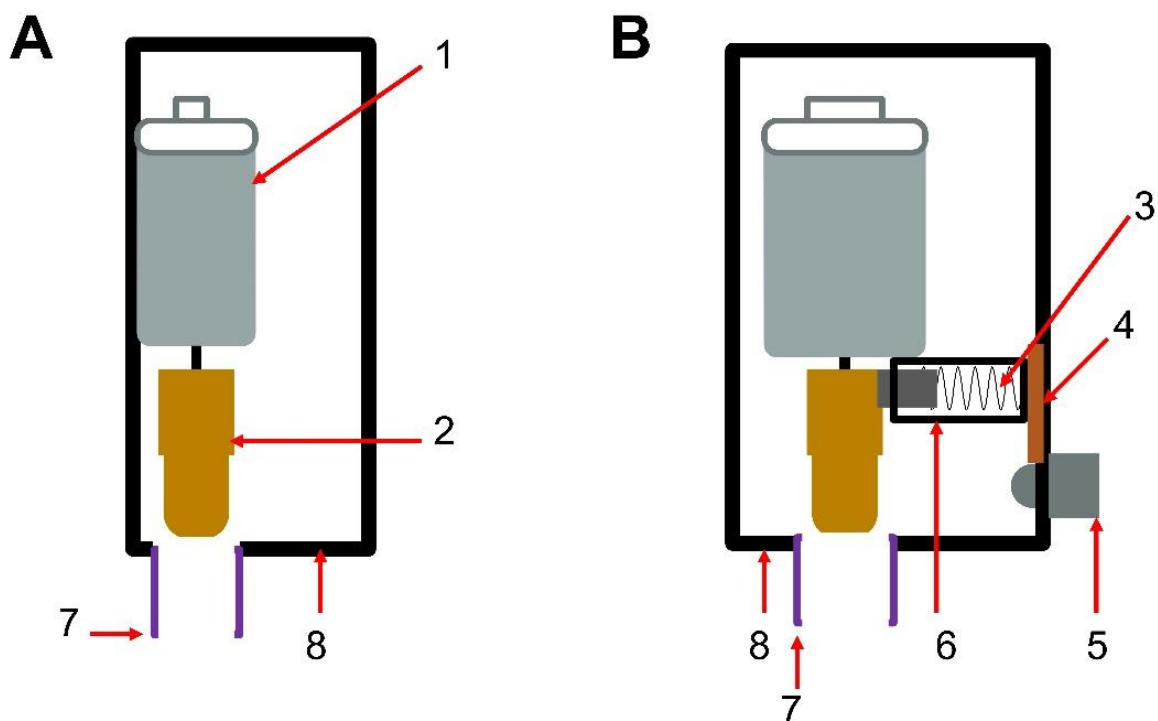


Figura 30. Esquema del aditamento. A) Vista lateral B) Vista superior. 1. Motor 2. Mini portabrocas 3. Escobilla de carbón 4. Lámina de cobre 5. Conexión banana hembra 6. Tubo de pluma cortado 7. Guía del electrodo 8. Caja de plástico.

El aditamento para la técnica de voltamperometría de disco giratorio, figura 30, se observa que es construido a partir de un motor de 5 V, que puede ser extraído de juguetes y un mandril de taladro para manualidades. El contacto eléctrico entre el electrodo y el potencióstato, se realiza con un sistema sencillo tipo escobilla. En los motores de corriente directa, la velocidad de rotación es proporcional al potencial aplicado. La velocidad de rotación es controlada a través de una señal PWM con Arduino.

La figura 30, muestra el esquema para construir el aditamento para voltamperometria de disco giratorio de bajo costo, se omiten las conexiones eléctricas. Dependiendo del espacio dentro de la caja, el circuito se puede colocar dentro o fuera, y esto no es relevante para el funcionamiento.

Se perforan dos orificios en la caja, para el conector hembra (Figura 30 B) y frente al mini portabrocas (Figura 30 A) para permitir la conexión del electrodo. El motor se une cuidadosamente a la caja con pegamento epoxi, es importante asegurarse de que el motor esté perfectamente vertical. Se ajusta la longitud del resorte del cepillo de carbón, debe hacer contacto con el mini mandril pero el motor debe girar libremente. Se corta un tubo de plástico para bolígrafo, su longitud es 2 mm menos que la escobilla de carbón. El conector tipo banana y la escobilla de carbón están soldados a la lámina de cobre en sus posiciones, como se muestra en la figura 27. Finalmente, el tubo de plástico de la pluma se une en posición con pegamento epoxi. Esta pieza actúa como una chaqueta, mantiene el cepillo de carbón en posición. El tubo de aluminio también se une a la caja con pegamento, se usa para mantener el electrodo en posición.

