

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA



**CONSTRUCCIÓN DE UNA LENGUA Y NARIZ
ELECTRÓNICA PARA IDENTIFICAR LA ADULTERACIÓN
DEL PISCO**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO**

**PRESENTADO POR:
JOAN MANUEL CALZADO CANTEÑO**

**LIMA, PERÚ
2012**

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por presentarme a las personas indicadas en el momento indicado. Así pues, como mis padres me apoyaron en mi formación académica también recibí la ayuda de mis hermanos, encontré en ellos el apoyo moral y académico, mi hermano Jesús, egresado de la carrera de Ingeniería de Sistemas, aconsejándome en temas de programación y mi hermano Carlos, estudiante de la carrera de Ingeniería Mecatrónica, apoyándome en la parte electrónica, integrando así un equipo multidisciplinario para el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco a Dios por darme a mi mujer e hija en un momento complicado de mi vida, porque sin su amor e inspiración no hubiese podido culminar mi carrera y menos estar en las condiciones de defender mi tesis de Ingeniero Físico.

El Dr. José Solís, director de esta tesis, también ha sido importante en el desarrollo y culminación de mi trabajo no sólo por sus conocimientos sobre sensores de gas y análisis por voltametría, sino, también por su paciencia en cuanto a resultados, estoy convencido de no haberle fallado y de haberle cumplido con los plazos requeridos. Lejos de ser una relación director-alumno he encontrado en sus consejos y comprensión a un buen amigo.

El Lic. Germán Comina me dio la oportunidad de desarrollar este proyecto de tesis, le agradezco la confianza puesta en mi persona y su permanente ayuda, brindándome facilidades y herramientas durante todo éste tiempo. A demás participando de otros proyectos he encontrado una línea de carrera en Él.

RESUMEN

Se ha diseñado y construido un equipo electrónico constituido principalmente de dos sistemas de sensores. El primero, denominado Potenciostato, realizará el proceso de voltametría cíclica a la muestra líquida del pisco. El segundo sistema ha sido diseñado especialmente para el análisis de los gases provenientes del pisco. También se ha implementado algoritmos en LABVIEW y MATLAB en una PC para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del equipo construido.

En el control del equipo se ha utilizado el protocolo de comunicación RS-232 con una PC a través de sus puertos seriales, para hacer posible esta comunicación y automatizar los procesos del prototipo ha sido necesario incluir en el diseño un circuito integrado denominado microcontrolador PIC18F4523 que a diferencia de los que comúnmente se utilizan posee un convertidor A/D de 12 bits, optimizando así, los datos en cada prueba realizada.

El sistema integrado por la PC y el equipo electrónico desarrollado se denomina Nariz y Lengua Electrónica, por cuanto, a partir de un Análisis de Componentes Principales de las caracterizaciones obtenidas del censado de bebidas alcohólicas ha podido seleccionar y separar variedades de piscos de un destilado de uva, el cual es usado en la adulteración de piscos.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	6
2.1	IMPLEMENTAR UN SISTEMA INTEGRADO DE SENSORES, UTILIZANDO HERRAMIENTAS DE LA INSTRUMENTACIÓN CIENTÍFICA Y ELECTRÓNICA DIGITAL, PARA REALIZAR LA CARACTERIZACIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS.	6
2.2	UTILIZAR EL SISTEMA INTEGRADO DE SENSORES, DENOMINADO LENGUA Y NARIZ ELECTRÓNICA, EN LA DETECCIÓN DE LA ADULTERACIÓN DEL PISCO CON EL DESTILADO DE UVA.	6
3	FUNDAMENTO TEÓRICO	7
3.1	INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DEL POTENCIAL DE CELDAS	7
3.1.1	<i>ERROR DE CARGA EN MEDIDAS DE POTENCIALES</i>	7
3.1.2	<i>MEDIDAS DE VOLTAJE CON AMPLIFICADOR OPERACIONAL</i>	10
3.2	VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	11
3.2.1	<i>INSTRUMENTOS VOLTAMÉTRICOS BASADOS EN AMPLIFICADORES OPERACIONALES</i>	15
3.2.2	<i>ELECTRODOS VOLTAMÉTRICOS</i>	18
3.3	SENSORES DE GAS FIGARO TGS	20
3.4	EL MICROCONTROLADOR 18F4523	23
3.4.1	<i>El convertidor A/D</i>	26
3.4.2	<i>Modo de comunicación SPI</i>	28
3.4.3	<i>Comunicación serie con el ESUART</i>	31
3.5	PROGRAMACIÓN DEL MICROCONTROLADOR	33
3.5.1	<i>MikroC</i>	36
3.5.2	<i>WINPIC800</i>	38
4	CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA	40
4.1	LENGUA ELECTRÓNICA	40
4.1.1	<i>Hardware</i>	40
4.1.2	<i>Software</i>	51
4.2	NARIZ ELECTRÓNICA	56
4.2.1	<i>Hardware</i>	56

4.2.2	Software	62
4.3	IMPLEMENTACIÓN SOBRE EL CHASIS	66
4.4	PROGRAMA DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES	69
5	RESULTADOS	73
6	DISCUSIÓN	79
7	CONCLUSIONES	80
7.1	SE HA DESARROLLADO UN SISTEMA INTEGRADO DE SENSORES CAPAZ DE CARACTERIZAR A PARTIR DE LAS FASES LÍQUIDA Y GASEOSA MUESTRAS DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS COMO EL DESTILADO DE UVA Y PISCOS DE DIFERENTE VARIEDAD.	80
7.2	ESTE SISTEMA INTEGRADO, DENOMINADO LENGUA Y NARIZ ELECTRÓNICA, ES CAPAZ DE DISTINGUIR EL DESTILADO DE UVA, UTILIZADO FRECUENTEMENTE EN LA ADULTERACIÓN DEL PISCO, DE TRES VARIEDADES DE PISCOS EN TRES DISTINTAS MARCAS SIMULANDO LAS DISTINCIONES QUE REALIZA UN CATADOR HUMANO.	80
8	REFERENCIAS	81
9	ANEXOS	87
9.1	PROGRAMACIÓN DEL PIC18F4523 EN MIKROC	87
9.2	PROGRAMACIÓN EN LABVIEW	96
9.2.1	<i>Lengua Electrónica</i>	96
9.2.2	<i>Lengua Electrónica</i>	101

1 INTRODUCCIÓN

El olor y/o sabor de los productos finales manufacturados en las industrias alimentarias, de bebidas, farmacéutica y cosmética son de importancia vital para el éxito comercial del producto, por ese motivo, el control de calidad en las fases de desarrollo y producción constituye un factor importante para las industrias. Idealmente el análisis de estas fases debe ser efectuado por paneles de degustación formados por personas expertas, pero en la práctica son reemplazadas por una combinación basada en sensores sensibles y un software sofisticado que operan de una manera análoga a como harían los humanos para percibir los sabores y olores (figura 1-1), tales equipos denominados “lenguas y narices electrónicas” no sólo están proporcionando soluciones al problema de mediciones fiables en las industrias antes mencionadas; sino que, sus aplicaciones se extienden al campo médico y militar.

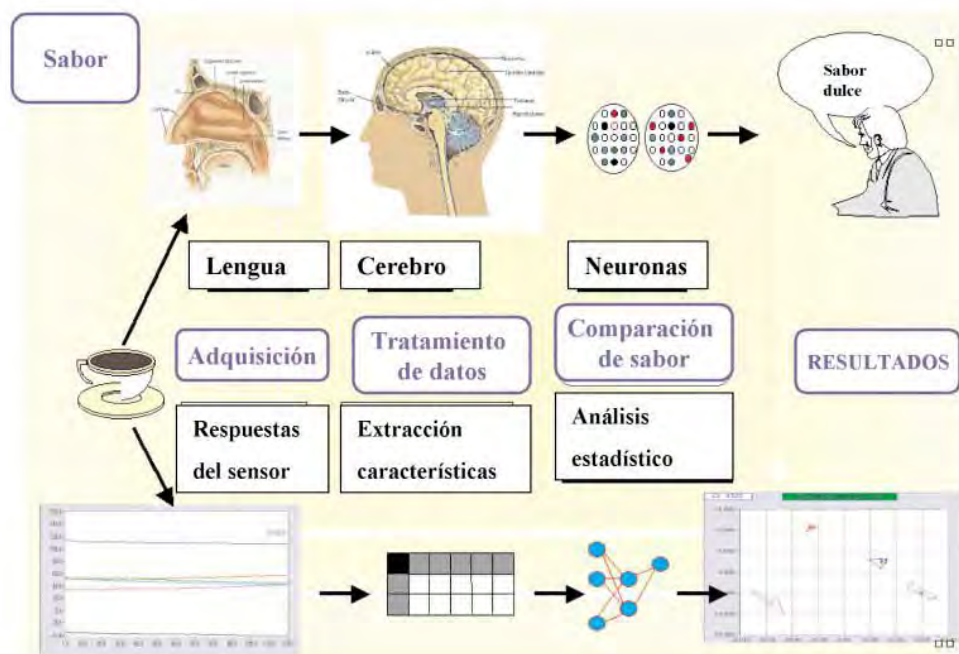


Figura 1-1: Analogía entre la evaluación sensorial humana y la lengua electrónica [1]

Durante los últimos 40 años ha habido un enorme interés en la detección de olores a través de la instrumentación electrónica y en 2003 hubo al menos 17 empresas de fabricación y venta de sensores de gas de diversa tecnología como:

- **MOS:** Sensor de Oxido Metálico
- **CP:** Polímero Conductor
- **FET:** Transistor de Efecto Campo
- **QMB:** Micro-balanzas de Cuarzo
- **SAW:** Ondas Acústicas de Superficie

Aplicando técnicas como la cromatografía de gases y espectrometría de masas, las narices electrónicas se han utilizado en el análisis de calidad de los alimentos en términos de frescura, contaminación, malos olores y de variedades en bebidas, como se muestra en la tabla 1-1:

Bebida/Alimento	Análisis	Nº /tipo (de sensores)
Cafés	Discriminación entre arábica y robusta	6/MOS
Cervezas	Discriminación entre normal y lager	12/CP
Whiskies	Detección de Whiskies japoneses	8 /SAW
Licores	Identificar brandy y whisky	5/CP
Vinos	Variedades y Añejos del mismo vino	4/MOS
Agua	Contaminación del agua potable	4/MOS
Pescados(Trucha)	Frescura	8/CP
Trigos	Grado de calidad	16/CP
Manzanas	Proceso de maduración	16/MOS
Pescado(Bacalao)	Frescura	4/MOS
Carne(Cerdo/Vaca)	Grado de Putrefacción	15/combinación
Queso	Efectos de la maduración	20/CP

Tabla 1-1: Aplicaciones de narices electrónicas en la industria alimenticia [2]

En setiembre de 2007, los consumidores brasileños se sorprendieron con la información en la que productores habían alterado la leche que se venden en los mercados. La adulteración se llevó a cabo con la adición de Peróxido de Carbono H_2O_2 en la leche, que fue vendido como leche pura a algunos usuarios finales y empresas manufactureras. Dado que la leche es muy nutritiva facilita el crecimiento de microbios causando el deterioro de su sabor. Los productores utilizan H_2O_2 de bajo costo para frenar la degradación de la leche. Este problema, relativamente reciente ha llamado la atención de la necesidad de un sistema más eficiente para controlar la calidad de las muestras de leche.

Sin embargo los equipos de nariz electrónica únicamente miden los compuestos químicos volátiles que constituyen el olor de una muestra. La percepción sensorial humana abarca más que solamente el olor y aroma, incluye gusto, color, textura, sensación en el paladar e incluso sonido. El objetivo de una lengua electrónica es complementar a la nariz electrónica realizando mediciones sobre los componentes no volátiles que permanecen en la comida o bebida; cubriendo así, una gran proporción de la percepción sensorial humana (olor y gusto).

Las lenguas electrónicas se componen básicamente de electrodos y potenciómetros de geometría variable (figura 1-2) que inmersos en la sustancia a analizar le son aplicados señales electrónicas para obtener la respectiva caracterización. Se ha desarrollado en paralelo diversas técnicas matemáticas para el análisis estadístico como:

- **PCA:** Análisis por componentes principales
- **DFA:** Análisis de la función discriminante
- **SIMCA:** Analogías de clases por modelos independientes
- **PLS:** Mínimos Cuadrados Parciales

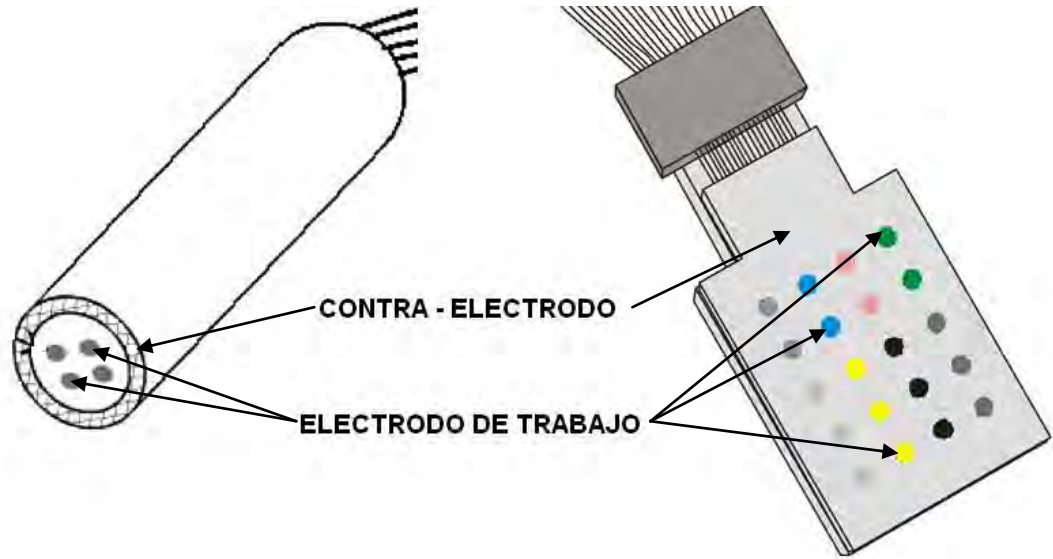


Figura 1-2: Electrodo utilizados en lenguas electrónicas [3,23]

El modelo PLS se usa para el análisis cuantitativo, donde el objetivo es cuantificar una molécula o atributo particular. Un ejemplo es la cuantificación del amargor de la cerveza. Este atributo es conocido más ampliamente como UA (unidad de amargor). Para una aplicación cualitativa, puede usarse el modelo SIMCA para comparar o asegurar una similitud. Entonces; la combinación de sensores juntamente con un análisis de datos nos da una herramienta poderosa para determinar atributos antes que parámetros específicos.

En los últimos años, la calidad del pisco ha adquirido gran importancia porque le da un alto valor añadido al producto. La investigación en el pisco y en sus constituyentes tiene mucho interés, especialmente para los enólogos. Generalmente el estudio de estos compuestos se lleva a cabo utilizando técnicas complejas como pueden ser cromatografía de gases y espectrometría de masas. Se han identificado más de 54 compuestos volátiles en los piscos chilenos [5]

usando cromatografía de gases multidimensional, no se ha encontrado trabajo similar para el caso del pisco peruano. Sin embargo la caracterización organoléptica del pisco, como son color, olor y sabor, dependen esencialmente de los componentes presentes en su fabricación y es realizada por personas conocidas como 'catadores'. La Norma Técnica Peruana 211.001.2006 [4] da los requisitos organolépticos del Pisco. Esta caracterización se realiza por personas especialmente entrenadas que utilizan principalmente sus sentidos del olfato y gusto.

La misión de este instrumento no es analizar cuantitativamente los aromas complejos (determinar en qué cantidades se encuentran los compuestos químicos que los integran y en qué cantidades se encuentran), sino obtener información cualitativa del conjunto. En resumen, obtener, analizar y reconocer huellas olfativas de aromas complejos, valorando en conjunto los componentes de la muestra aromática a analizar o clasificar, imitando de esta forma el funcionamiento del sistema olfativo humano. Estos sistemas olfativos [8-11] y de gusto [12-14] artificiales se han utilizado para la caracterización del vino con muy buenos resultados. Como un degustador usa principalmente los sentidos del olfato y gusto, se ha fusionado ambos sistemas para mejorar la discriminación del sistema principalmente para alimentos [15]. La combinación de estos sistemas también se han usado satisfactoriamente para la caracterización del vino [16-18]. Para el caso del Pisco, se han logrado discriminar tres tipos de pisco con una nariz electrónica [19]. En la presente tesis se desarrolló un sistema integrado de sensores para la caracterización organoléptica del Pisco, que es la combinación de una nariz y lengua electrónica, y que podría lograr una mejor discriminación de los piscos.

2 OBJETIVOS

- 2.1 Implementar un sistema integrado de sensores, utilizando herramientas de la Instrumentación Científica y Electrónica Digital, para realizar la caracterización de bebidas alcohólicas.**

- 2.2 Utilizar el sistema integrado de sensores, denominado Lengua y Nariz electrónica, en la detección de la adulteración del pisco con el destilado de uva.**

3 FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DEL POTENCIAL DE CELDAS

Muchos de los instrumentos que poseen un electrodo de membrana tienen una resistencia eléctrica muy alta (hasta de 10^8 ohmios o más) [21]. La medida exacta de potenciales en circuitos con una resistencia tan alta hace necesario que la resistencia eléctrica del voltímetro sea de varios órdenes de magnitud mayor que la resistencia de la celda que se mide [22]. Si la resistencia eléctrica del voltímetro es muy baja, fluirá corriente desde la celda, lo que disminuirá su potencial de salida y generará un error de carga negativo. Cuando el voltímetro y la celda tienen la misma resistencia, se produce un error relativo de -50%. Si la proporción es de 10, el error es de alrededor de -9%, y si es de 1000, el error es menor de 0.1%.

3.1.1 ERROR DE CARGA EN MEDIDAS DE POTENCIALES

La magnitud del error de carga en la medida de potenciales depende de la proporción de la resistencia interna del voltímetro sobre la del circuito que se estudia. Siguiendo la figura 2-1, el error de carga relativo porcentual E_r , relacionado con el potencial medido V_M , viene dado por:

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

Donde V_x es el voltaje verdadero de la fuente de alimentación. La caída de voltaje en la resistencia del voltímetro viene dada por:

$$V_M = V_S \frac{R_M}{R_M + R_S}$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación anterior, y reordenando se llega a

$$E_r = \frac{-R_S}{R_M + R_S} \times 100\%$$

En esta ecuación se observa que el error de carga relativo disminuye conforme aumenta la resistencia del voltímetro R_M en relación con la de la fuente R_S .

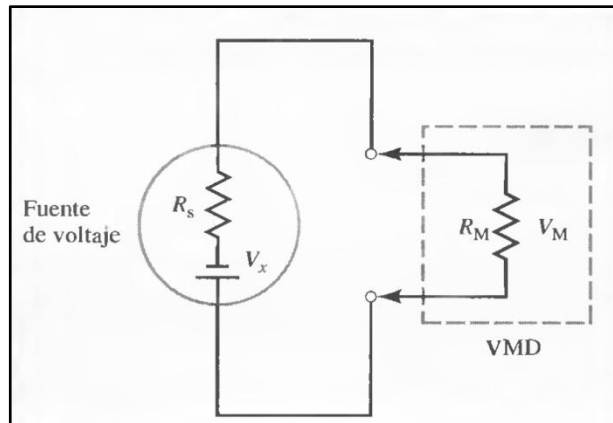


Figura 3-1: Medida de la salida V_X de una fuente de potenciales con un voltímetro digital[21]

Hoy en día, se encuentran disponibles comercialmente voltímetros digitales de alta resistencia y lectura directa, cuya resistencia es mayor de 10^{11} ohmios. Habitualmente a estos voltímetros se los denomina medidores de pH, si bien sería más correcto denominarlos medidores iónicos, ya que es frecuente usarlos también para medir las concentraciones de otros iones. La figura 2-2 muestra una fotografía de un medidor de pH típico.