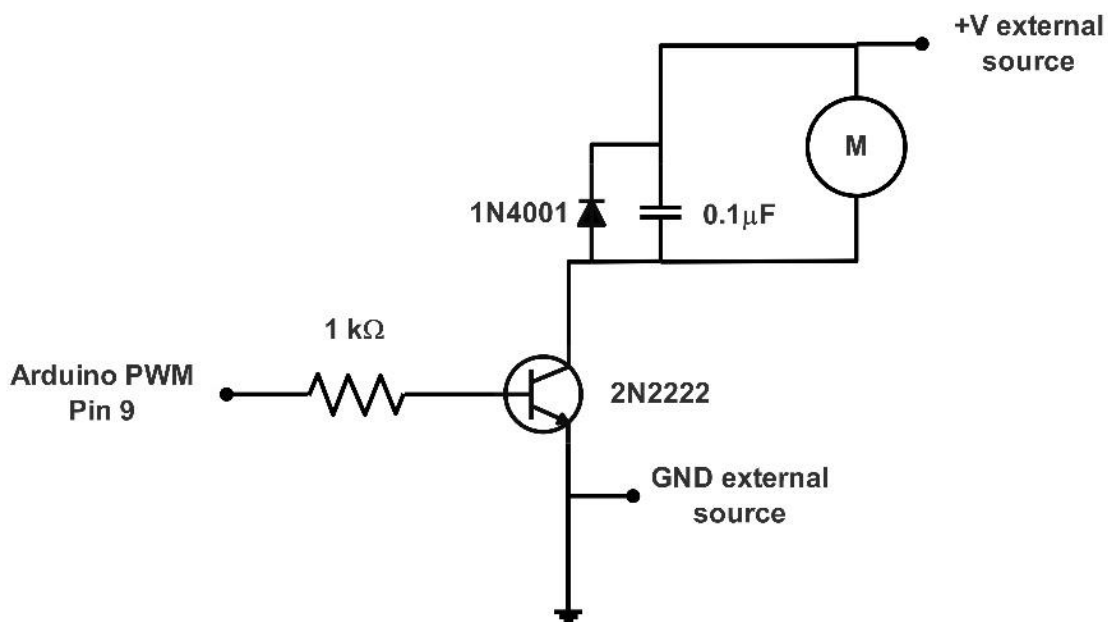


Figura 31. Controlador del aditamento.

La figura 31, muestra el circuito para controlar la velocidad del motor con Arduino a través de la señal PWM. La fuente externa de voltaje depende del motor usado. El motor estándar de tipo 130 DC es un modelo común que se usa ampliamente para algunos juguetes, como los autos baratos de RF, que generalmente funcionan entre 3 y 6 voltios. En este caso, se necesita una fuente de voltaje regulado de 5 voltios.

Cabe resaltar que el método diseñado para construir circuitos que se propone en esta tesis, está pensado únicamente para medir o perturbar sistemas donde la demanda de corriente es baja, del orden de 10^{-2} A. Para controlar un motor, solenoide o demás actuadores físicos, siempre se prefiere utilizar circuitos con transistores o mosfets, dependiendo de la aplicación, se requieren un poco más de conocimientos en Electrónica.

Como advertencia se debe considerar que los circuitos que permiten controlar corriente superior a 10^{-2} amperes, son potencialmente peligrosos para novatos pues conllevan riesgos de electrocución.

Los circuitos para controlar estos actuadores físicos son usualmente adaptables a sistemas con microcontroladores de tal forma que nos permita utilizar Arduino para comandarlos. Desde luego, ya existen muchos circuitos descritos de esta naturaleza. Margolis (2011) en su libro *Arduino Cookbook*, aborda de forma general la programación y el uso de algunos circuitos muy generales que permiten controlar ciertos actuadores.

Finalmente, al momento de utilizar este dispositivo deben considerarse algunas cuestiones:

a) La velocidad de rotación del electrodo usualmente varía alrededor de 50 rpm. Definitivamente no es la mejor incertidumbre posible sobre la velocidad angular, pero se debe considerar que el circuito que controla la velocidad es extremadamente rudimentario. La desviación disminuye conforme se incrementa la velocidad, de forma que por arriba de 650 rpm se obtienen condiciones más estables.

b) El motor está sometido a fricción por la escobilla que hace conexión al electrodo. Por lo que probablemente, y esto depende de las características de la escobilla y el resorte, no se puedan obtener velocidades de rotación bajas y estables entre 100 a 650 rpm.

c) Es indispensable que el portabrocas o mandril este bien ajustado y balanceado, de tal forma de reducir las vibraciones en el electrodo al girar.

d) Debido al estrés generado sobre el motor, y las características del circuito controlador del motor, **NO DEBE OPERARSE POR LAPSOS DE TRABAJO MÁS ALLÁ DE 2 HORAS CONTINUAS.** Lo mejor es operarlo en periodos cortos de tiempo.

Anexo III: Experimentos Adicionales

Voltamperometría cíclica del electrodo Sn/Pb utilizado en potenciometría

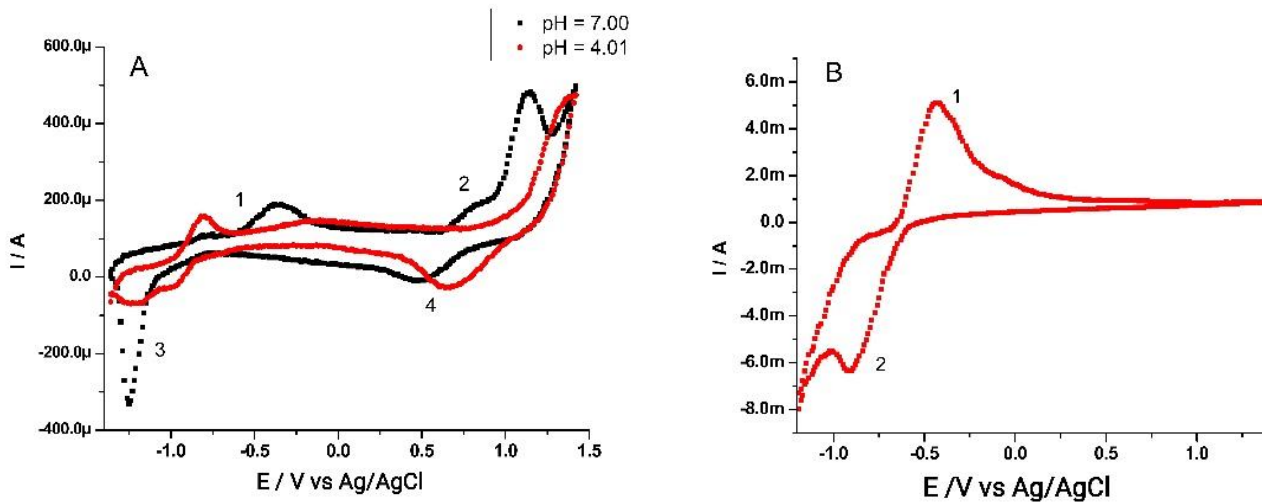


Figura 32. Voltamperometría cíclica obtenida de un electrodo de trabajo de Sn/Pb (50:50) A) en disoluciones buffer de pH 7.00 (fosfatos) y pH 4.01 (ftalatos). B) en disolución de pH 0.5 (ácido sulfúrico). A velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Los voltamperogramas son obtenidos con uno de los equipos construidos.

Se distinguen en la figura 32 A, cuatro zonas en el voltamperograma, a pH 4 y 7, se ha reportado para electrodos puros de plomo y estaño, que la zona 1, está asociada con la oxidación de M^0 a M^{+II} para formar los respectivos óxidos, a potenciales más negativos (alrededor de -0.8 V) y de M^{+II} a M^{+IV} (alrededor de -0.4 V). La zona 2 es debida a la reacción de evolución de oxígeno. La zona 3 es la reducción de M^{+II} a M^0 . La zona 4 debida a reacciones de reducción de especies M^{+IV} , en forma de óxidos. En la figura 32 B se distinguen dos zonas en el voltamperograma a pH 0.5. La zona 1 de oxidación de los metales de M^0 a M^{+2} , y la zona 2 es la reducción correspondiente. En este caso el medio es suficientemente ácido para que no se observe formación de óxidos.

Anexo IV: Calibración de los equipos

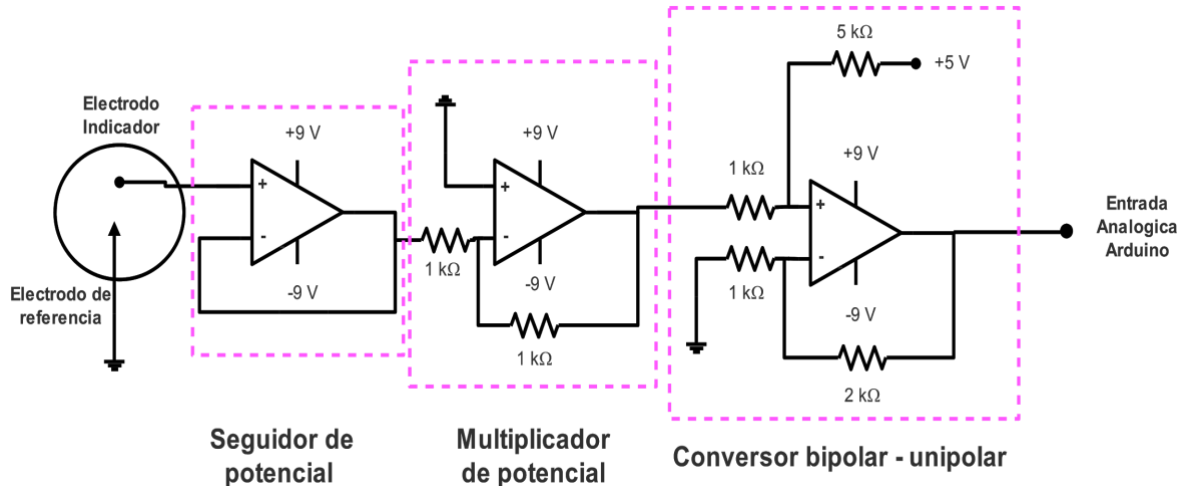


Figure 33. Esquema del circuito del potenciómetro con un rango de medición de ± 1 V.

Si sigue el método de diseño de equipos de medición explicado en el texto principal, debe obtener un esquema como se muestra en la figura 33. Puede identificar claramente cada BCC. Para usar correctamente el potenciómetro debe calibrar haciendo uso de una batería o una fuente de alimentación y un multímetro.

En la figura 34, muestra cómo conectar la batería y el multímetro para la calibración. Primero cargue el sketch *Calibration Potentiometer* en Arduino (ver anexo V). Abra el *monitor serial* en Arduino IDE. Ahí verá valores dependiendo de la resolución digital, para 10 bits, 0 a 1023. Cuando se conecta correctamente la batería, figura 34 A, se obtiene el máximo valor de diferencia de potencial que se puede medir con el equipo (V_{outmax}) y su respectivo valor de lectura analógica (V_{inmax}), los valores de lectura analógica se mostraran en el *monitor serial* de Arduino IDE. Cuando la batería se conecta al revés, figura 34 B, el valor mínimo (V_{outmin}) se puede leer en el multímetro así como en el *monitor serial* se muestra el correspondiente valor de lectura analógica (V_{inmin}). El valor de diferencia de potencial de la batería debe estar por debajo del rango de medición para evitar la saturación del equipo.

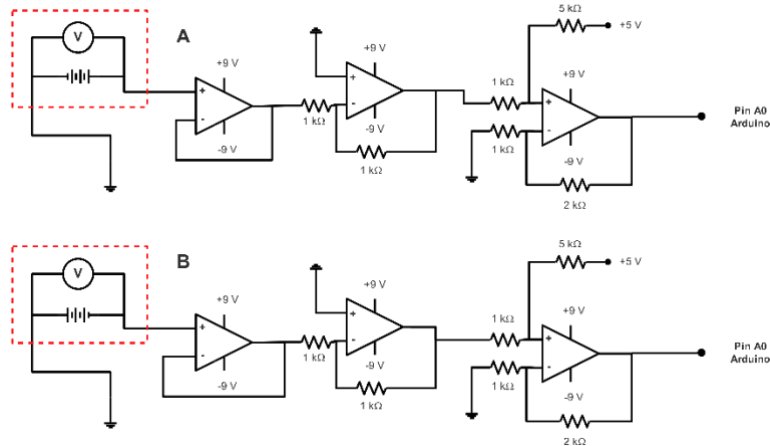


Figure 34. Esquema del potenciómetro durante el proceso de calibración.

Para calibrar apropiadamente el potenciómetro debes de escribir V_{outmax} , V_{inmax} , V_{outmin} , V_{inmin} obtenidos durante el paso de calibración en *Potentiometer Sketch* (ver anexo V) en Arduino IDE. El siguiente paso es subir el sketch a Arduino IDE. Este código usa la *función map* de Arduino para convertir valores de lecturas analógicas en valores de diferencia de potencial. Si cambias la resolución debes realizar una nueva calibración.

Si sigue el método de diseño de equipos de medición explicado en el texto principal se debe obtener un esquema como el que se muestra en la Figura 35. Se puede identificar claramente cada bloque. Para tener mediciones apropiadas se calibra el potenciómetro usando una resistencia y un multímetro.