Figura 3-2: Fotografía de un medidor de pH típico.

3.1.2 MEDIDAS DE VOLTAJE CON AMPLIFICADOR OPERACIONAL

Uno de los adelantos más importantes en la instrumentación química durante los treinta últimos años ha sido la aparición de amplificadores de circuito integrado (amplificadores operacionales) compactos y de bajo coste. Estos dispositivos permiten realizar medidas de potenciales en celdas de alta resistencia, como las que contienen un electrodo de vidrio, sin que fluya una corriente apreciable.

Uno de los usos más importantes de los amplificadores operacionales es el aislamiento de las fuentes de voltaje respecto de sus circuitos de medida. En la Figura 2-3 (a) se muestra el seguidor de voltaje básico que posibilita este tipo de medida, pues posee dos características importantes: el voltaje de salida E_{salida} es igual al voltaje de entrada E_{entrada} , mientras que la corriente de entrada I_{entrada} se encuentra entre 10^{-9} y 10^{15} A.

Una aplicación práctica de éste circuito es la medida de potenciales de celdas. Como se muestra en la Figura 2-3 (b), basta conectar la celda a la entrada del amplificador operacional y la salida del amplificador a un voltímetro digital, para medir el voltaje.

Los amplificadores operacionales modernos son dispositivos de medidas de voltaje casi ideales y forman parte de muchos medidores iónicos y medidores de pH para el registro de señales de electrodos indicadores de resistencia alta con un error mínimo. [22]

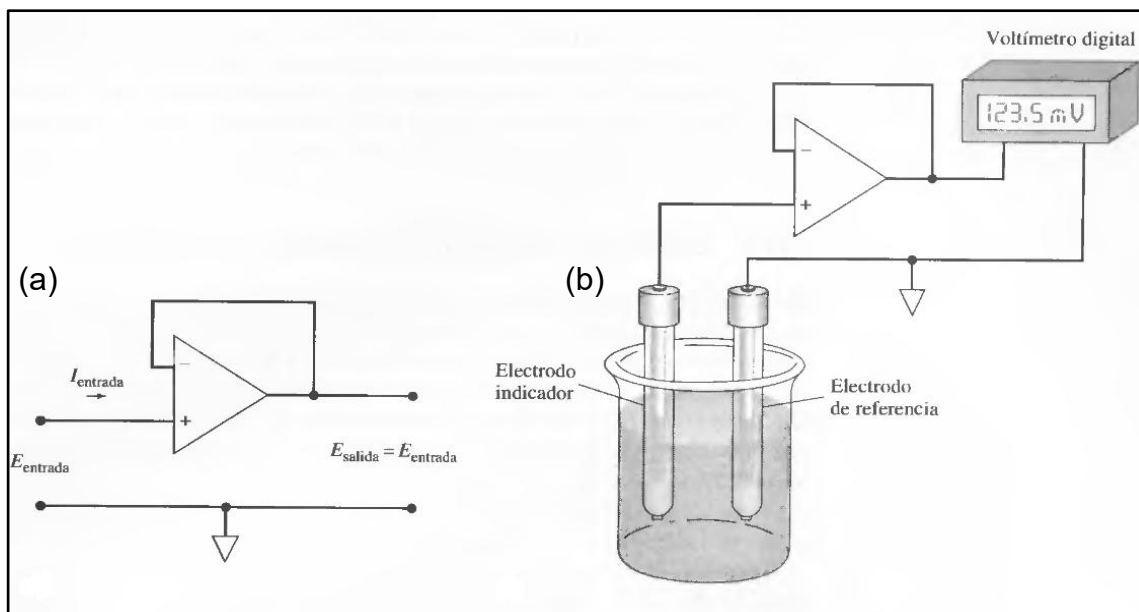


Figura 3-3: (a) Amplificador operacional con seguidor de voltaje. (b) Disposición típica para medidas potenciométricas con un electrodo de membrana [25]

3.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica es una técnica electro-analítica muy usada e importante. Aunque se utiliza poco en análisis cuantitativo, es de considerable aplicación en el estudio de reacciones de oxidación/reducción, detección de productos intermedios de reacción y la observación de reacciones de seguimiento de productos formados en los electrodos. [24] En la voltametría cíclica, el potencial aplicado se barre primero en una dirección y luego en la otra mientras se mide la corriente.

Durante un experimento de voltametría cíclica, la respuesta de corriente de un pequeño electrodo fijo en una disolución no agitada se excita mediante una onda triangular de potencial, como se ilustra en la Figura 2.4. La forma de onda triangular produce el barrido directo e inverso. En el ejemplo de la Figura 2.4, el potencial se varía primero de forma lineal, de +0.8V a -0.15V frente a un electrodo

de calomelanos saturado, punto en el cual se invierte la dirección del barrido y el potencial regresa a su valor original, de +0.8V con una velocidad de barrido de 50mV/s. Los potenciales a los que se realiza la inversión (-0.15V y +0.8V en este caso) se llaman potenciales de cambio. En un experimento dado, estos potenciales se seleccionan de modo que se puedan observar la oxidación o reducción controladas por difusión de una o más especies. Según la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa, como la mostrada en la figura, o positiva. Un barrido en la dirección de potenciales más negativos se llama barrido directo, y en la dirección opuesta, barrido inverso. En general, la duración del ciclo varía de 1ms o menos a 100s o más.

En la Figura 2.5 se muestra la respuesta de corriente al someter una disolución acuosa 6M de $K_3Fe(CN)_6$ en 1M de KNO_3 a la señal de excitación cíclica que se ilustra en la Figura 2.4. El electrodo de trabajo es un electrodo de platino fijo, cuidadosamente pulido, y el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomel.

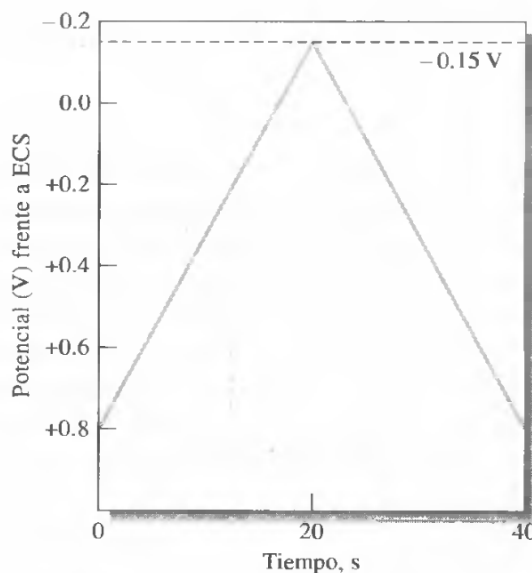
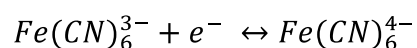


Figura 3-4: Señal de excitación de voltametría cíclica [24]

Al potencial inicial de +0.8V, se observa una pequeña corriente anódica que disminuye de inmediato hasta cero al continuar el barrido. Esta corriente anódica que disminuye de inmediato hasta cero al continuar el barrido, esta corriente negativa inicial se debe a la oxidación del agua para dar oxígeno. (Con potenciales más positivos, la corriente aumenta con rapidez y se vuelve considerable a +0.9V aproximadamente.) No se aprecia corriente a los potenciales de +0.7 a +0.4V ya que en este intervalo de potenciales no hay especies oxidables o reducibles. Cuando el potencial se hace menos positivo que +0.4V, comienza a desarrollarse una corriente catódica (punto B) que es debida a la reducción del ion ferricianuro a ion ferrocianuro. Entonces, la reacción catódica es:



En la región de *B* a *D*, y a medida que la concentración de superficie de $Fe(CN)_6^{3-}$ va siendo cada vez más pequeña, se produce un aumento rápido de la corriente. La corriente en el pico tiene dos componentes. Una corresponde al aumento de corriente inicial necesario para ajustar la concentración superficial del reactivo a su valor de equilibrio, según la ecuación de Nernst. La segunda componente es la corriente normal controlada por difusión.

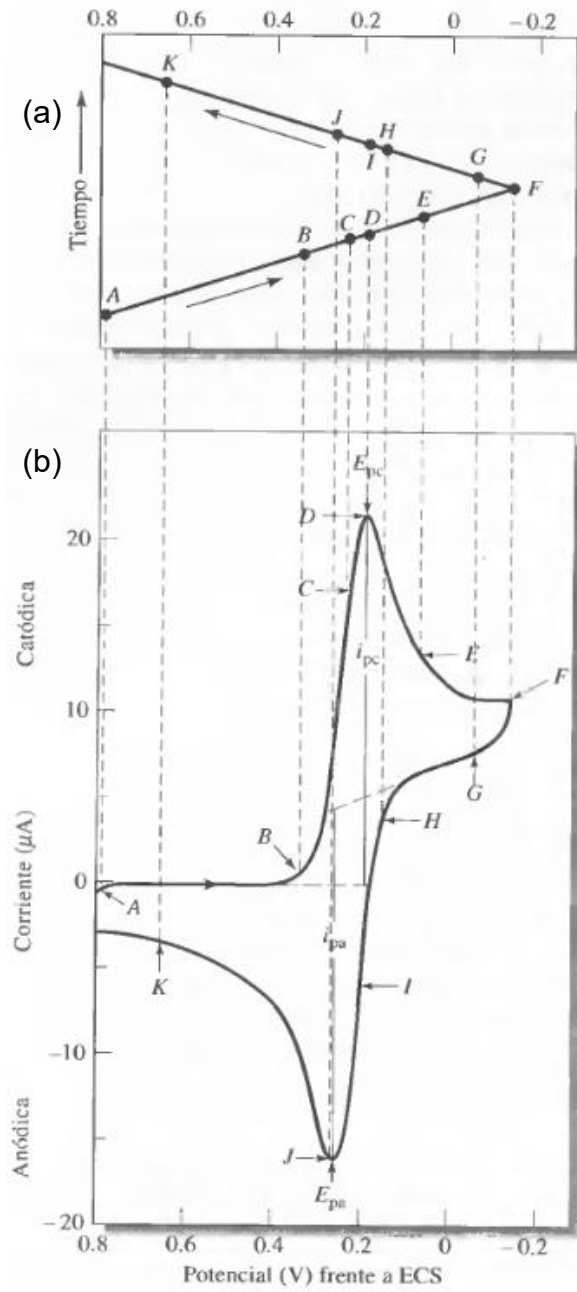


Figura 3-5: (a) Forma de onda de potencial frente a tiempo, y (b) voltograma cíclico para una disolución 6.0mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1M en KNO_3 [24]

Luego, la primera corriente disminuye rápidamente (puntos *D* a *F*), a medida que la capa de difusión se va extendiendo desde la superficie del electrodo. En el punto *F* se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente sigue siendo catódica, pese a que el barrido es hacia potenciales más positivos, ya que los potenciales todavía son lo suficientemente negativos para provocar la reducción de los $Fe(CN)_6^{3-}$. Cuando el potencial cambia en dirección positiva, se interrumpe la reducción de los $Fe(CN)_6^{3-}$ y la corriente baja a cero y se hace entonces anódica. Esta corriente anódica se debe a la reoxidación de los $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulados en la reacción anódica.

Los parámetros importantes en un voltograma cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa} . Las definiciones y medidas de estos parámetros se ilustran en la Figura 2.5 [24].

3.2.1 INSTRUMENTOS VOLTAMÉTRICOS BASADOS EN AMPLIFICADORES OPERACIONALES

En la parte 2.1.2 se describió el uso de amplificadores operacionales para medir el potencial de celdas electroquímicas. Estos amplificadores también pueden usarse para medir corrientes así como en otras tareas de medida y control. [21]

En el circuito de la Figura 2.6, la fuente de voltaje E está conectada a un electrodo de una celda electroquímica, lo que produce la corriente I en la celda. Dada la alta resistencia de entrada del amplificador, prácticamente toda la corriente pasa por la resistencia R a la salida del mismo. El voltaje a la salida del amplificador viene dado por $E_{salida} = -IR$, donde el signo negativo se debe a que el voltaje de salida del amplificador E_{salida} debe ser de signo opuesto a la caída de voltaje a través de la resistencia R , con el fin de que la diferencia de potencial entre las entradas del

amplificador operacional sea cercana a 0V. Al despejar I en esta ecuación, se obtiene:

$$I = \frac{-E_{salida}}{R}$$

En otras palabras, la corriente en la celda electroquímica es proporcional al voltaje de salida del amplificador operacional. El valor de la corriente se puede calcular entonces a partir de los valores medidos de E_{salida} y la resistencia R . El circuito se llama convertidor de corriente-voltaje.

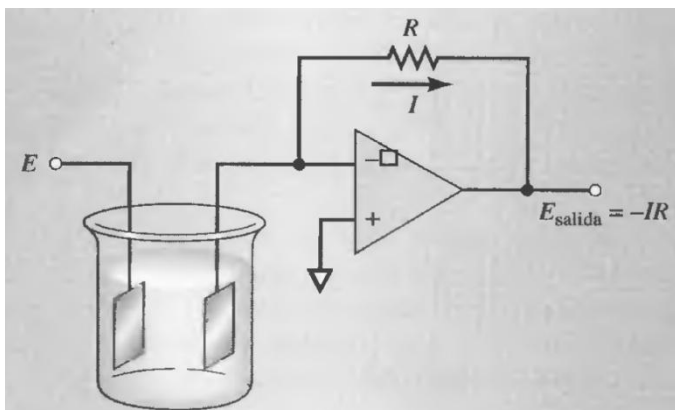


Figura 3-6: Circuito amplificador operacional para medir corrientes voltamétricas [25]

Los amplificadores operacionales pueden usarse para construir un potencióstato automático de tres electrodos, como se ilustra en la figura 2-7. El circuito de la figura 2-6 se conecta a un electrodo de trabajo de la celda (amplificador operacional C) y el circuito de la figura 2-3 se conecta a un electrodo de referencia (amplificador operacional B). El seguidor de voltaje monitoriza el potencial del electrodo de referencia sin extraer corriente de la celda. La salida del amplificador operacional B, que es el potencial del electrodo de referencia, retroalimenta la entrada del amplificador operacional A para completar el circuito. Las funciones de

este último amplificador son: (1) proporcionar la corriente en la celda electroquímica, entre el contra-electrodo y el electrodo de trabajo, y (2) mantener la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo en el valor que proporciona el generador de voltaje de barrido lineal.

En la práctica, el generador de voltaje de barrido lineal barre el potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo, mientras que la corriente en la celda se monitoriza con el amplificador C. El voltaje de salida del amplificador operacional B, que es proporcional a la corriente I , se registra o adquiere mediante un computador para poder analizar y presentar los datos.

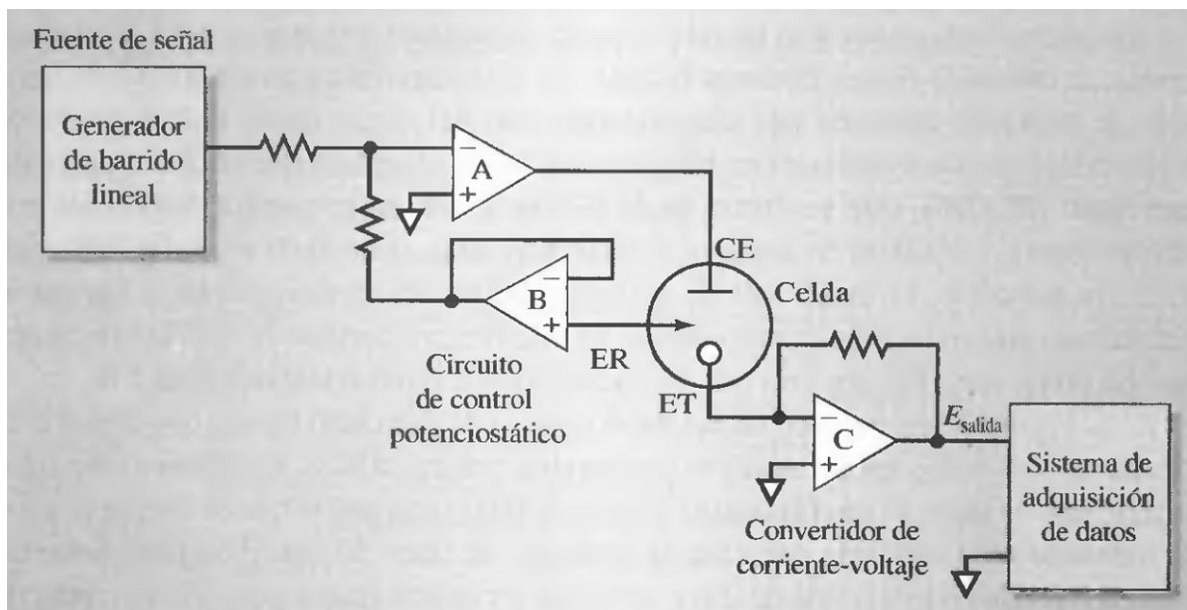


Figura 3-7: Potenciostato de amplificador operacional. La celda consta de un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE) [25]

3.2.2 ELECTRODOS VOLTAMÉTRICOS

Los electrodos que se emplean en voltametría tienen formas diversas además de variedades en los materiales que se utilizan. [24]

Por lo general se utiliza discos planos de un conductor, que se introducen a presión en una varilla de un material no conductor, como el Teflón o Kel-F, que lleva incorporado un contacto de alambre como se muestra en la figura 2-8.

El conductor puede ser un material inerte, como el platino u oro; grafito pirolítico o carbono vitrificado; un semiconductor, como el estaño u óxido de indio, o un metal recubierto con una película de mercurio. El intervalo de potenciales aplicables a estos electrodos en disoluciones acuosas es variable y depende no sólo del material del electrodo, sino también de la composición de la disolución en la que se sumerge. En general, el límite de potenciales positivos se debe a las grandes corrientes que resultan de la oxidación del agua para dar oxígeno molecular. Los límites negativos resultan de la reducción del agua, para dar hidrógeno.

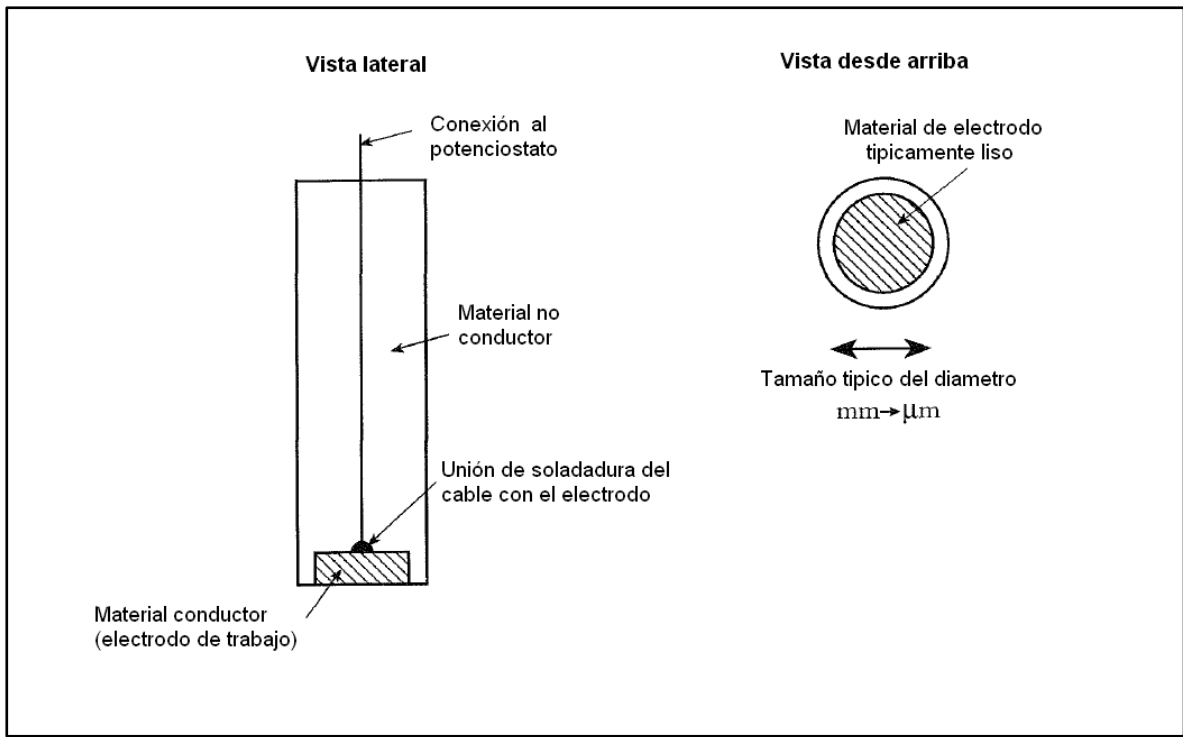


Figura 3-8: Diagrama esquemático de un electrodo de trabajo típicamente empleado en los estudios de voltametría [24].

3.3 SENSORES DE GAS FIGARO TGS

El material de detección en los sensores de gas TGS es un óxido metálico, típicamente de SnO₂. Dentro del sensor, la corriente eléctrica fluye a través de los bordes de grano del SnO₂. [26]

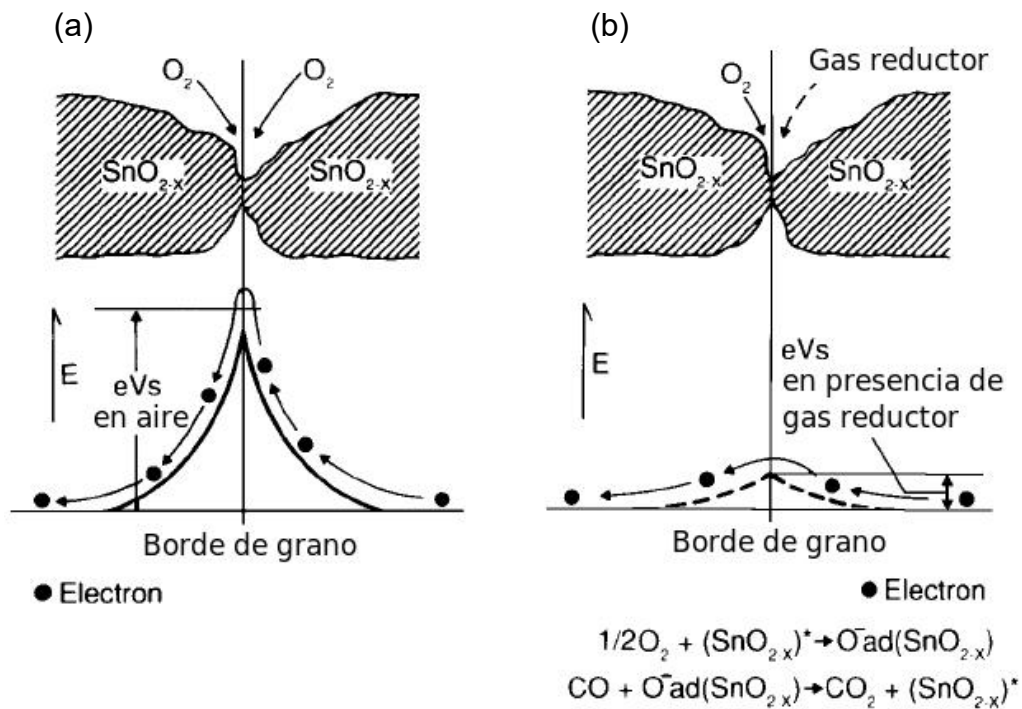


Figura 3-9: (a) Modelo de la barrera de potencial inter-granular en ausencia de gases
(b) Modelo de la barrera de potencial inter-granular en presencia de gases reductores.

Cuando un material como el SnO₂ se calienta a cierta temperatura en el aire, el oxígeno es adsorbido en la superficie del cristal con una carga negativa. Los electrones de los donantes en la superficie del cristal se transfieren al oxígeno adsorbido, produciéndose una capa superficial cargada positivamente. Por lo tanto, como se muestra en la Figura 2.9 (a), el potencial en la superficie actúa

como una barrera de potencial al flujo de electrones. La resistencia eléctrica del sensor está relacionada a esta barrera de potencial.

En presencia de un gas reductor, la densidad de oxígeno con carga negativa disminuye en la capa superficial, por lo que la altura de la barrera en el borde de grano se reduce. Como se muestra en la Figura 2.9 (b) la reducción de la barrera de potencial disminuye la resistencia del sensor.

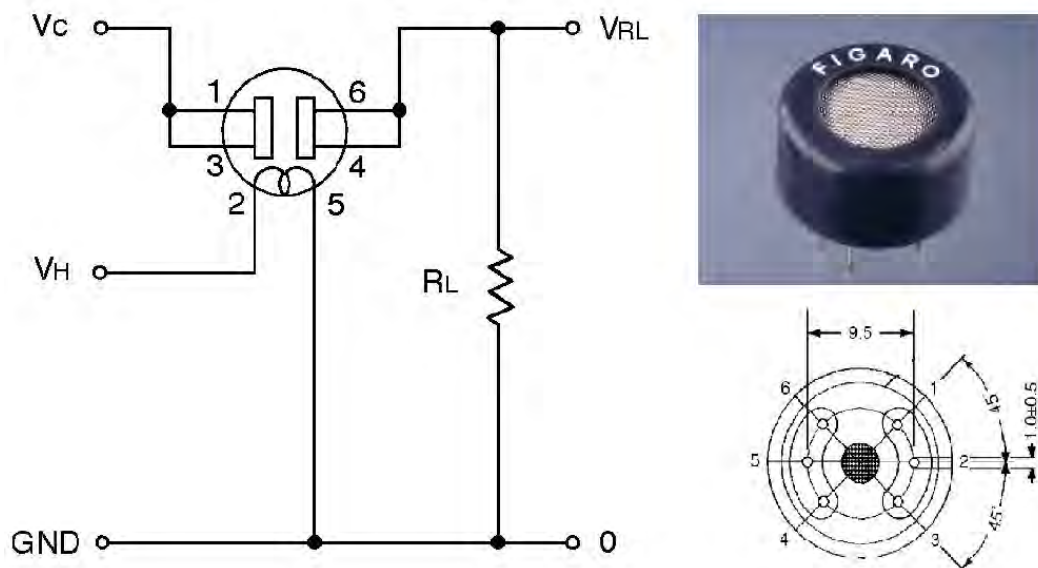


Figura 3-10: Circuito básico de medida de los sensores TGS y disposición de pines [26]

El circuito para medir la resistencia eléctrica de la capa superficial es fundamental ya que la variación de este parámetro físico es la base del funcionamiento de este tipo de sensores. La Figura 2.10 muestra el circuito de medida de los sensores TGS. Como se puede observar en la figura, el circuito de medición que se utiliza se basa en el principio del divisor de tensión.

Resolviendo el circuito de la Figura 2.10 se tiene:

$$R_S = \frac{V_C \times R_L}{V_{RL}} - R_L$$

Donde

V_C : Tensión de referencia (24 VDC máximo)

V_H : Tensión de calentamiento (5 VDC)

R_L : Resistencia de carga (variable)

V_{RL} : Tensión de salida

R_S : Resistencia eléctrica del sensor

Los parámetros V_{RL} y R_S son dependientes del tipo de sensor y del gas con el que interactúa. A pesar que cada uno de los sensores se optimiza para detectar una determinada clase de vapores lo cierto es que la mayoría son sensibles a un gran número de vapores.

3.4 El Microcontrolador 18F4523

Los microcontroladores son circuitos integrados diseñados para ejecutar acciones sobre otros dispositivos electrónicos a través de su unidad de E/S dependiendo de las instrucciones programadas. La figura 2-11 muestra algunas unidades de su estructura interna.

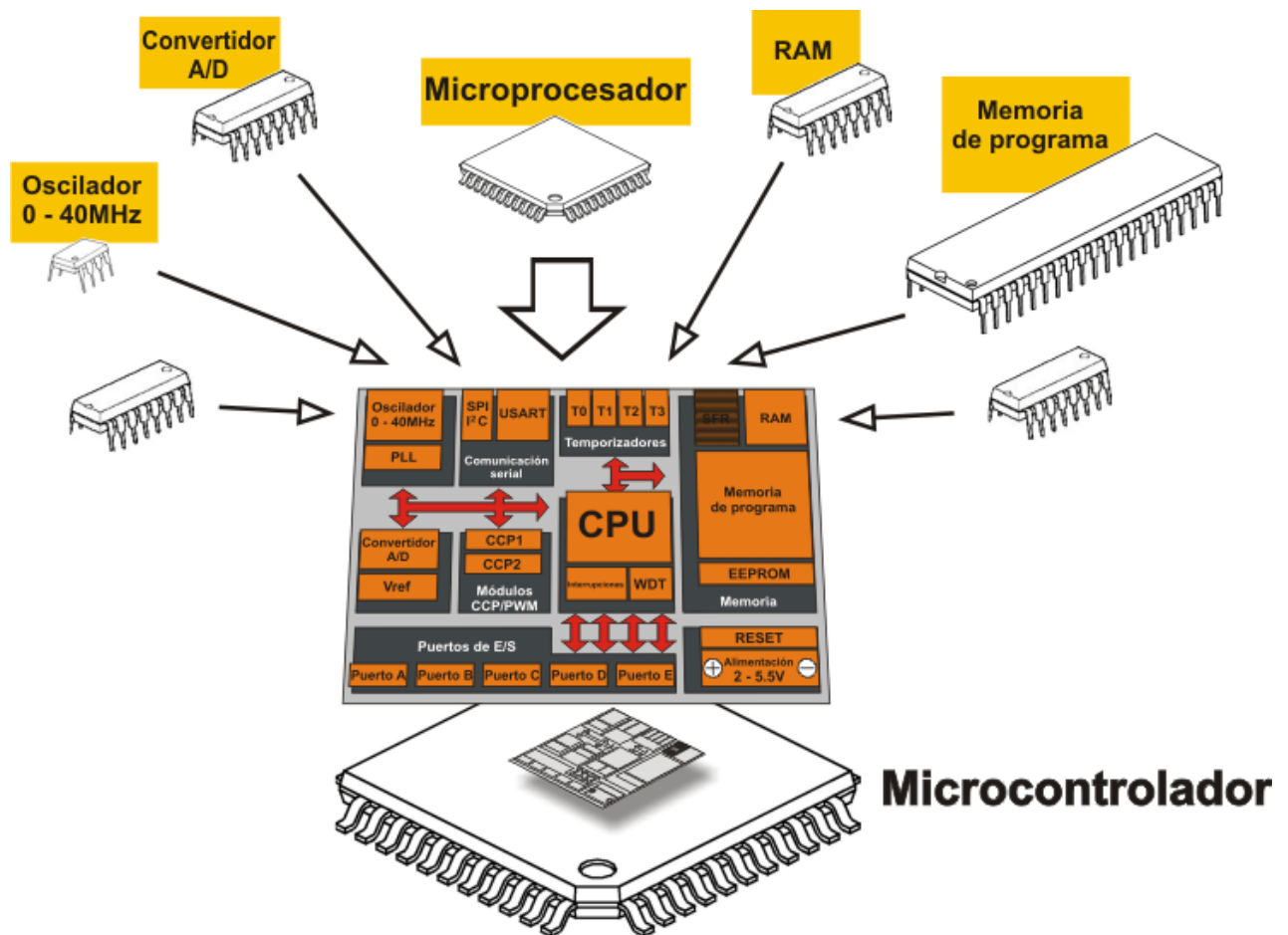


Figura 3-11: Componentes de un microcontrolador [31]

De entre todos los modelos y marcas de microcontroladores se escogió el 18F4523 fabricado por MICROCHIP debido a las siguientes características:

- Modo de Reloj externo hasta 45MHz
- Rango de operación entre 2.5 a 5.5V
- 32Kb de memoria Flash
- 36 pines de entrada y salida
- 13 convertidores analógico-digitales de 12 bits de resolución
- 1 Interfaz ESUART
- 1 Interfaz SPI
- Bajo consumo (25mA en operación)

Otra característica relevante de este microcontrolador es su arquitectura HARVARD que permite acceder de forma simultánea e independiente a la memoria de datos y a la memoria de instrucciones mediante un manejo intensivo sobre el Banco de Registros (STATUS).

Como se muestra en la figura 2-12 la ALU (Arithmetical Logical Unit) efectúa sus operaciones lógico-aritméticas con dos operandos, uno que recibe desde el registro W (Work), que hace las veces de "Acumulador" en los microprocesadores convencionales, y otro que puede provenir de cualquier registro o del propio código de instrucción. El resultado de la operación puede almacenarse en cualquier registro o en W. La memoria de datos RAM implementa en sus posiciones los registros específicos y los de propósito general.

Para comprender el funcionamiento del procesador nos vamos a centrar en la ejecución de una instrucción haciendo referencia en la figura 2-12. El Contador de

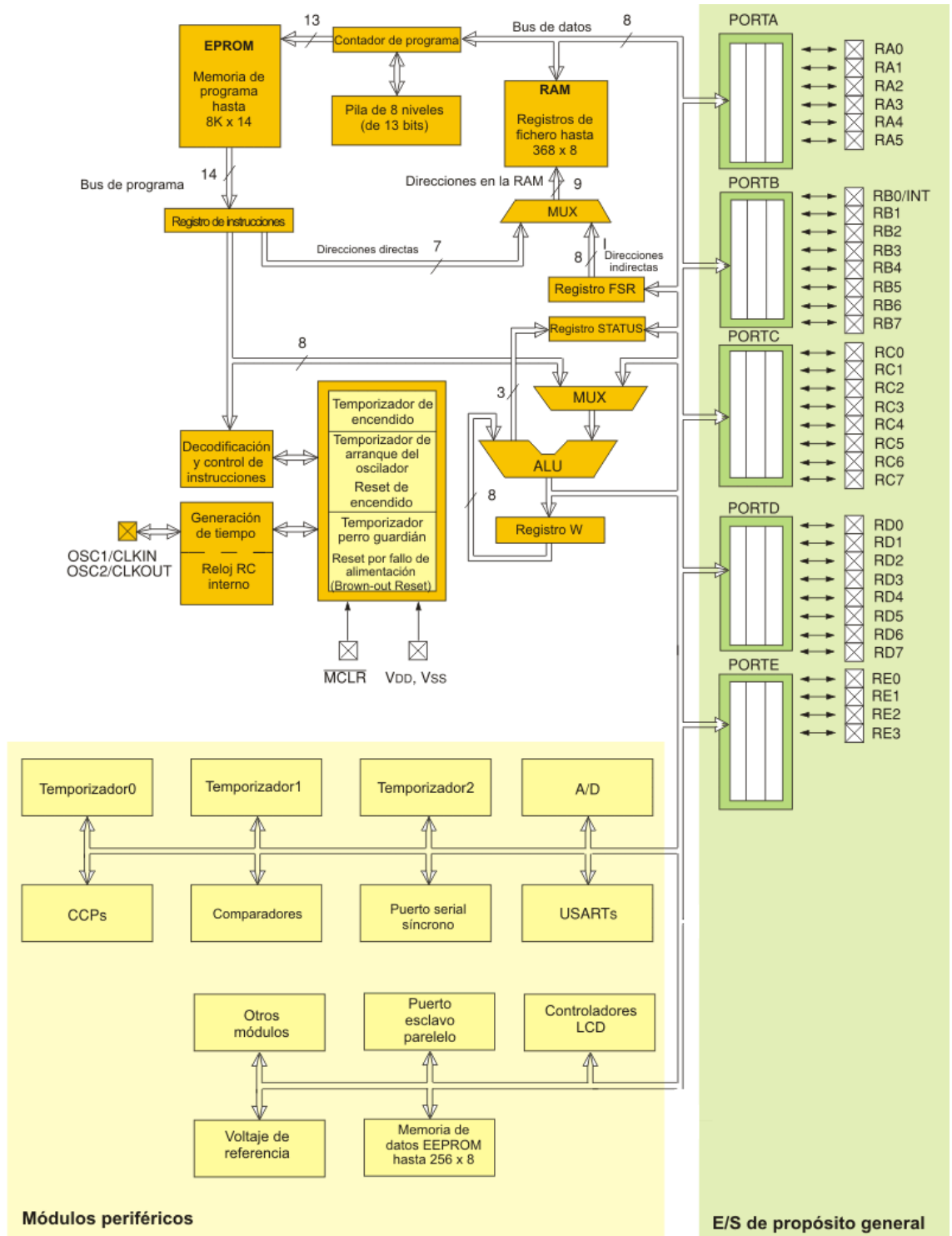


Figura 3-92: Arquitectura interna del PIC18F4523 [31]

Programa comienza con la fase búsqueda facilitando la dirección de la memoria de instrucciones donde se ubica. Su código binario de 14 bits se lee y se carga en el Registro de Instrucciones, desde donde se transfiere al Decodificador y a la Unidad de Control. A veces, dentro del código de la instrucción, existe el valor de un operando (literal) que se introduce como operando a la ALU, o bien una dirección de la memoria de datos donde reside otro operando.

La ALU es la encargada de realizar la operación lógico-aritmética que implica la instrucción decodificada. Uno de los operandos lo recibe desde el registro W y el otro desde un registro o de la propia instrucción.

Tanto el banco de registros de funciones especiales (Registro FSR), en el que cada uno tiene una misión concreta, como el de registros de propósito general residen en la RAM. La EEPROM de datos puede contener datos que no se desee perder al desconectar la alimentación, pero su acceso está controlado con registros especiales.

Las operaciones de E/S con los periféricos las soportan los puertos A, B, C, D y E. Finalmente, hay unos circuitos auxiliares que dotan al procesador de unas interesantes posibilidades de seguridad, reducción del consumo y reinicialización.

3.4.1 El convertidor A/D

El microcontrolador PIC18F4523 posee un convertidor Analógico/Digital de 12 bits de resolución y 13 canales distribuidos en los puertos A y E. Un convertidor analógico-digital es un circuito electrónico encargado de convertir las señales continuas en números digitales discretos. Este módulo se utiliza para medir el voltaje en el pin de entrada. El resultado de esta medición es un número (el valor digital) utilizado y procesado más tarde en el programa.