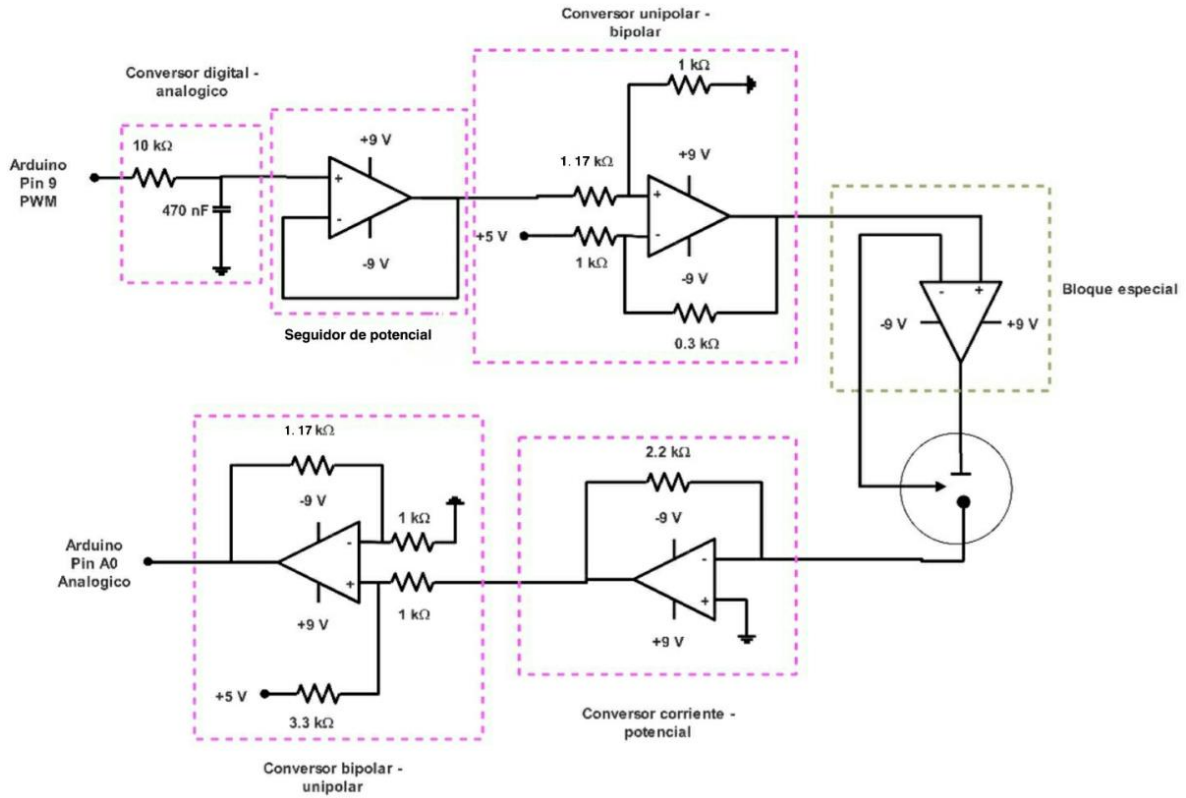


Figure 35. Esquema del circuito del potenciostato con un rango de potenciales de $\pm 1.5\text{ V}$ y un rango de medición de corriente de $\pm 0.68\text{ mA}$.

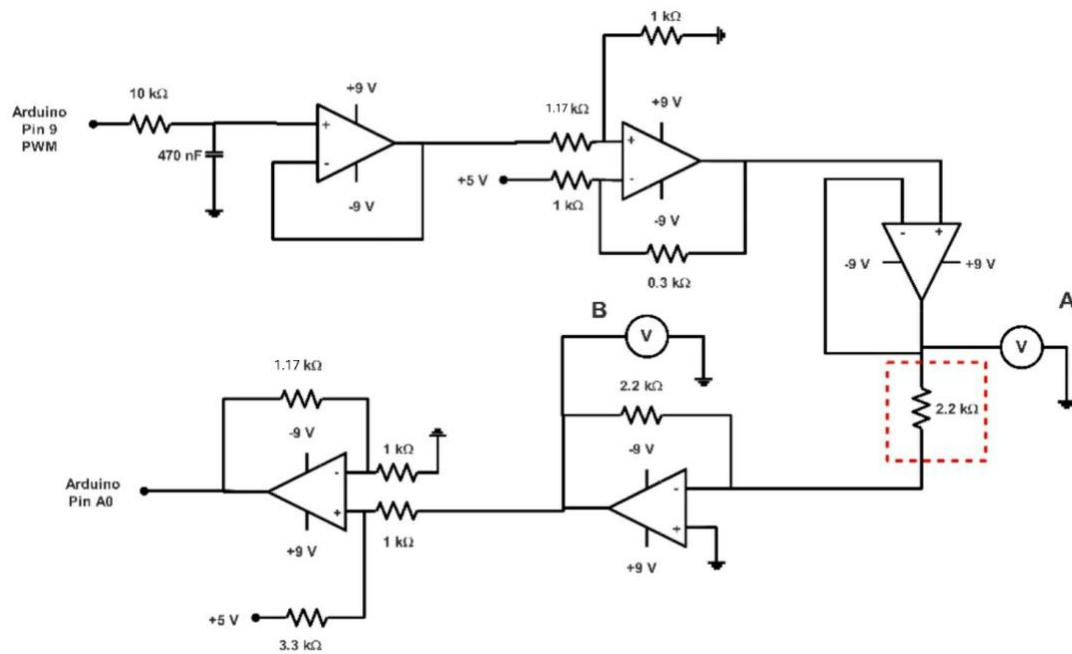


Figure 36. Esquema del circuito del potenciostato durante el proceso de calibración.