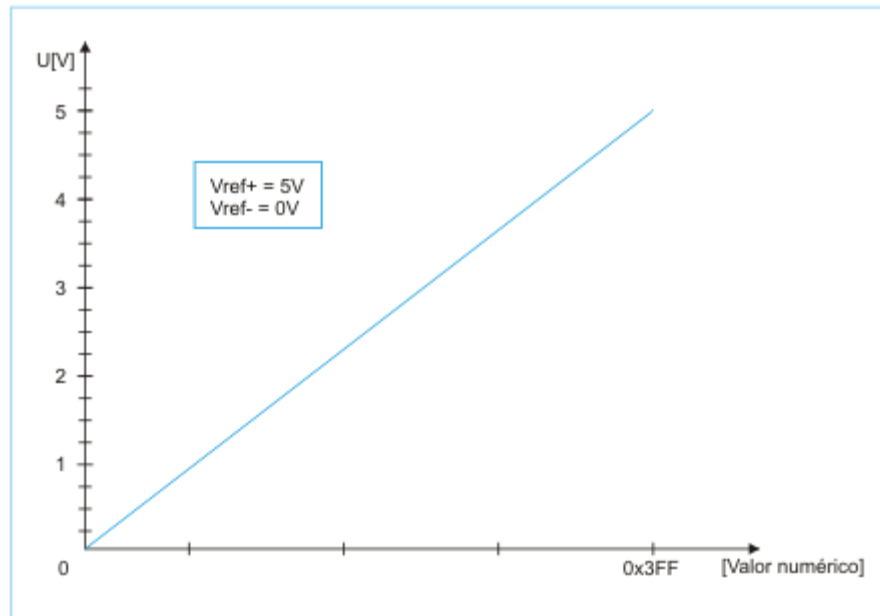


Figura 3-13: Representación del valor numérico en la medición de U

El funcionamiento del convertidor A/D requiere la manipulación de cinco registros:

1. **ADRESH** : parte alta del resultado de la conversión
2. **ADRESL**: parte baja del resultado de la conversión
3. **ADCON0**: registro de Control 0
4. **ADCON1**: registro de Control 1
5. **ADCON2**: registro de Control 2

En la pareja de registros ADRESH:ADRESL se deposita el resultado de la conversión, que al estar compuesta por 12bits, sólo son significativas 12 de los 16 bits de dicha pareja.

El registro ADCCON0 determina el canal donde se realizará la operación de convertidor A/D, el registro ADCON1 sirve para configurar como entrada o salida los pines de los puertos A y E, mientras que con el registro ADCON2 se establece el tiempo que durará la conversión, lo cual también depende del cristal a utilizar.

ADCON0: A/D CONTROL REGISTER 0

U-0	U-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0
—	—	CHS3	CHS2	CHS1	CHS0	GO/DONE	ADON
bit 7							bit 0

ADCON1: A/D CONTROL REGISTER 1

U-0	U-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0 ⁽¹⁾	R/W ⁽¹⁾	R/W ⁽¹⁾	R/W ⁽¹⁾
—	—	VCFG1	VCFG0	PCFG3	PCFG2	PCFG1	PCFG0
bit 7							bit 0

ADCON2: A/D CONTROL REGISTER 2

R/W-0	U-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0	R/W-0
ADFM	—	ACQT2	ACQT1	ACQT0	ADCS2	ADCS1	ADCS0
bit 7							bit 0

Figura 3-14: Bits de los registros de control del convertidor A/D [32]

3.4.2 Modo de comunicación SPI

El PIC18F4523 soporta dos modos de comunicación en serie síncrona (I2C y SPI) los cuales son controlados y establecidos por los registros SSPCON1 y SSPSAT. La comunicación serie en modo SPI (Serial Peripheral Interface) permite la transferencia de 8 bits de datos en serie, que pueden ser transmitidos y recibidos de forma síncrona y simultánea. Para el establecimiento de la comunicación se utilizan tres líneas:

1. **RC5/SDO (Serial Data Out):** salida de datos en serie
2. **RC4/SDI (Serial Data In):** entrada de datos en serie
3. **RC3/SCK (Serial Clock):** reloj de sincronización

Puede ser necesaria una cuarta línea de control cuando el microcontrolador trabaja en modo esclavo:

4. **RA5/#SS (Slave Select):** selección de esclavo

Al comenzar el funcionamiento en el modo SPI, es necesario establecer las condiciones de trabajo programado adecuadamente los bits <4:0> del registro SSPCON1 y los bits <7:6> del registro SSPSAT, para determinar:

- Si trabaja en modo maestro, la línea SCK debe ser salida.
- Si trabaja en modo esclavo, la línea SCK del reloj debe ser entrada.
- Hay que determinar la polaridad de la señal de reloj, es decir, su estado de inactividad.
- Se debe precisar el flanco en que se lee cada bit de entrada, que puede ser en la mitad o al final de un pulso de reloj.
- Flanco de reloj activo, que puede ser el ascendente o descendente de SCK.
- Rango del trabajo de reloj en el modo maestro.
- Selección del modo esclavo, en caso de trabajar de esta forma.

En la figura 2-15 se muestra el diagrama de bloques con los registros implicados en la interfaz del modo de comunicación SPI. SSPSR es un registro de cambio utilizado para cambiar los datos de entrada o salida; mientras, SSPBUF es un registro de almacenamiento donde los bytes son leídos o escritos.

En operaciones de recepción, SSPSR y SSPBUF crean juntos un receptor de doble almacenamiento. Cuando SSPSR recibe un byte completo, este es transferido a SSPBUF creándose una interrupción desde el registro SSPIF.

Durante la transmisión, el byte escrito en el registro SSPSR puede escribirse también en el registro SSPBUF.

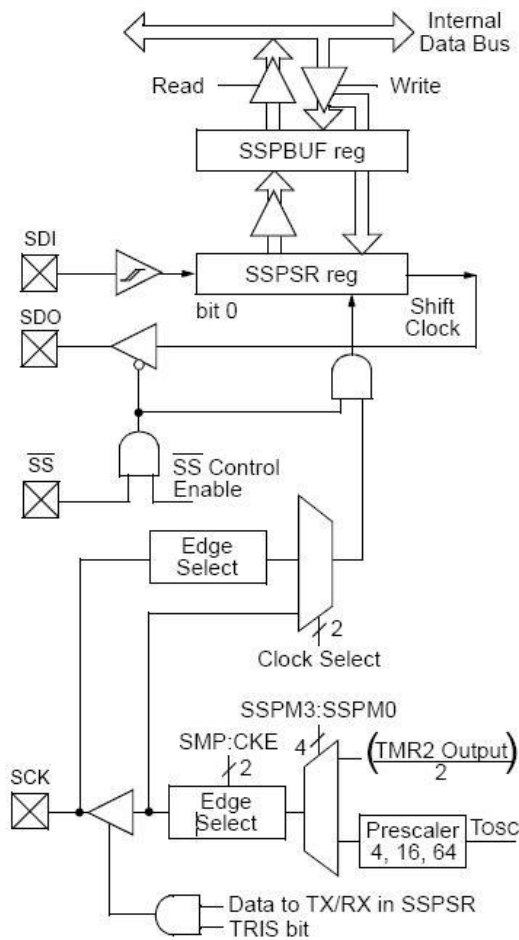


Figura 3-15: Diagrama de bloques de la interfaz SPI en el PIC18F4523 [32]

3.4.3 Comunicación serie con el ESUART

El PIC18F4523 contiene un módulo EUSART (Enhanced Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter) capaz de soportar la comunicación serie síncrona y asíncrona.

De estos dos modos de funcionamiento la comunicación serie asíncrona es la más utilizada pues construyendo el hardware de la figura 2-17 es posible comunicarse vía RS-232 con un ordenador tipo PC.

Los pines de la interfaz EUSART son multiplexados con el Puerto C, por lo que debe realizarse las siguientes configuraciones:

- SPEN debe tomar el valor lógico “1”
- TRISC<7> debe tomar el valor lógico “1”
- TRISC<6> debe tomar el valor lógico “1”

Luego, las operaciones de lectura y escritura del módulo EUSART son controladas por los registros mostrados en la figura 2-16.

Name	Bit 7	Bit 6	Bit 5	Bit 4	Bit 3	Bit 2	Bit 1	Bit 0	Reset Values on page
TXSTA	CSRC	TX9	TXEN	SYNC	SENDB	BRGH	TRMT	TX9D	51
RCSTA	SPEN	RX9	SREN	CREN	ADDEN	FERR	OERR	RX9D	51
BAUDCON	ABDOVF	RCIDL	—	SCKP	BRG16	—	WUE	ABDEN	51
SPBRGH	EUSART Baud Rate Generator Register High Byte								51
SPBRG	EUSART Baud Rate Generator Register Low Byte								51

Figura 3-16: Registros de control del EUSART [32]

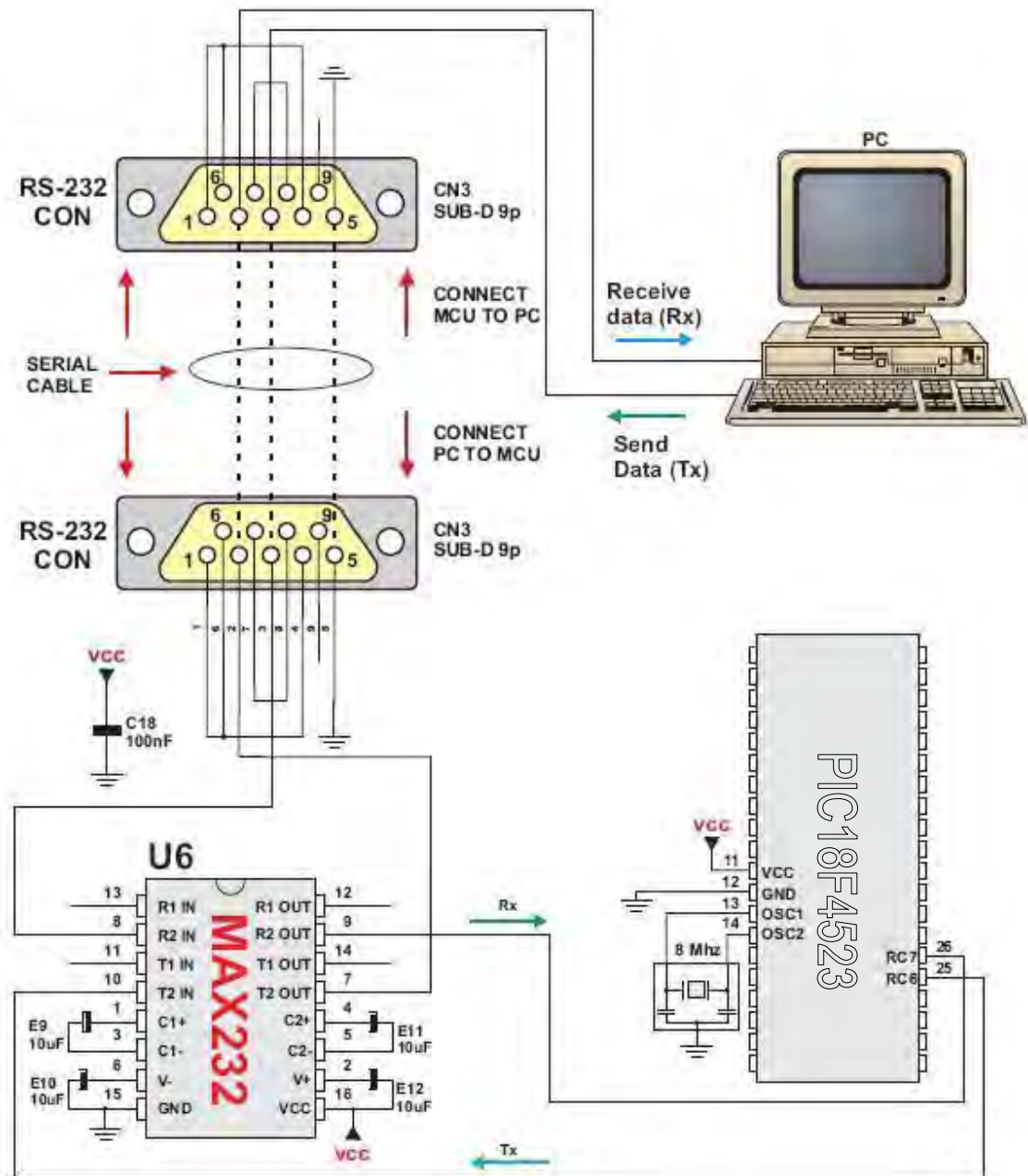


Figura 3-10: Hardware de comunicación serial del PIC18F4523 con una PC [31]

3.5 Programación del microcontrolador

Para que el PIC18F4523 realice las operaciones deseadas es necesario cargar un código ejecutable sobre su memoria flash (figura 2-18). Este código ejecutable consiste en la programación de un conjunto de instrucciones asociadas a los registros del microcontrolador, y se puede crear utilizando diversos lenguajes en una PC.

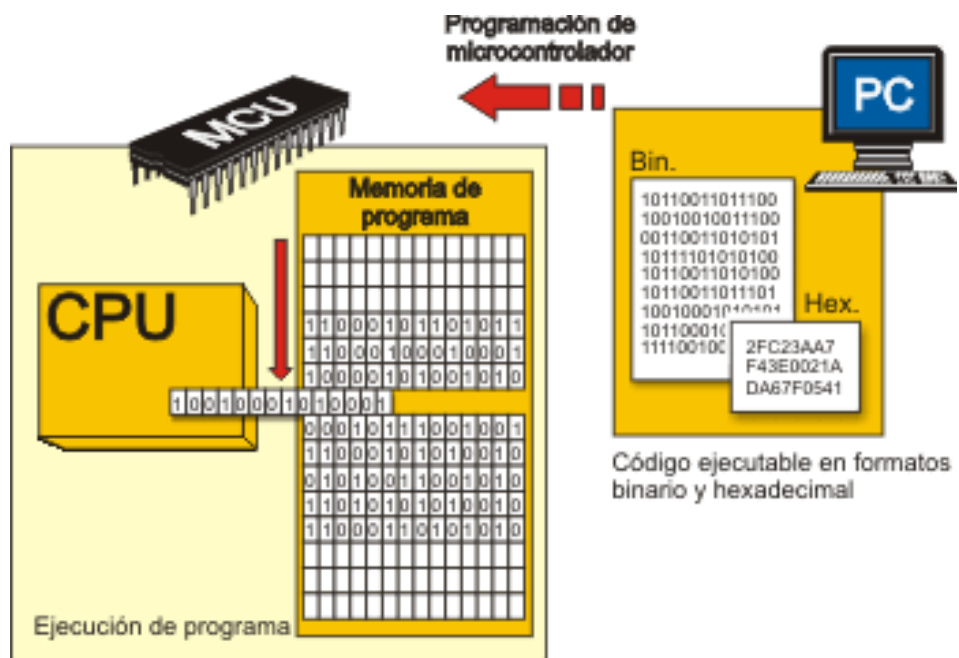


Figura 3-18: Programación de un microcontrolador [31]

En lenguaje ensamblador las instrucciones consisten en abreviaturas con significado (figura 2-19) y cada instrucción corresponde a una localidad de memoria; luego, se compila (traduce) las instrucciones del lenguaje ensamblador a código máquina (código binario). Como este lenguaje permite controlar en detalle todos los procesos puestos en marcha dentro del chip, este lenguaje sigue siendo muy popular; aunque, presenta desventajas en comparación a otros lenguajes. Las ventajas de los lenguajes de alto nivel sobre el lenguaje ensamblador son que:

- Incluso una sola operación en el programa escrito en ensamblador consiste en muchas instrucciones, haciéndolo muy largo y difícil de manejar.
- Cada tipo de microcontrolador tiene su propio conjunto de instrucciones que un programador tiene que conocer para escribir un programa.
- Un programador tiene que conocer el hardware del microcontrolador para escribir un programa.

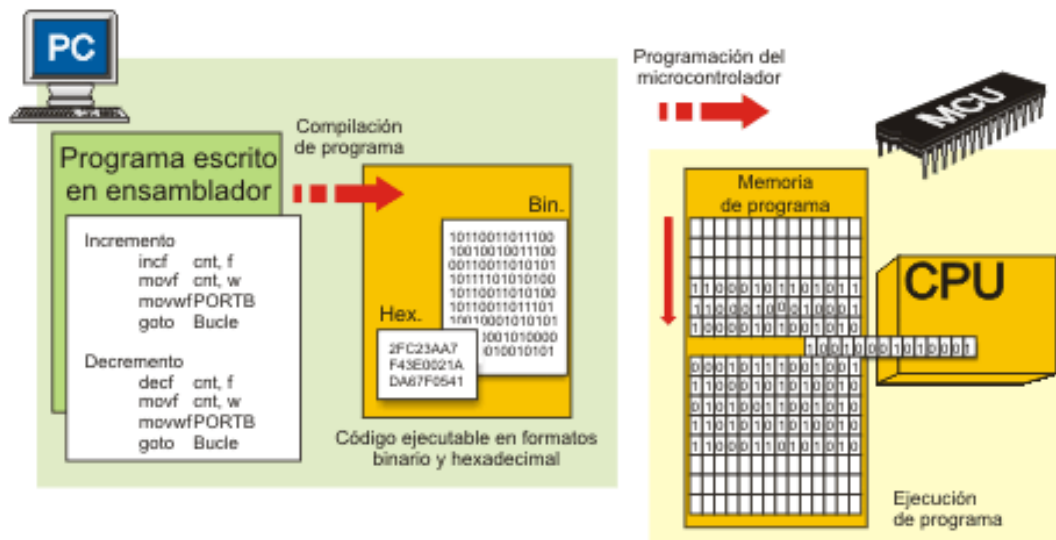


Figura 3-19: Lenguaje ensamblador [31]

Los lenguajes de programación de alto nivel (Basic, Pascal, C etc.) fueron creados con el propósito de superar las desventajas del ensamblador. En lenguajes de programación de alto nivel varias instrucciones en ensamblador se sustituyen por una sentencia. El programador ya no tiene que conocer el conjunto de instrucciones o características del hardware del microcontrolador utilizado. Ya no es posible conocer exactamente cómo se ejecuta cada sentencia. Aunque siempre se puede insertar en el programa una secuencia escrita en ensamblador. En la figura 2-20 se muestra un programa escrito en C y el mismo programa compilado al código ensamblador.

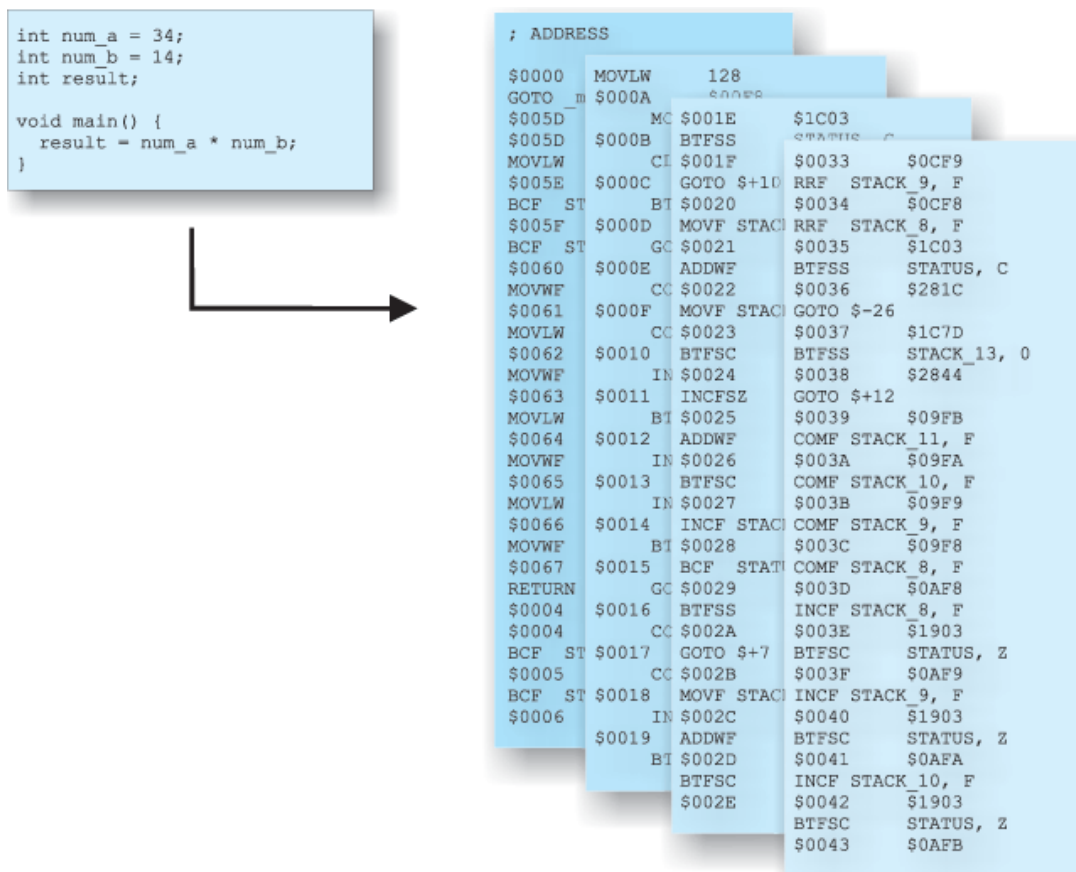


Figura 3-20: Operación de multiplicación realizada en lenguaje C (izquierda) y ensamblador (derecha)

3.5.1 MikroC

El lenguaje C dispone de todas las ventajas de un lenguaje de programación de alto nivel y le permite realizar algunas operaciones tanto sobre los bytes como sobre los bits (operaciones lógicas, desplazamiento etc.). Las características de C pueden ser muy útiles al programar los microcontroladores. Además, C está estandarizado (el estándar ANSI), es muy portable, así que el mismo código se puede utilizar muchas veces en diferentes proyectos. Lo que lo hace accesible para cualquiera que conozca este lenguaje sin reparar en el propósito de uso del microcontrolador. C es un lenguaje compilado, lo que significa que los archivos fuentes que contienen el código C se traducen al código ejecutable por el compilador como se muestra en la figura 2-21. Todas estas características hicieron al C uno de los lenguajes de programación más populares.

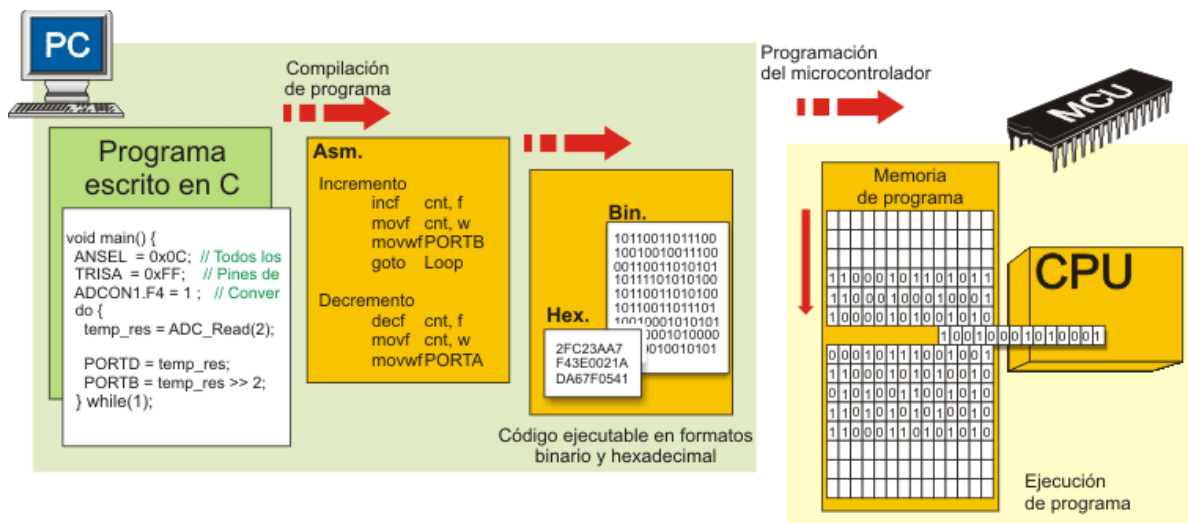


Figura 3-111: Ejemplo general de lo que sucede durante la compilación de programa de un lenguaje de programación de alto nivel a bajo nivel [31]

La compañía Mikroelectrónica ha desarrollado un compilador en C denominado MikroC, el cual es muy similar al C estándar, no obstante difiere del ANSI estándar en algunas características. Algunas de estas diferencias se refieren a las mejoras, destinadas a facilitar la programación de los microcontroladores PIC, mientras que las demás son la consecuencia de la limitación de la arquitectura del hardware de los PIC.

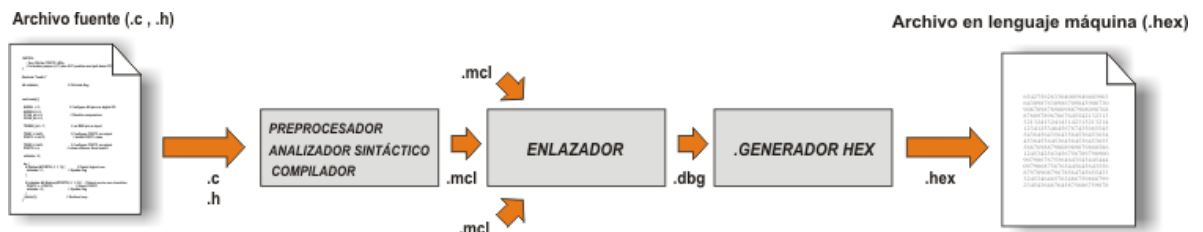


Figura 3-22: Proceso entero de la compilación [31]

Siguiendo la figura 2-22, tenemos en principio el archivo fuente, que contiene el código en mikroC, escrito para programar el microcontrolador. El preprocesador se utiliza automáticamente por el compilador al iniciarse el proceso de la compilación. El compilador busca las directivas del preprocesador (que siempre empiezan por „#“) dentro del código y modifica el código fuente de acuerdo con las directivas. En esta fase se llevan a cabo inclusión de archivos, definición de constantes y macros lo que facilita el proceso. El analizador sintáctico (parser) elimina toda la información inútil del código (comentarios, espacios en blanco). Luego, el compilador traduce el código a un archivo binario (*.mcl). El enlazador (linker) recupera toda la información requerida para ejecutar el programa de los archivos externos y la agrupa en un solo archivo (*.dbg). Por último, el generador produce un archivo de extensión *.hex. Este es el archivo (código ejecutable) que se va a cargar en el microcontrolador.

3.5.2 WINPIC800

El código ejecutable se tiene que “escribir” en la memoria de instrucciones del microcontrolador. Para realizar esta operación se necesita un “grabador”.

Un grabador consiste en una tarjeta electrónica que soporta varios zócalos con diferente número de patitas, en los que se introducen diversos tipos de microcontroladores. Dispone de circuitos auxiliares y de estabilización de la alimentación. La grabación se controla mediante un programa de comunicación desde un PC que se adapta al grabador por algún puerto (Paralelo, Serial ó USB).

El grabador GTP-USB (figura 2-23) es capaz de grabar todos los PIC16 y algunos de los PIC18 incluyendo la serie 18F4523.

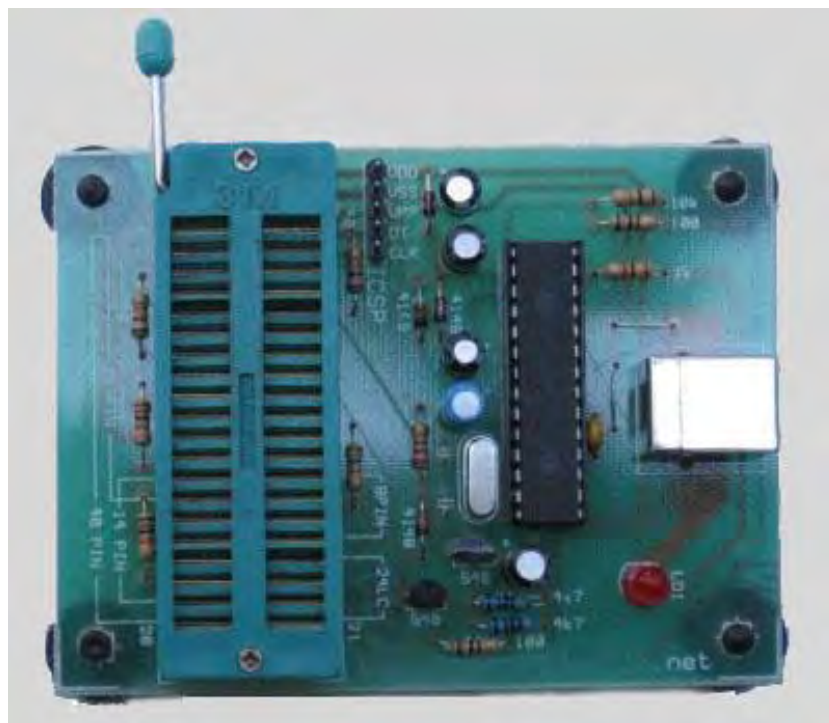


Figura 3-23: Grabador USB-GTP.

El programa utilizado es el WINPIC800, cuyo entorno de trabajo se muestra en la figura 2-24 donde se selecciona el microcontrolador y el archivo *.hex a grabar. Luego el microcontrolador estará listo para su aplicación.

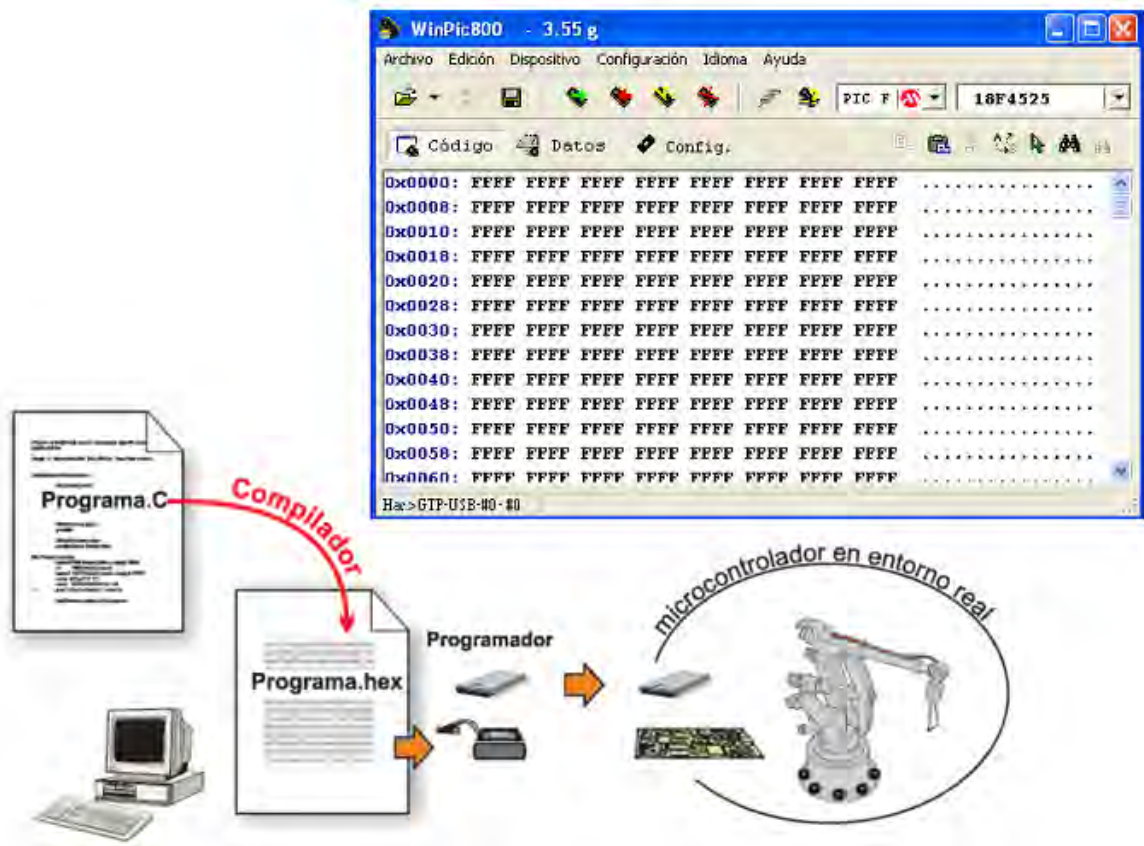


Figura 3-24: Entorno WINPIC800 y pasos para grabar el código ejecutable en el microcontrolador.

4 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA

4.1 LENGUA ELECTRÓNICA

4.1.1 Hardware

La fase líquida de los piscos se analiza utilizando voltametría cíclica, donde la celda electrolítica está compuesta por el electrolito, dos electrodos de trabajo, y un contra-electrodo contenidos dentro de una cámara de Teflon®. La figura 3-1 muestra las partes de la celda, perteneciente al Laboratorio de Películas Delgadas, y utilizada en la construcción del sistema de lengua electrónica.



Figura 4-1 : (Izquierda) Cámara de Teflón, se puede observar el conducto por donde se evacuará el pisco luego del censado. (Derecha) Contra-electrodo y electrodos de trabajo soldados a un conector MOLEX-4PIN.

La base de soporte es de acero inoxidable y funciona como contra-electrodo, los electrodos de trabajo se fabricaron con alambre de oro (Premion®, 1 mm de diámetro, con una pureza de 99.985%) y platino (World Precision Instruments Inc, 1 mm de diámetro). El aislante que soporta a los electrodos de trabajo en la estructura del contra-electrodo es acrílico dental (3M ESPE Valux Plus). [27]

El componente principal de la lengua electrónica es el Convertidor Digital-Analógico MCP4922 fabricado por MICROCHIP, pues permite establecer los potenciales en la celda electrolítica en función de datos digitales. Para enviar estos datos se utiliza la interfaz SPI enviando los comandos y datos en un grupo de 16 bits (2 bytes)

El diagrama de bloques de este integrado está representado en la figura 3-2 donde las funciones de los pines son:

- Los pines V_{DD} y AV_{SS} son de alimentación.
- El pin \overline{CS} en estado lógico “bajo” permite la entrada de la señal de reloj y de los bits de datos.
- El pin SCK recibe la señal de reloj externo (SPI)
- El pin LDAC recibe los bits de datos que determinaran la señal analógica en los pines V_{OUTA} y V_{OUTB} .
- El pin SHDN determina el estado de operación o reposo.
- V_{REFA} y V_{REFB} reciben los voltajes de referencia para el canal A y B respectivamente, es ajustable de 0 a V_{DD} .

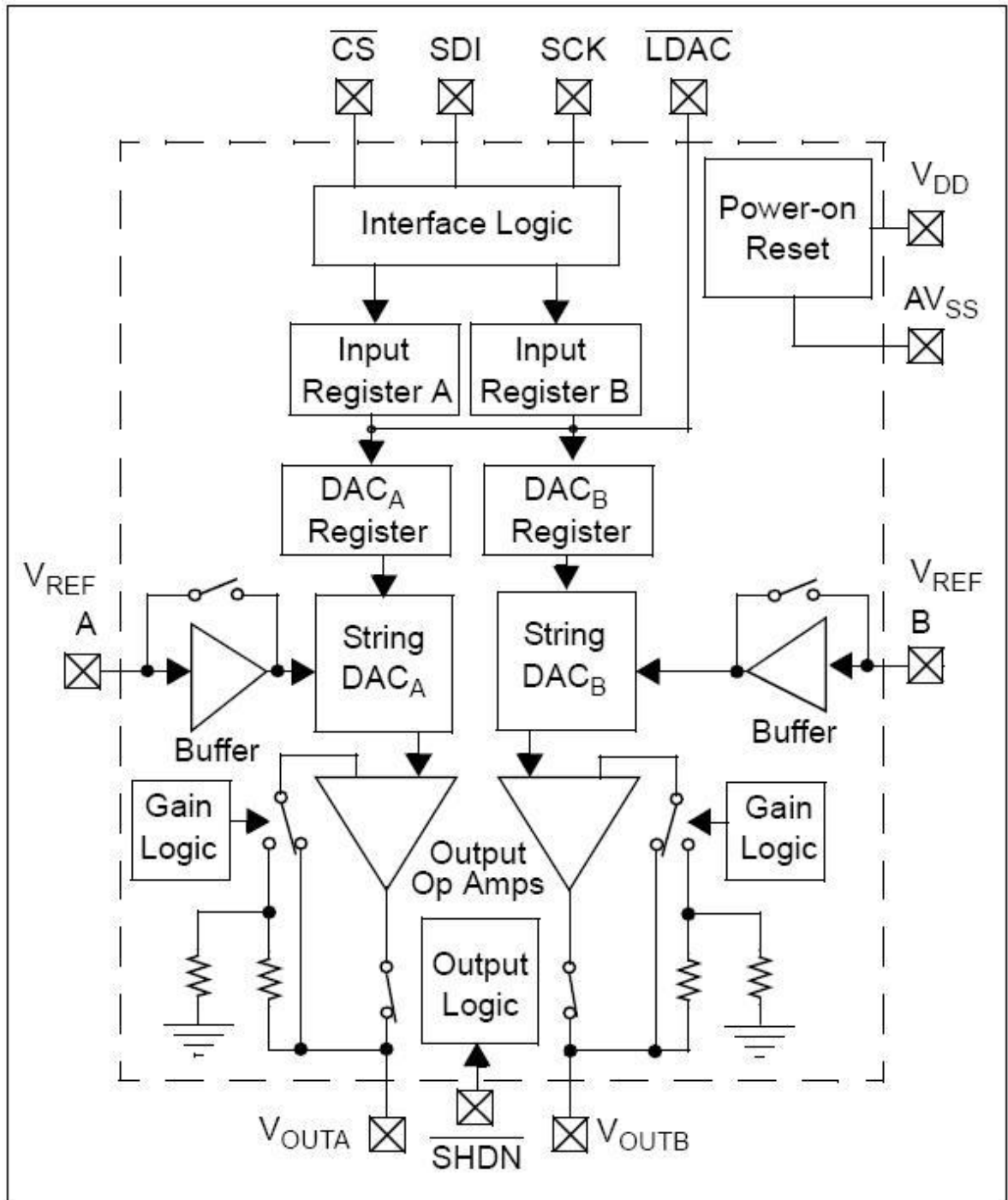


Figura 4-2 : Diagrama de bloques del Convertidor Analógico-Digital MCP4922 [33]

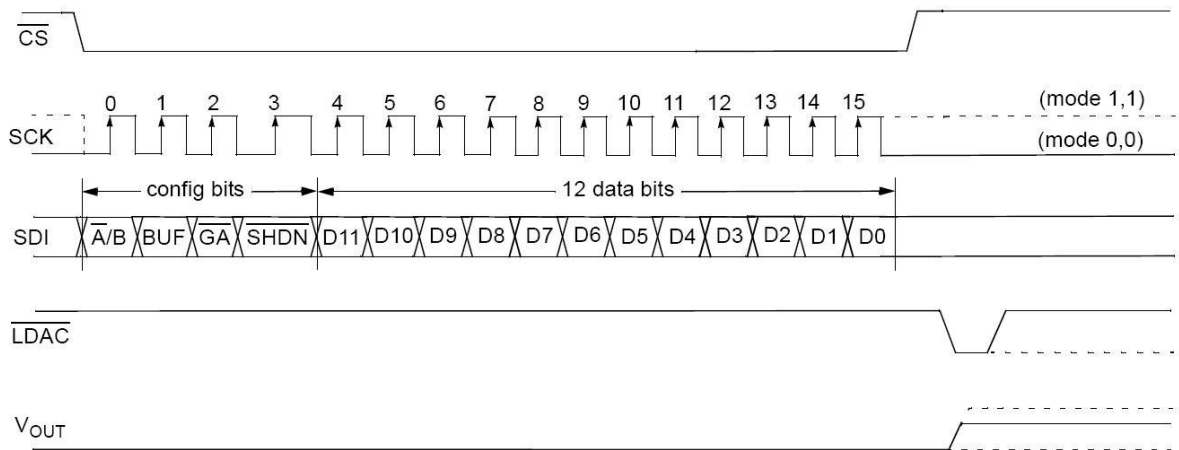


Figura 4-3 : Señales utilizadas en la comunicación SPI con el MCP4922 [33]

La secuencia de los bits enviados al MCP4922 se muestra en la figura 3-3 donde:

$\overline{A/B}$: Selecciona el canal de salida analógica

1 = Utiliza el canal B como puerto de salida analógica

0 = Utiliza el canal A como puerto de salida analógica

BUF : Configuración del voltaje de referencia

1 = Buffered

0 = Unbuffered

\overline{GA} : Ganancia en la salida analógica

1 = 1x ($V_{OUT} = V_{REF} \times D/4096$)

0 = 2x ($V_{OUT} = 2 \times V_{REF} \times D/4096$)

SHND: Controla el estado de la salida analógica

1 = Salida analógica habilitada

0 = Salida analógica deshabilitada

D11:D0: 12 bits de datos. Contiene valores entre 0 y 4095

El voltaje en un canal analógico viene representado por la expresión:

$$V_{DAC} = \frac{V_{REF} G D_N}{2^n}$$

Donde G es la ganancia seleccionada ($1\times$ ó $2\times$), D_N representa el valor representado por los bits $D11:D0$ y n representa el número de bits de resolución.