Se necesita realizar una calibración para diferencia de potencial e intensidad de corriente. El primer paso es calibrar la diferencia de potencial aplicado. Solo se necesita un multímetro. Conectado como se muestra en la figura 36 A, cargue el sketch *CalibrationPotentistat* (ver anexo V) en Arduino IDE. Abra el *monitor serial* y siga las instrucciones mostradas en la pantalla. Verá valores, dependiendo de la resolución digital, para 10 bits, 0 a 1023 para intensidad de corriente y 0 a 255 para potencial. Para la calibración de potencial necesita valores PWM.

Observando la Figura 37, se aprecian los potenciales esperados cuando se escribe 255 (valor de PWM máximo) en el pin 9 en Arduino. La diferencia de potencial medido por el multímetro en la figura 37 es el potencial del contraelectrodo, pero recuerde que se necesita el potencial de electrodo de trabajo, que es solo el negativo del valor medido en el multímetro. Lo mismo sucede cuando usas 0 (cero) en PWM, y este será el otro límite de la diferencia de potencial que se puede aplicar. Todo lo visto en la figura 37, se puede corroborar en una simulación en *Applet Circuit Simulator*.

Figure 37. Esquema del circuito del potenciómetro durante el proceso de calibración. Se resaltan los potenciales que adquiere el circuito en torno a cada bloque, hasta llegar a la resistencia de calibración.

Los valores obtenidos en el proceso de calibración se escriben en *Potentiostat Sketch* (ver anexo V) en Arduino IDE. El siguiente paso es subir el sketch a Arduino. Este código es un poco más difícil de explicar así que se escribieron comentarios dentro del código, paso a paso (Ver anexo V).

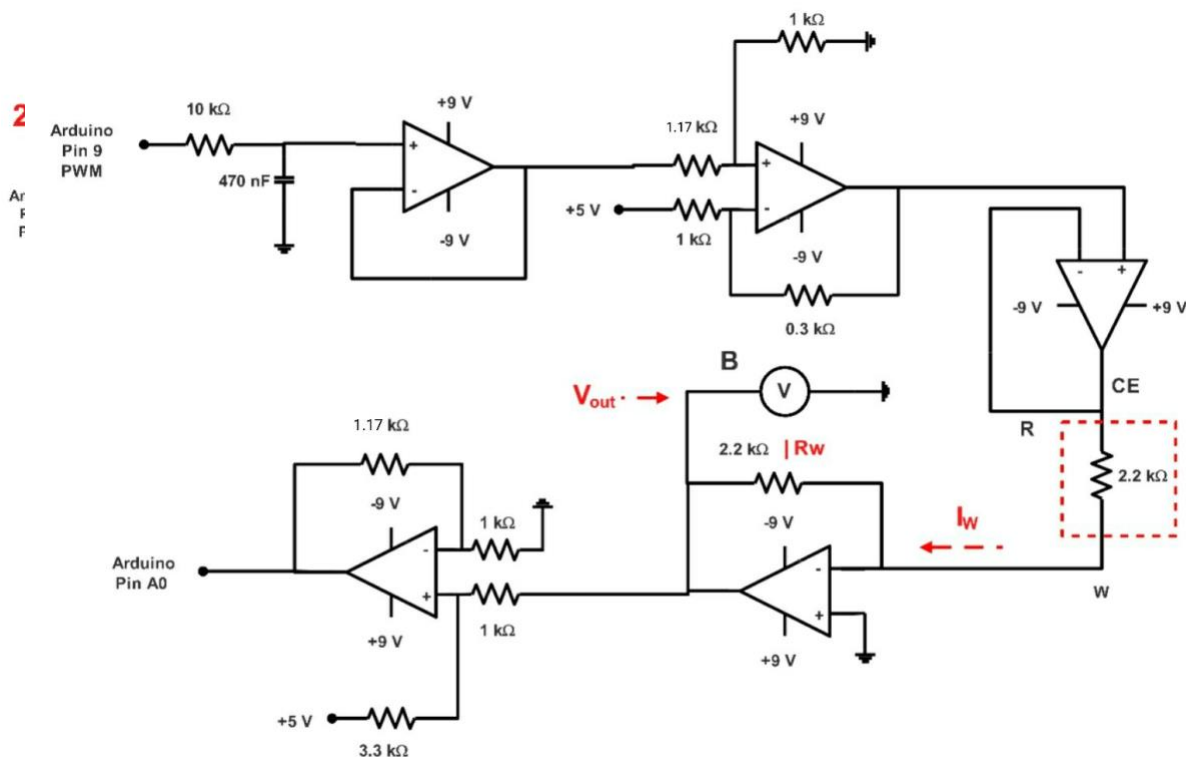


Figure 38. Esquema del circuito del potenciómetro durante el proceso de calibración de la intensidad de corriente.

Finalmente para la calibración de la intensidad de corriente, se conecta el multímetro según se observa en la figura 38 B, carga el sketch *CalibrationPotentiostat* (ver anexo V) en Arduino IDE. Abre el *monitor serial* y sigue las instrucciones. Podrás ver valores según la resolución digital seleccionada, para 10 bits, y para intensidad de

corriente 0 a 1023 y 0 a 255 para diferencia de potencial. Para la calibración de la corriente se las lecturas analógicas (valores de 0 a 1023).

La intensidad de corriente que fluye por electrodo de trabajo se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$I_w = \frac{V_{out}}{R_w} = \frac{V_{out}}{2200 \Omega} \quad (8)$$

Se escriben todos los valores obtenidos en el sketch *Potentiostat* (ver anexo V) en Arduino IDE. Se carga el sketch a Arduino. Si se cambia de resolución se debe hacer una calibración nuevamente.