Entonces si ajustamos V_{REF} al valor de 2.048V, configuramos el MCP4922 de manera tal que $G = 1\times$ y siendo $n=12$ la expresión se reduciría a:

$$V_{DAC} = \frac{2.048V \times 1 \times D_N}{4096}$$

$$V_{DAC} = \frac{1V \times D_N}{2000}$$

$$V_{DAC} = \frac{D_N}{2000} V$$

Como el valor de D_N puede estar entre 0 y 4095 entonces V_{DAC} , el valor en la salida analógica puede variar entre 0 y 2.048V a pasos de 0.001 siempre que los primeros 4 bits se mantengan constantes.

Debido a que se desea aplicar entre los electrodos de trabajo y contra-electrodo potenciales entre -0.82 y 0.82V y no es posible obtener voltajes negativos del MCP4922 se debe adicionar a la salida analógica un circuito sumador-inversor como en el esquemático de la figura 3-4 donde el voltaje en C viene representado por la siguiente ecuación:

$$C = -5K\left(\frac{V_{DAC}}{5K} + \frac{-5V}{R}\right)$$

Siendo R el valor de resistencia en el potenciómetro de manera tal que se obtenga:

$$C = -V_{DAC} + 1.024V$$

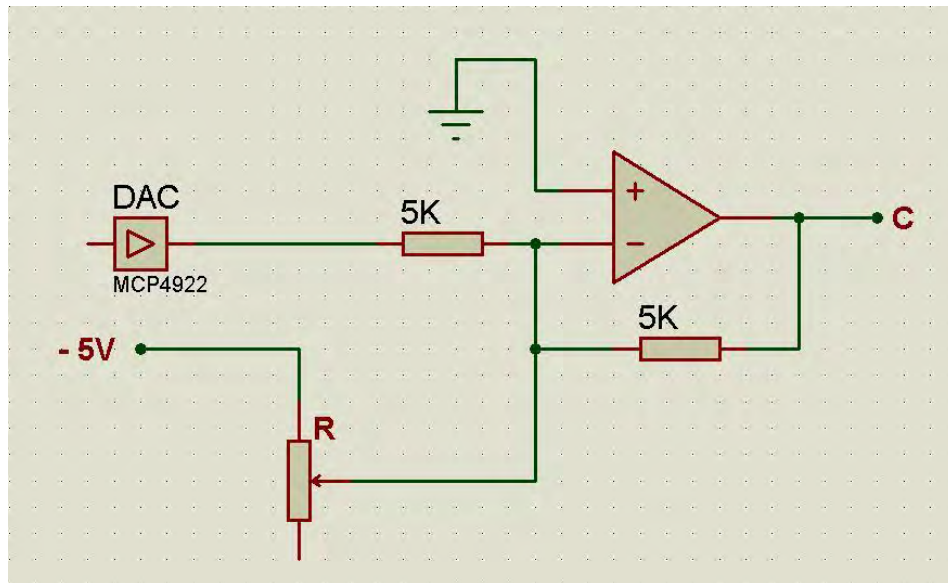


Figura 4-4 : Circuito sumador de voltaje basado en un amplificador operacional.

Entonces, el potencial en C puede variar entre -1.024 y 1.023 a pasos de 0.001V: ahora depende de las señales digitales enviadas al MCP4922 para establecer en la celda electrolítica potenciales entre -0.82 y a 0.82 a pasos de 0.01V.

Para el cálculo de los valores de corriente en el electrodo de trabajo se construye el circuito de la figura 3-5 que se compone básicamente de tres etapas:

- *Convertidor Corriente-Voltaje*: La corriente I en la entrada negativa del amplificador operacional circula a través de la resistencia de 100K estableciendo en la salida un voltaje equivalente a $-I \times 100K$. El condensador, de valor $1\mu F$, conectado como se muestra en el circuito crea un filtro pasa-bajo impidiendo el paso de corrientes de frecuencias relativamente altas ($>1Hz$).

- *Seguidor de Voltaje:* Mantiene el voltaje de la entrada negativa en la salida del amplificador con la finalidad de que el voltaje dado por el convertidor corriente-voltaje no se vea afectado al momento de ser medido.
- *Sumador Inversor:* La función en esta etapa es la de tener voltajes en el rango de los 0 a 5V para poder digitalizar el valor. El voltaje a la salida del amplificador que se conectará a un convertidor Analógico-Digital viene dado por:

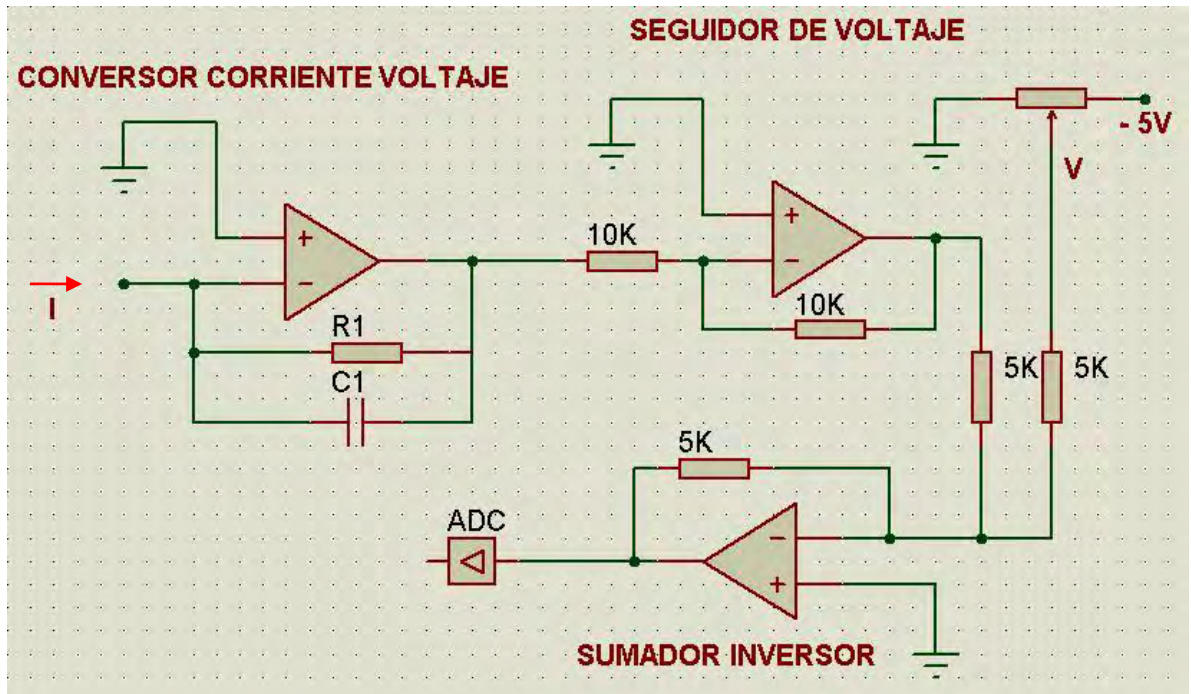
$$V_{ADC} = -\left(-I \times 100K \times \frac{5K}{5K} + V \frac{5K}{5K}\right)$$

$$V_{ADC} = I \times 100K - V$$

El valor de I puede variar entre valores positivos y negativos, pero el valor de V siempre es negativo (-5 a 0V) por lo que se puede ajustar este valor de manera tal que V_{ADC} esté en el rango de 0 a 5V.

Entonces el valor de la corriente en el electrodo de trabajo se puede medir de manera indirecta a partir del valor de voltaje V_{ADC} en la salida del último amplificador operacional con la expresión:

$$I = \frac{V_{ADC} + V}{100K}$$



4-5 : Circuito electrónico utilizado para medir la corriente en el electrodo de trabajo.

La figura 3-6 muestra la conexión de los electrodos al circuito electrónico (los cuatro amplificadores operacionales son reemplazados por el LM324), y en la figura 3-7 el correspondiente diseño en CIRCAD, para su posterior fabricación sobre fibra de vidrio.

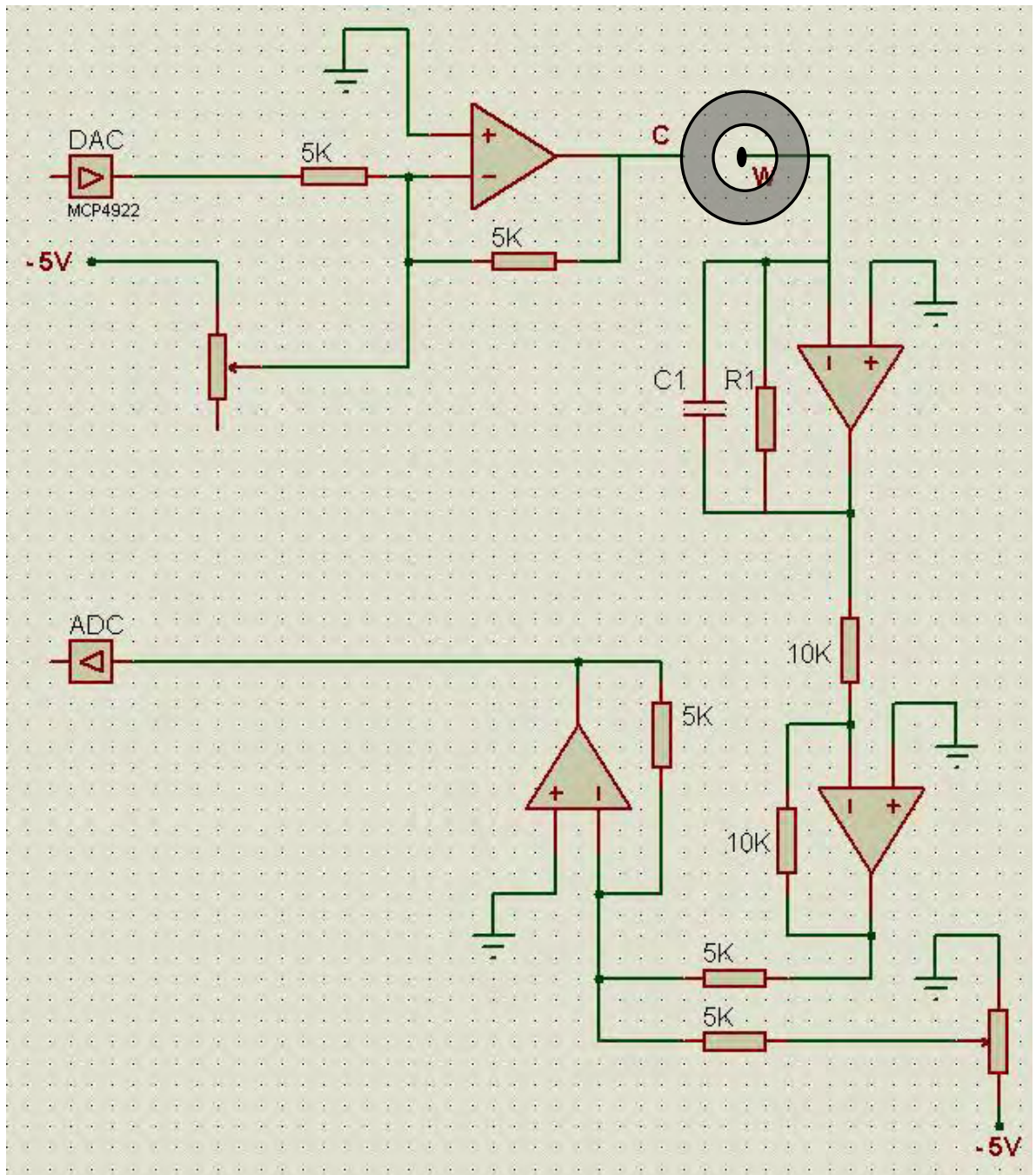


Figura 4-6 : Circuito electrónico que muestra las conexiones para el electro de trabajo (W) y el contra-electrodo (C)

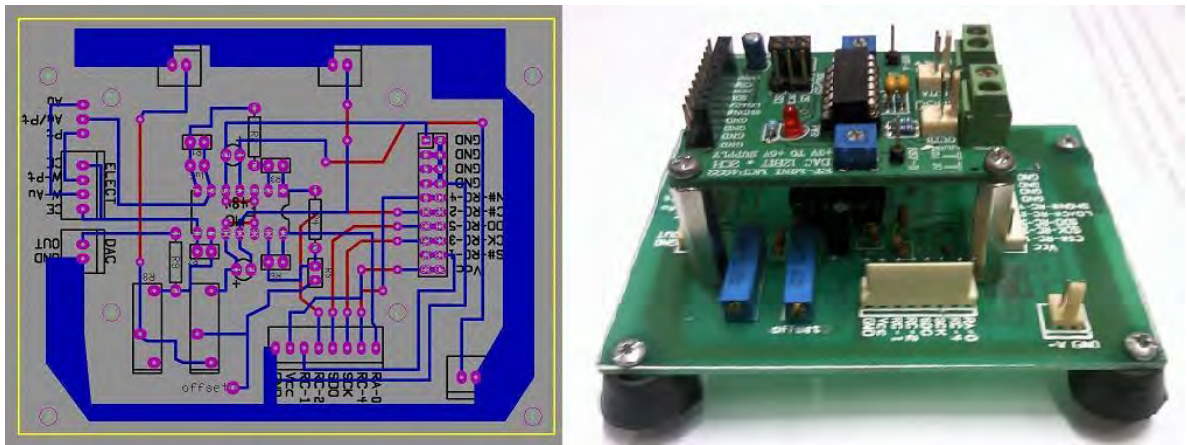


Figura 4-7 : (a) Diseño electrónico en CIRCAD de un potenciostato. (b) Circuito impreso sobre fibra de vidrio con los componentes soldados y conectores Molex para su intercomunicación con otras placas electrónicas.

4.1.2 Software

Se utiliza el pin RA0 del microcontrolador PIC18F4523 como entrada digital para medir el voltaje V_{ADC} mediante su convertidor analógico-digital a 12 bits de resolución.

El puerto C del microcontrolador posee la interfaz SPI necesaria para controlar el MCP4922 por lo que se realiza las siguientes conexiones:

- El pin RC2 al pin \overline{CS}
- El pin RC3 al pin SCK
- El pin RC4 al pin \overline{LDAC}
- El pin RC5 al pin SDI

Para llevar el líquido desde un porta-muestras a la celda electrolítica o para su expulsión de la misma se construye el sistema mostrado en la figura 3-8 utilizando una bomba de líquido de la compañía HARGRAVES (Figura 3-9)

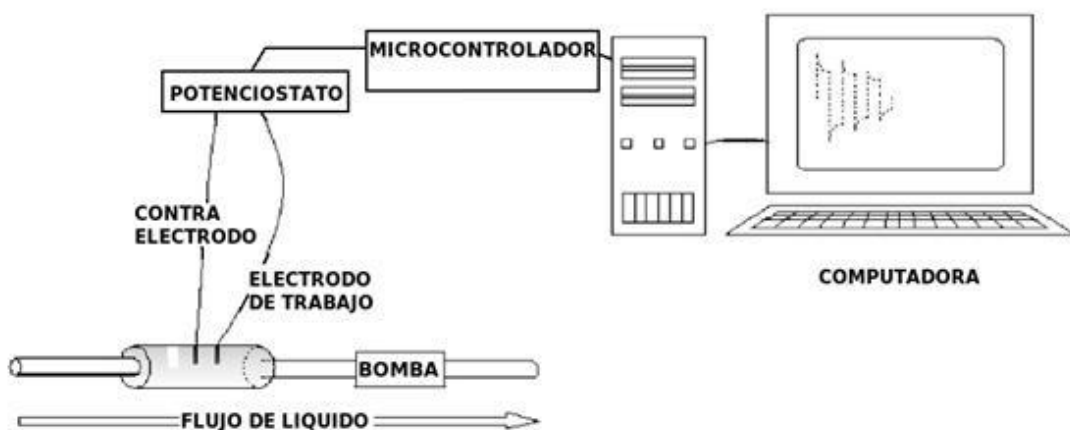


Figura 4-8 : Diagrama general de la lengua electrónica desarrollada.

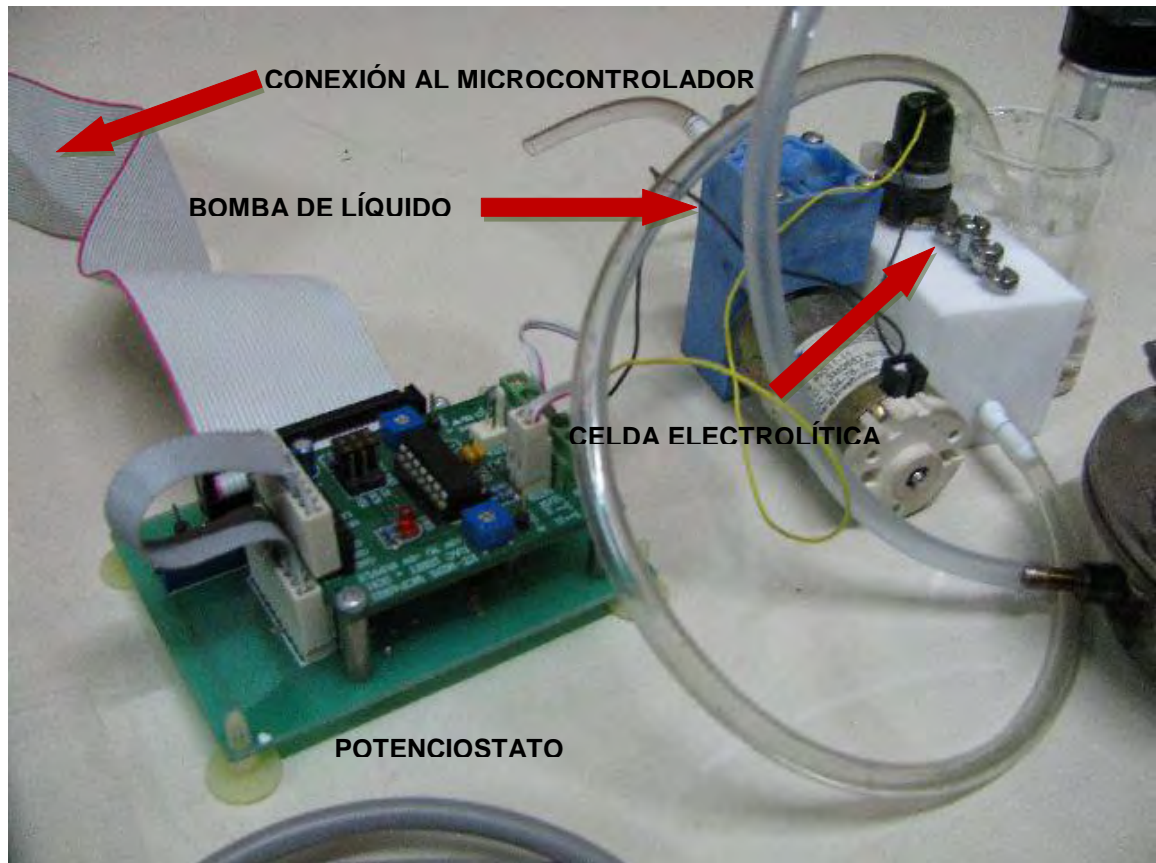


Figura 4-9 : Foto de la lengua electrónica construida.