Anexo V: Códigos de programación para Arduino

PotentiometerCalibration

```
// constants defined for library

#include <eRCaGuy_analogReadXXbit.h>

eRCaGuy_analogReadXXbit adc;

const float MAX_READING_10_bit = 1023.0;
const float MAX_READING_11_bit = 2046.0;
const float MAX_READING_12_bit = 4092.0;
const float MAX_READING_13_bit = 8184.0;
const float MAX_READING_14_bit = 16368.0;
const float MAX_READING_15_bit = 32736.0;
const float MAX_READING_16_bit = 65472.0;
const float MAX_READING_17_bit = 130944.0;
const float MAX_READING_18_bit = 261888.0;
const float MAX_READING_19_bit = 523776.0;
const float MAX_READING_20_bit = 1047552.0;
const float MAX_READING_21_bit = 2095104.0;

const int Pinread = A0;

void setup() {
    Serial.begin(115200);
```



```

    analogReference(1);

    pinMode(Pinread, INPUT);

}

void loop() {

    Serial.println("Press 1 to start calibration");

    Serial.println ("Remember to stop experiment enter 1 in textbox");

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    int Start = Serial.parseInt();

    while (!Serial.available()) {

        int bits_of_precision = 10;

        int num_samples = 1;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

        Serial.println ("analog_reading : "); // Remeber Analog_reading will be
associated value with Vinmax and Vinmin

        Serial.println(analog_reading);

        delay(1000); // it wait 1 second between measure

    }

    int Stop = Serial.parseInt();

```

```

    if (Stop == 1) {
        delay(1000);
        Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");
        delay(500);
        Serial.println(" Enter 5 to return main menu");
        while (!Serial.available()) {
            ;
        }
        int finish = Serial.parseInt();
        delay(2000);
    }
}

```

Potentiometer sketch

```

// constants defined for library
#include <eRCaGuy_analogReadXXbit.h>
eRCaGuy_analogReadXXbit adc;
const float MAX_READING_10_bit = 1023.0;
const float MAX_READING_11_bit = 2046.0;
const float MAX_READING_12_bit = 4092.0;
const float MAX_READING_13_bit = 8184.0;
const float MAX_READING_14_bit = 16368.0;
const float MAX_READING_15_bit = 32736.0;

```

```

const float MAX_READING_16_bit = 65472.0;

const float MAX_READING_17_bit = 130944.0;

const float MAX_READING_18_bit = 261888.0;

const float MAX_READING_19_bit = 523776.0;

const float MAX_READING_20_bit = 1047552.0;

const float MAX_READING_21_bit = 2095104.0;

const int Pinread = A0;

float Vmax = 637.61; //These constants are used to store numerical values resulting
from potential calibration calibration. Signs are included in the respective equations.

float Vmin = 623.85;

int AnalogReadingmax = 4081;

int AnalogReadingmin = 229;

void setup() {

  Serial.begin(115200);

  analogReference(1);

  pinMode(Pinread, INPUT);

}

void loop() {

  Serial.println("Press 1 to start measure");

  Serial.println ("Remember, to stop experiment enter 1");

  while (!Serial.available()) {

```

```

    ;
}

int Start = Serial.parseInt();

while (!Serial.available()) {

    int bits_of_precision = 10;

    int num_samples = 1;

    float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

    float tableP = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Vmax + Vmin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Vmin; //Convert value of analog reading to
potential

    Serial.println(tableP, 3);

    delay(1000); // it wait 1 second between measure

}

int Stop = Serial.parseInt();

if (Stop == 1) {

    delay(1000);

    Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

    delay(500);

    Serial.println(" Enter 5 to return main menu");
}

```

```

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    int finish = Serial.parseInt();

    delay(2000);

}

}

}

PotentiostatCalibration

// constants defined for library

#include <eRCaGuy_analogReadXXbit.h>

eRCaGuy_analogReadXXbit adc;

const float MAX_READING_10_bit = 1023.0;

const float MAX_READING_11_bit = 2046.0;

const float MAX_READING_12_bit = 4092.0;

const float MAX_READING_13_bit = 8184.0;

const float MAX_READING_14_bit = 16368.0;

const float MAX_READING_15_bit = 32736.0;

const float MAX_READING_16_bit = 65472.0;

const float MAX_READING_17_bit = 130944.0;

const float MAX_READING_18_bit = 261888.0;

const float MAX_READING_19_bit = 523776.0;

const float MAX_READING_20_bit = 1047552.0;

const float MAX_READING_21_bit = 2095104.0;

```

```

const int Pinread = A0;

const int PinPWM = 9;

float StartPotential; // These constants are used to store numerical values of
potentials that user enters into serial monitor

float EndPotential;

int Startpot;

int Endpot;

long Intervals; //Time delay to obtain expected scan rate

int Scanrate; // scan rate

float Standtime; // waiting time before start experiment

void setup() {

    TCCR1B = TCCR1B & B11111000 | B00000001;

    Serial.begin(115200);

    analogReference(1);

    pinMode(PinPWM, OUTPUT);

    pinMode(Pinread, INPUT);

}

void loop() {

```

```

for (;;) {

    Serial.println("Calibration ");

    Serial.println("Press 1 to start ");

    Serial.println("Don't forget make properly connections for calibration");

    delay(5000);

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    switch (Serial.read()) {

        case '1':

            Calibration();

            break;

        default: continue;

    }

}

}

Calibration

void Calibration() {

```

```

    Serial.println("First, potentiostat writes 255/0 on digital pin 9 for 5 seconds
each time");

    Serial.println("In monitor serial you'll see two values, PWM corresponding to
potential and analog reading corresponding to current");

    int bits_of_precision = 10;

    int num_samples = 1;

    float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

    analogWrite(PinPWM, 255); // apply current potential to pin 9

    Serial.println("For potential calibration: Watch potential in your multimeter
(Vmin), this is the lower limit potential");

    Serial.println("PWM : ");

    Serial.print(255);

    delay(5000);

    Serial.println("For current calibration: Watch potential in your multimeter, with
this you must obtained the lower limit current (Imin)");

    Serial.println("AnalogReadingmin :");

    Serial.println(analog_reading);

    delay(1000);

    analogWrite(PinPWM, 0); // apply current potential to pin 9

    Serial.println("For potential calibration: Watch potential in your
multimeter(Vmax), this is the higher limit potential");

```



```

Serial.println("PWM : ");

Serial.print(0);

delay(5000);

Serial.println("For current calibration: Watch potential in your multimeter, with
this you must obtained the higher limit current (Imax)");

Serial.println("AnalogReadingmax :");

Serial.print(analog_reading);

delay(1000);

}

```

Potentiostat sketch

```

// constants defined for library

#include <eRCaGuy_analogReadXXbit.h>

eRCaGuy_analogReadXXbit adc;

const float MAX_READING_10_bit = 1023.0;

const float MAX_READING_11_bit = 2046.0;

const float MAX_READING_12_bit = 4092.0;

const float MAX_READING_13_bit = 8184.0;

const float MAX_READING_14_bit = 16368.0;

const float MAX_READING_15_bit = 32736.0;

const float MAX_READING_16_bit = 65472.0;

const float MAX_READING_17_bit = 130944.0;

const float MAX_READING_18_bit = 261888.0;

const float MAX_READING_19_bit = 523776.0;

const float MAX_READING_20_bit = 1047552.0;

```

```

const float MAX_READING_21_bit = 2095104.0;

const int motorPin = 3; // Its used at Linear sweep voltammetry to controlled
rotational speed

const int Pinread = A0;

const int PinPWM = 9;

int Time;          // Its used at Chronoamperometry to defined sampled time
int PWM;          // Saved final value of applied potential in PWM values

float StartPotential; // These constants are used to store numerical values of
potentials that user enters into serial monitor

float EndPotential;

int Startpot;

int Endpot;

long Intervals; //Time delay to obtain expected scan rate

int Scanrate;    // scan rate

float Standtime; // waiting time before start experiment

float Vmax = 1.616; //These constants are used to store numerical values resulting
from Potential calibration. Signs are included in the respective equations.

float Vmin = 1.358;

float Imax = 637.61; //These constants are used to store numerical values resulting
from current calibration calibration. Signs are included in the respective equations.

float Imin = 623.85;

```

```

int AnalogReadingmax = 4081;

int AnalogReadingmin = 229;

void setup() {

    TCCR1B = TCCR1B & B11111000 | B00000001;

    Serial.begin(115200);

    analogReference(1);

    pinMode(PinPWM, OUTPUT);

    pinMode(Pinread, INPUT);

}

void loop() {

    for (;;) {

        Serial.println("Select technique: ");

        Serial.println("1 - CYCLIC VOLTAMMETRY ");

        Serial.println("2 - LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY ");

        Serial.println("3 - CHRONOAMPEROMETRY ");

        while (!Serial.available()) {

            ;

        }

        switch (Serial.read()) {

```

```

    case '1':

        cyclic();

        break;
    case '2':

        lineal();

        break;
    case '3':

        Chronoamp();

        break;
    default: continue;

}

}

}

Chronoamperometry
void Chronoamp() {

    Serial.println("    Chronoamperometry");
}

```

```

delay(200);

Serial.println ("          Enter fixed Potential ");

Serial.println ("          ALLOWED RANGE: -1.36 a +1.41 volts");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

StartPotential = Serial.parseFloat();

Startpot = (StartPotential - Vmax) * (255 - 0) / (-Vmin - Vmax) + 0; //Potential
to PWM values

delay(200);

Serial.print("          Start Potential: ");

Serial.println(StartPotential);

delay(200);

Serial.println ("          Enter sampled time");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

Serial.println ("          Remember, to stop experiment enter 1");

Time = Serial.parseFloat();

delay(200);

Serial.print("          sampled time: ");

```

```

Serial.println(Time);

delay(200);

Serial.println("Experiment starts in 10 seconds");

delay(10000);

analogWrite(PinPWM, Startpot);

Serial.println ("I (uA)");

while (!Serial.available()) {

    int bits_of_precision = 12;

    int num_samples = 16;

    float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

    float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

    Serial.println(tableC, 3);

    delay(Time);

}

int Stop = Serial.parseInt();

if (Stop == 1) {

    delay(1000);

```

```

Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

delay(500);

Serial.println(" Enter 5 to return main menu");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

int finish = Serial.parseInt();

delay(2000);

}

}

Cyclic Voltammetry

void cyclic() {

Serial.println("          Cyclic Voltammetry");

Serial.println("          ENTER SCAN RATE");

Serial.println("          ALLOWED RANGE: 1 - 250 mV/s");

delay(200);

while (!Serial.available()) {

    ;

}

Scanrate = Serial.parseInt();

delay(200);

```

```

Serial.print("          Scan rate: ");

Serial.print(Scanrate);

Serial.println("  mV/s");

delay(200);

Serial.println("");

Serial.println("");

Serial.println("          Enter start potential");

Serial.println("Warning");

Serial.println("          ALLOWED RANGE: -1.36 a +1.41 volts");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

StartPotential = Serial.parseFloat();

Startpot = (StartPotential - Vmax) * (255 - 0) / (-Vmin - Vmax) + 0; //Potential
to PWM values

delay(200);

Serial.print("          Start Potential: ");

Serial.println(StartPotential);

delay(200);

Serial.println("");

Serial.println("");

Serial.println("          Enter end potential");

Serial.println("Warning");

Serial.println("          ALLOWED RANGE: -1.36 a +1.41 volts");

```



```

while (!Serial.available()) {

    ;

}

EndPotential = Serial.parseFloat();

Endpot = (EndPotential - Vmax) * (255 - 0) / (-Vmin - Vmax) + 0; //Potential to
PWM values

delay(200);

Serial.print("          End Potential: ");

Serial.println(EndPotential);

delay(200);

Serial.println("");

Serial.println("");

Serial.println ("          Enter standby time");

Serial.println ("          Max 20 seconds");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

Standtime = Serial.parseInt();

int st = Standtime * 1000;

delay(200);

Serial.print ("          standby time: ");

Serial.println (st);

```

```

Serial.println(" ");

delay(st);

Serial.println (" ");

Serial.println (" ");

Serial.print ("E (V) ");

Serial.print(" ");

Serial.println ("I (uA)");

Serial.println (" ");

if (Startpot > Endpot) {

    Intervals = (1000000L / ((Scanrate) * 128L)); //based in scanrate is
determined time delays to obtained this rate

    for ( PWM = Startpot; PWM >= Endpot; PWM--) {

        int bits_of_precision = 12;

        int num_samples = 16;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

        analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

        float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

        Serial.print(tableP);