El diagrama de bloques de la programación realizada sobre el microcontrolador se muestra en la figura 3-10, el diagrama de bloques de la programación realizada en la PC sobre el software LABVIEW 8.2.0 se muestra en la figura 3-11.

Finalmente en la figura 3-12 tenemos el panel de control de la lengua electrónica donde se establece el rango de potencial y el nombre del archivo donde se desea guardar los datos.

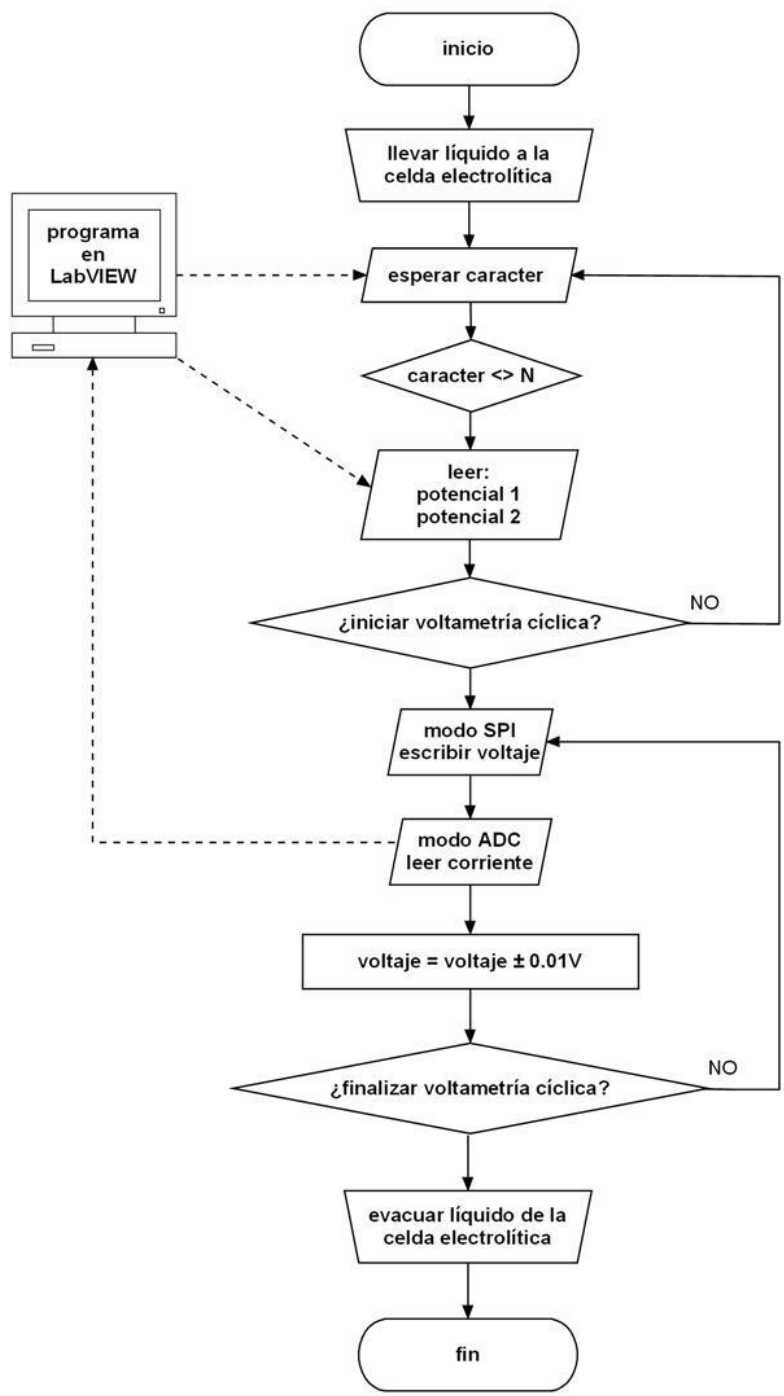


Figura 4-10 : Diagrama de bloques de la programación sobre el microcontrolador.

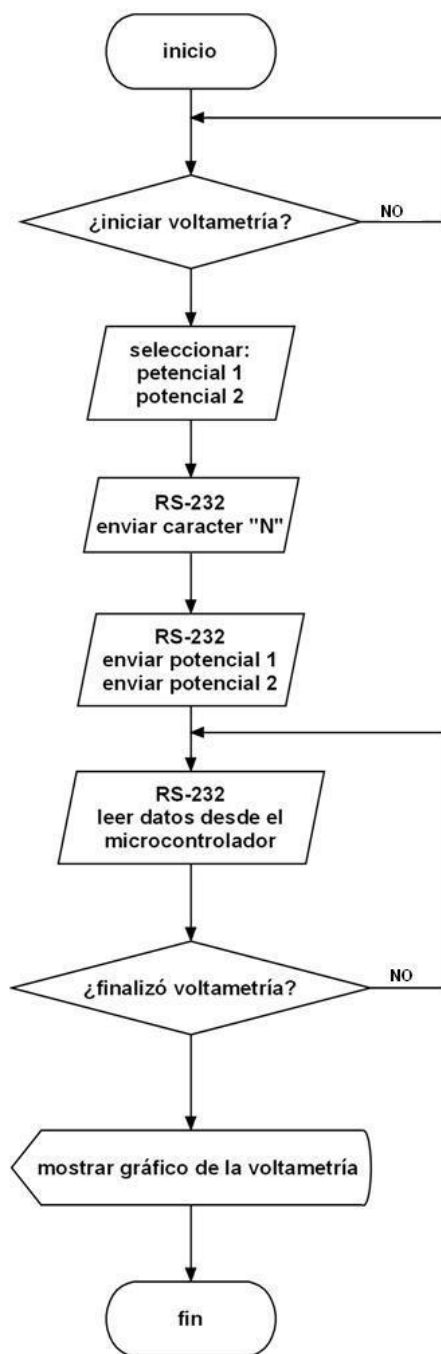


Figura 4-11 : Diagrama de bloques de la programación realizada en LABVIEW

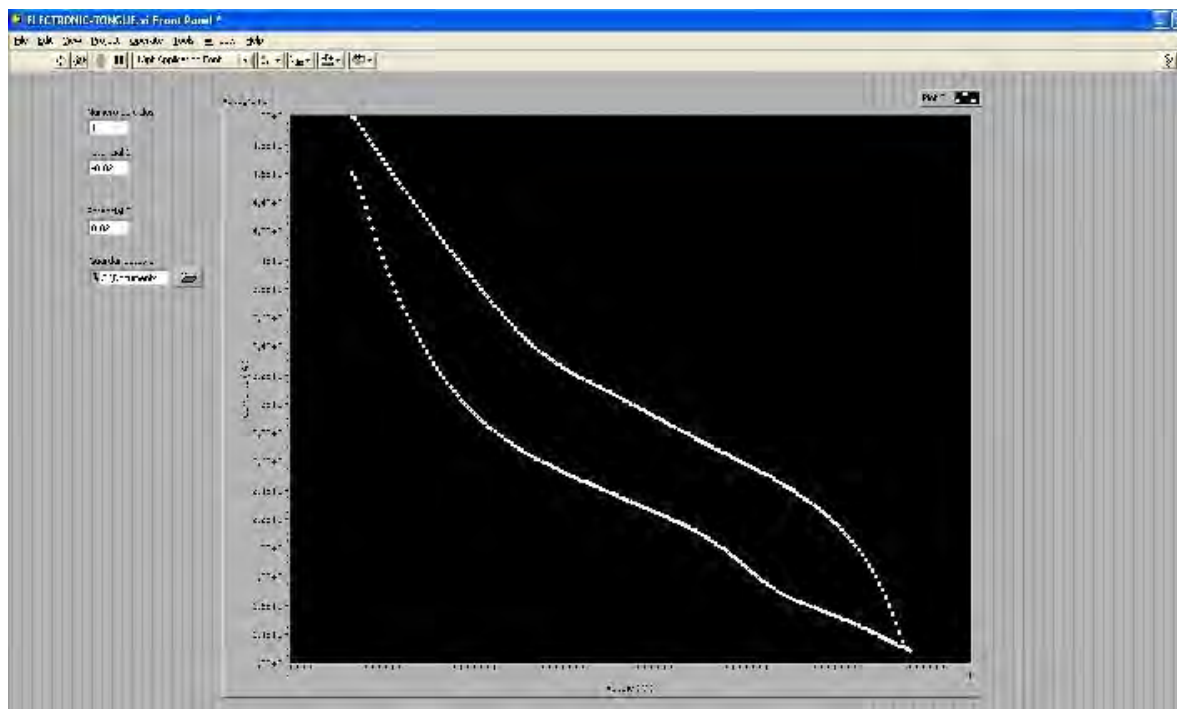


Figura 4-12 : Panel de control para la lengua electrónica, a la derecha se puede seleccionar el número de ciclos y los potenciales en los que se desea trabajar, así como crear el archivo en donde se guardarán los datos. El fondo negro es para graficar la curva I vs V de la voltametría cíclica.

4.2 Nariz Electrónica

4.2.1 Hardware

La fase gaseosa de los piscos se analiza usando cuatro diferentes sensores de gas de empresa Fígaro, estos sensores no son específicos sino que pueden detectar varios gases simultáneamente sin discriminarlos, sin embargo tienen una mayor sensibilidad para ciertos gases; las especificaciones de cada sensor utilizado son:

- *TGS 813*: Sensor de Gases Combustibles
- *TGS 822*: Sensor de Solventes Orgánicos
- *TGS 825*: Sensor de H₂S
- *TGS 826*: Sensor de amonia

El circuito interno de un sensor FIGARO se describió en la figura 2-10. El voltaje de calentamiento en el pin 5 (V_H) es establecido por el MCP4922; pero este dispositivo no puede entregar la corriente necesaria por lo que se construye el circuito adicional mostrado en la figura 3-12 que se compone de un seguidor de voltaje alimentado por dos transistores en conexión Darlington que suministran la corriente necesaria para el calentamiento del horno interno en cada sensor.

El voltaje en el pin 4 (V_{RL}) varía en función de los gases censados y se miden con un Convertidor Analógico-Digital en cada sensor. El diseño en CIRCAD de este circuito se imprime sobre fibra de vidrio como se muestra en la figura 3-13, esta placa se interconecta a otra, que contiene los sensores de gas mediante un conector Molex que tiene como salida V_H y GND .

La placa que contiene los sensores de gas (figura 3-14) constituye la cara inferior (o soporte) de la cámara de gas. En el diseño de ésta placa se evita el paso de

pistas en la zona que será parte de la cámara de gas y en la fabricación se utiliza baquelita (material presente en tapas de medicamentos) para evitar contaminar los vapores de los piscos a analizar.

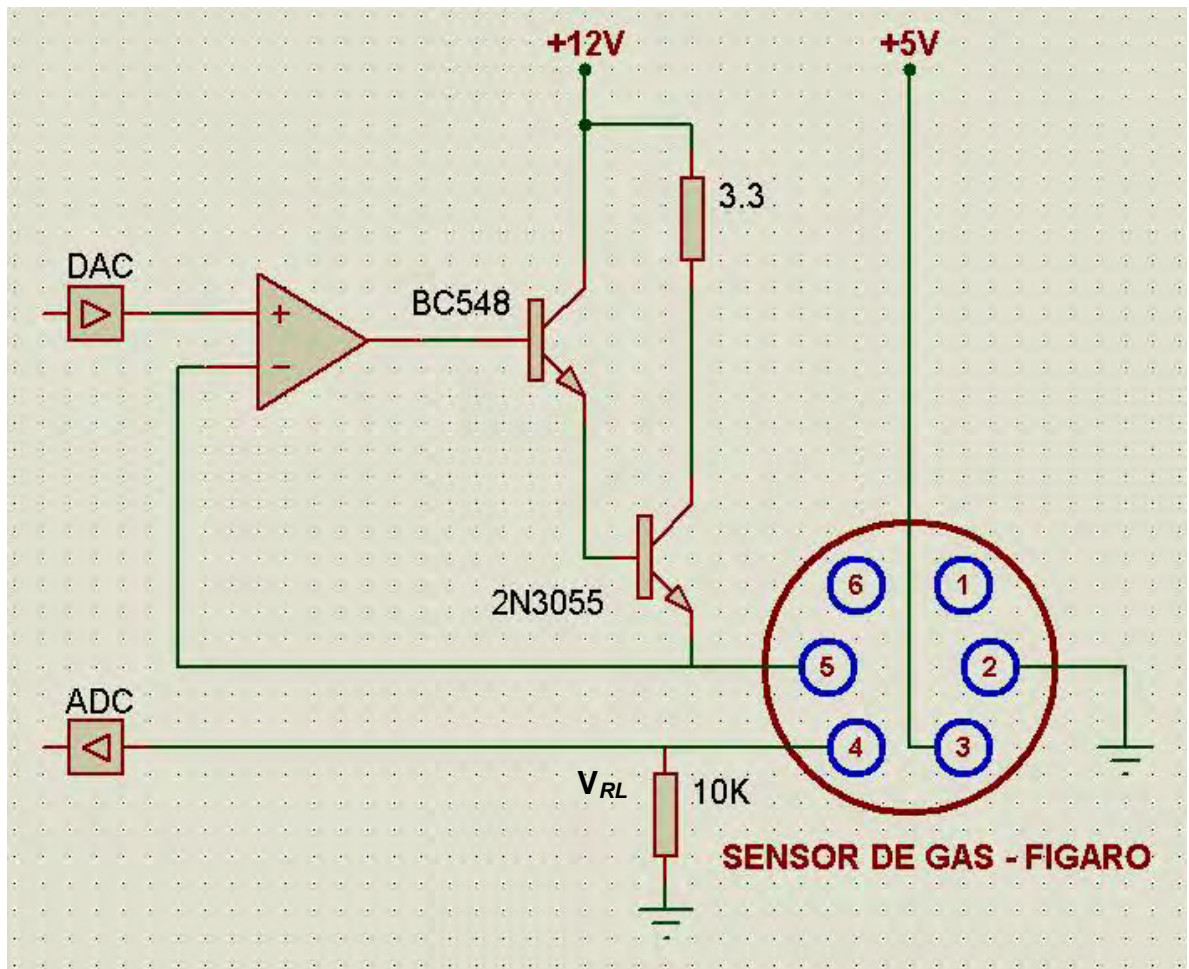


Figura 4-13 : Circuito electrónico de alimentación y censado de un sensor TGS de FIGARO.

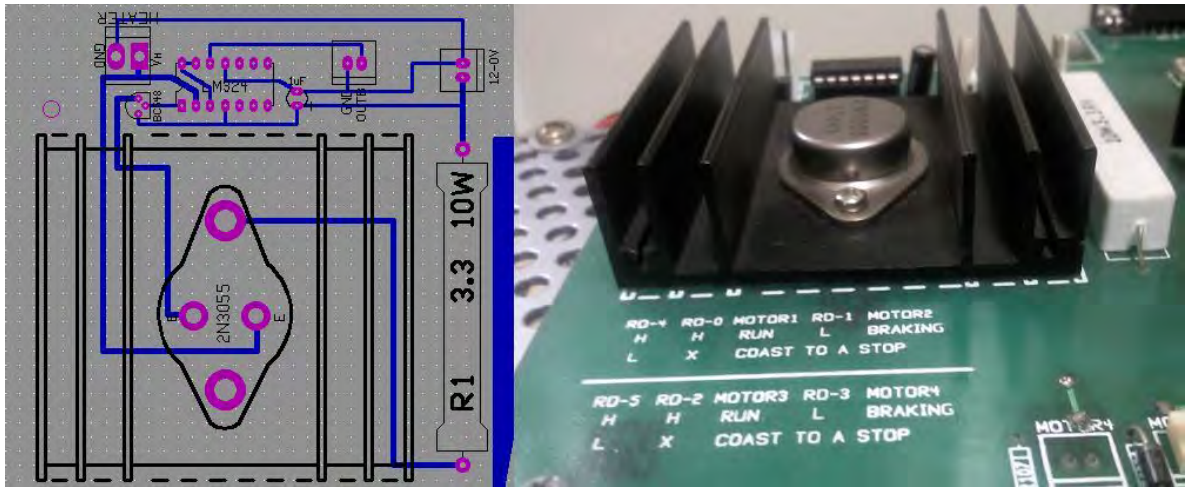


Figura 4-14 : Diseño y fabricación de un circuito que se utiliza como fuente de corriente para el calentamiento de los hornos internos de cada sensor de gas.

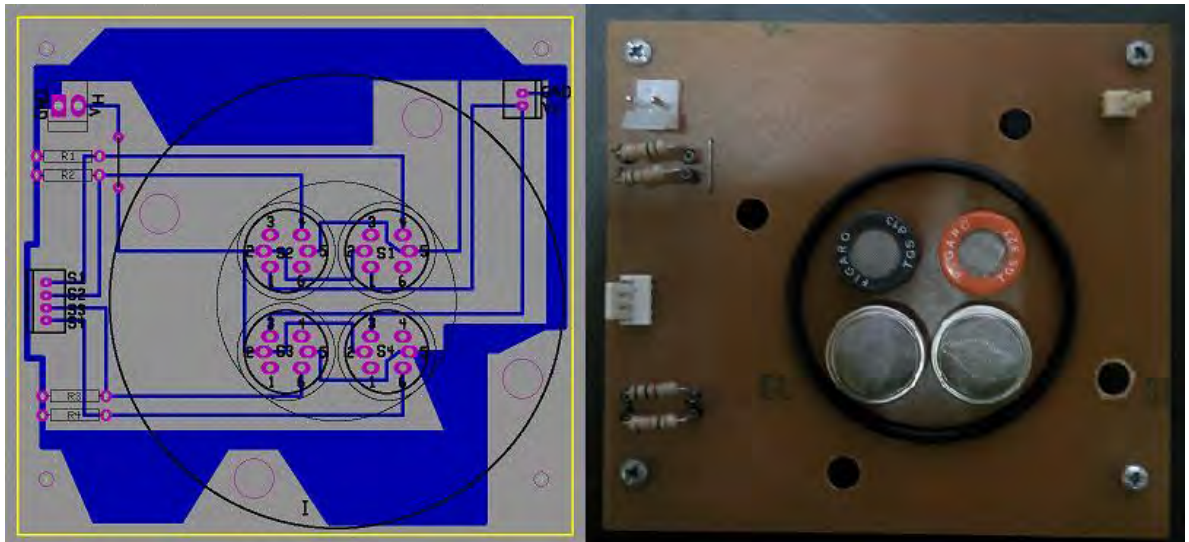


Figura 4-15 : Diseño y fabricación de la placa que contiene los cuatro sensores FIGARO, y que es la base de la cámara de gas (obsérvese los cuatro agujeros para su unión a otra estructura)

La entrada, retención y expulsión de los vapores del Pisco en la cámara de gas se realiza con una bomba (figura 3-16) y una válvula (figura 3-17), ambos operan a 12VDC y son controlados por el PIC18F4523.