```

```

    delay(Intervals);

    Serial.print(" ");

    float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

    Serial.println(tableC, 3);

}

for ( PWM = Endpot ; PWM <= Startpot ; PWM++) {

    int bits_of_precision = 12;

    int num_samples = 16;

    float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

    analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

    float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

    Serial.print(tableP);

    delay(Intervals);

    Serial.print(" ");

    float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

    Serial.println(tableC, 3);

```

```

    }

    delay(1000);

    Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

    delay(500);

    Serial.println(" Enter 5 to return main menu");

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    int finish = Serial.parseInt();

    delay(2000);

} else if (Startpot < Endpot) {

    Intervals = (1000000L / ((Scanrate) * 128L));    //based in scanrate is
determined time intervals to obtained this rate

    for ( PWM = Startpot ; PWM <= Endpot ; PWM++) {

        int bits_of_precision = 12;

        int num_samples = 16;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

        analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

```

```

        float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

        Serial.print(tableP);

        delay(Intervals);

        Serial.print(" ");

        float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

        Serial.println(tableC, 3);

    }

    for ( PWM = Endpot; PWM >= Startpot; PWM--) {

        int bits_of_precision = 12;

        int num_samples = 16;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

        analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

        float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

        Serial.print(tableP);

        delay(Intervals);

        Serial.print(" ");

```

```

float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

```

```

    Serial.println(tableC, 3);

}

delay(1000);

Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

delay(500);

Serial.println(" Enter 5 to return main menu");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

int finish = Serial.parseInt();

delay(2000);

} else {

    ;

}

```

Linear Sweep Voltammetry

```

void lineal() {

    Serial.println("          Lineal Sweep Voltammetry");

    Serial.println("          Disc rotating voltammetry?");
}

```

```

Serial.println("      YES: Enter value (ALLOWED RANGE: 0 - 255) NO: Enter 0
(zero)");

delay(200);

while (!Serial.available()) {}

Serial.println("      Electrode will start rotating in 5 seconds");

int speedmotor = Serial.parseInt();

delay(5000);

analogWrite(motorPin, speedmotor);

Serial.println(speedmotor);

delay(200);

Serial.println("      ENTER SCAN RATE");

Serial.println("      ALLOWED RANGE: 1 - 250 mV/s");

delay(200);

while (!Serial.available()) {

    ;

}

Scanrate = Serial.parseInt();

delay(200);

Serial.print("      Scan rate: ");

Serial.print(Scanrate);

Serial.println(" mV/s");

delay(200);

Serial.println("");

Serial.println("");

```

```

Serial.println ("          Enter start potential");

Serial.println ("Warning");

Serial.println ("          ALLOWED RANGE: -1.36 a +1.41 volts");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

StartPotential = Serial.parseFloat();

Startpot = (StartPotential - Vmax) * (255 - 0) / (-Vmin - Vmax) + 0; //Potential
to PWM values

delay(200);

Serial.print("          Start Potential: ");

Serial.println(StartPotential);

delay(200);

Serial.println("");

Serial.println("");

Serial.println ("          Enter end potential");

Serial.println ("Warning");

Serial.println ("          ALLOWED RANGE: -1.36 a +1.41 volts");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

EndPotential = Serial.parseFloat();

```



```

    Endpot = (EndPotential - Vmax) * (255 - 0) / (-Vmin - Vmax) + 0; //Potential to
PWM values

    delay(200);

    Serial.print("          End Potential: ");

    Serial.println(EndPotential);

    delay(200);

    Serial.println("");

    Serial.println("");

    Serial.println ("          Enter standby time");

    Serial.println ("          Max 20 seconds");

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    Standtime = Serial.parseInt();

    int st = Standtime * 1000;

    delay(200);

    Serial.print ("          standby time: ");

    Serial.println (st);

    Serial.println(" ");

    delay(st);

    Serial.println (" ");

    Serial.println (" ");

    Serial.print ("E (V) ");

```

```

Serial.print(" ");

Serial.println ("I (uA)");

Serial.println (" ");

if (Startpot > Endpot) {

    Intervals = (1000000L / ((Scanrate) * 128L));    //based in scanrate is
determined time delays to obtained this rate

    for ( PWM = Startpot; PWM >= Endpot; PWM--) {

        int bits_of_precision = 12;

        int num_samples = 16;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

        analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

        float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

        Serial.print(tableP);

        delay(Intervals);

        Serial.print(" ");

        float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

        Serial.println(tableC, 3);

```

```

    }

    delay(1000);

    Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

    delay(500);

    Serial.println(" Enter 5 to return main menu");

    while (!Serial.available()) {

        ;

    }

    int finish = Serial.parseInt();

    delay(2000);

} else if (Startpot < Endpot) {

    Intervals = (1000000L / ((Scanrate) * 128L)); //based in scanrate is
determined time delays to obtained this rate

    for ( PWM = Startpot ; PWM <= Endpot ; PWM++) {

        int bits_of_precision = 12;

        int num_samples = 16;

        float analog_reading = adc.analogReadXXbit(Pinread, bits_of_precision,
num_samples);

```

```

    analogWrite(PinPWM, PWM); // apply current potential to pin 9

    float tableP = (PWM - 0) * (-Vmin - Vmax) / (255 - 0) + Vmax; //Convert
current value of PWM to Potential

    Serial.print(tableP);

    delay(Intervals);

    Serial.print(" ");

    float tableC = (analog_reading - AnalogReadingmin) * (Imax + Imin) /
(AnalogReadingmax - AnalogReadingmin) - Imin; //Convert value of analog reading to
Current

    Serial.println(tableC, 3);

}

delay(1000);

Serial.println("Please, copy data and after press CLEAR OUTPUT in serial
monitor");

delay(500);

Serial.println("Enter 5 to return main menu");

while (!Serial.available()) {

    ;

}

delay(2000);

int finish = Serial.parseInt();

} else {

```

```
    ;  
  }  
}  
}
```