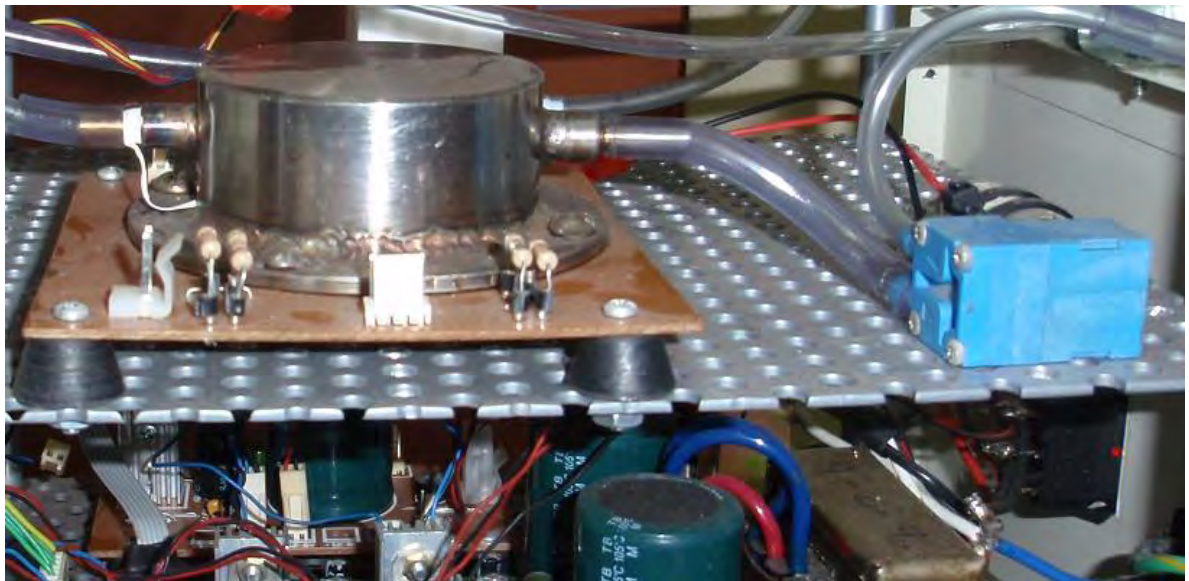


Figura 4-16 : Cámara de gas lista para almacenar el vapor del Pisco, dentro de él se encuentra los sensores, se muestra también el conexionado con una bomba DC en la entrada.

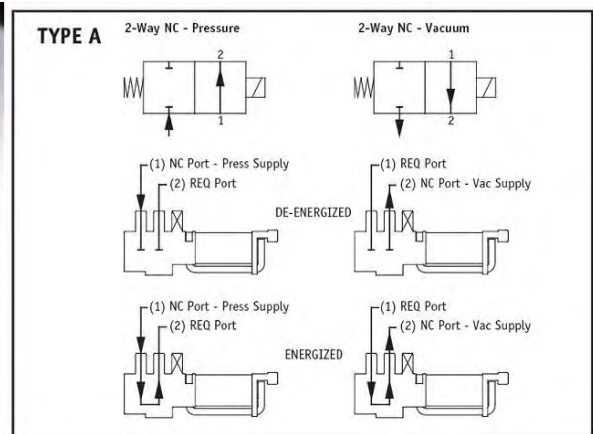


Figura 4-17 : Válvula utilizada para permitir el flujo o retención del gas.

Como el microcontrolador no puede entregar la corriente necesaria al motor y válvula, se utiliza un puente H (figura 3-18), el cual, es un circuito integrado diseñado para activar o desactivar dispositivos que tengan cargas inductivas tales como: relés, solenoides, motores paso a paso y DC que por lo general requieren de mayor voltaje y corriente (4A a 46VDC como máximo) que las proporcionadas por señales digitales. El control de estos dispositivos depende del estado lógico en sus entradas como se muestra en la figura 3-19.

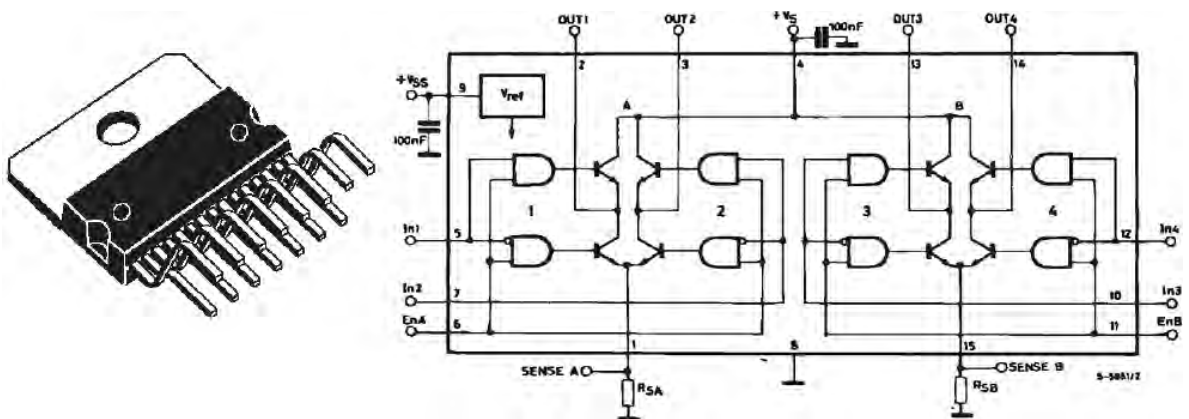


Figura 4-18 : Puente H (L298N) y su circuito interno.

En la figura 3-20 se presenta el circuito construido en base al puente H para el control de la bomba y válvula.

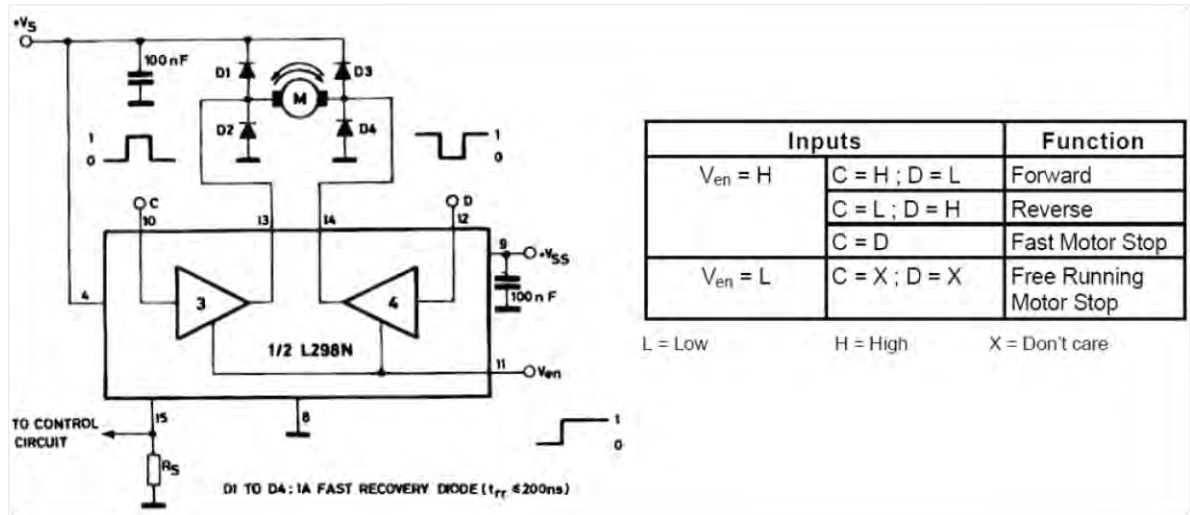


Figura 4-19 : Circuito de control para un motor paso a paso.

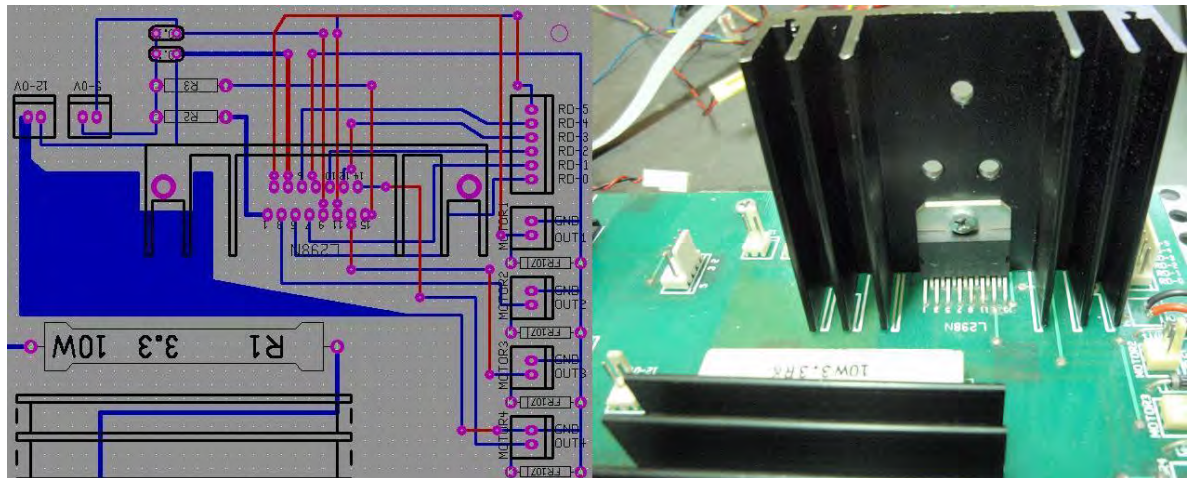


Figura 4-20 : Diseño del circuito para la conexión de bomba, válvula y microcontrolador con el L298N

4.2.2 Software

La figura 3-21 muestra el diagrama del sistema realizado donde se utilizan los pines RA1, RA2, RA3, RA4 como convertidores A/D en cada uno de los cuatro sensores de gas. Los pines RD0, RD1, RD2, RD3, RD4 y RD5 del microcontrolador se configuran como salidas digitales para controlar el L298N que a su vez controla el motor y válvula.

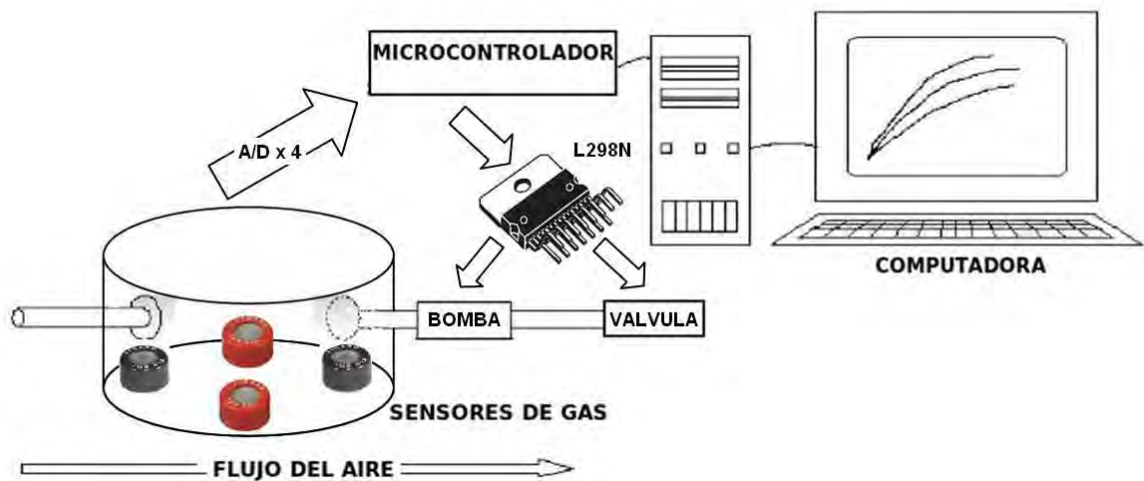


Figura 4-21 : Diagrama del sistema de nariz electrónica desarrollado.

En la figura 3-22 se muestra el diagrama de bloques de la programación realizada sobre el microcontrolador, la programación realizada en la PC sobre el software LABVIEW 8.2.0 se representa en la figura 3-23.

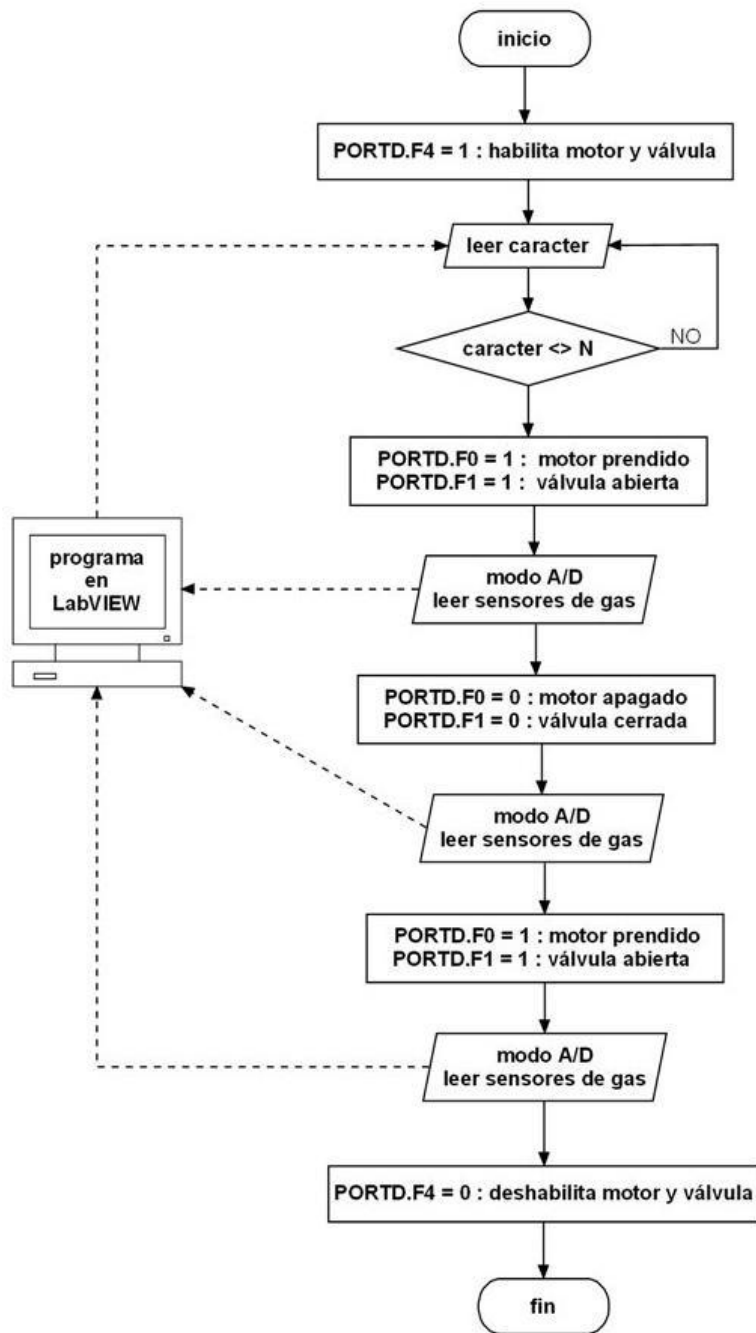


Figura 4-22 : Diagrama de la programación realizada en el microcontrolador PIC18F4523

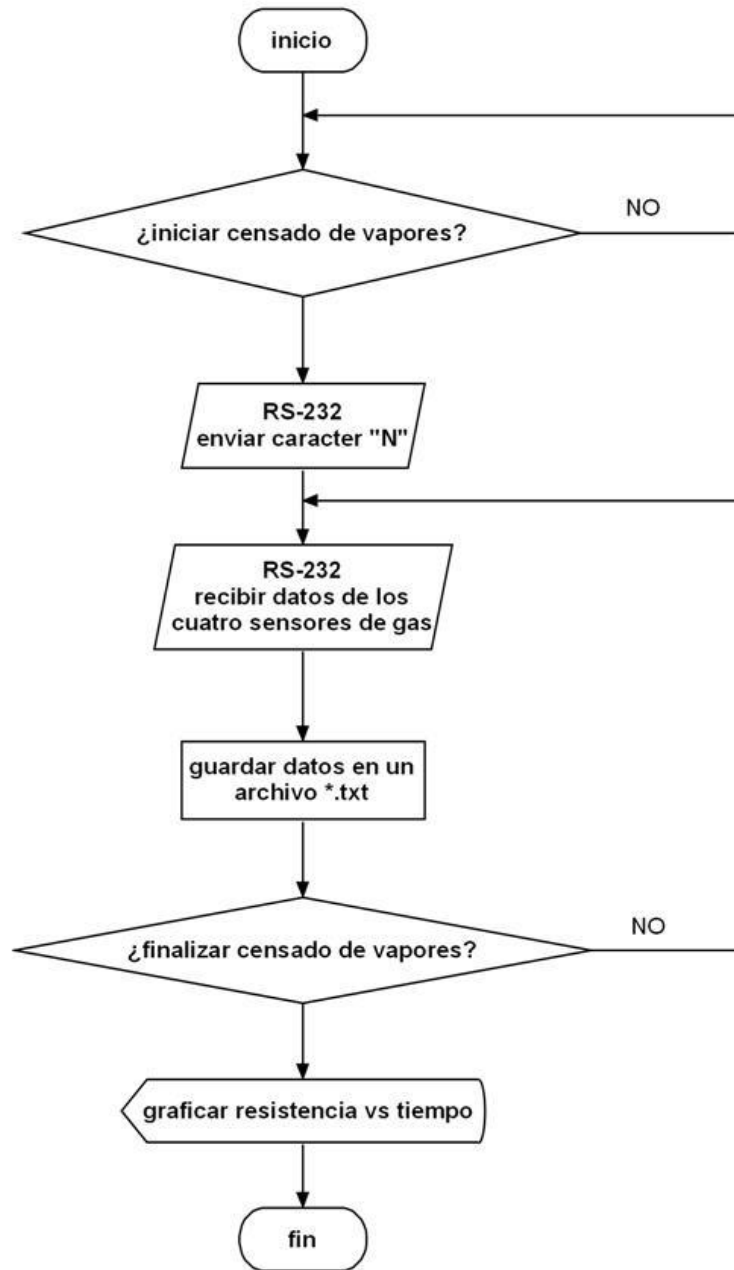


Figura 4-23 : Diagrama de la programación realizada en LABVIEW 8.2.0

En la siguiente figura tenemos el panel de control para la nariz electrónica, donde elegimos o creamos el archivo en donde se guardarán los datos obtenidos; también muestra cuatro ventanas en donde se mostrará los gráficos de resistencia vs tiempo para cada sensor de gas.

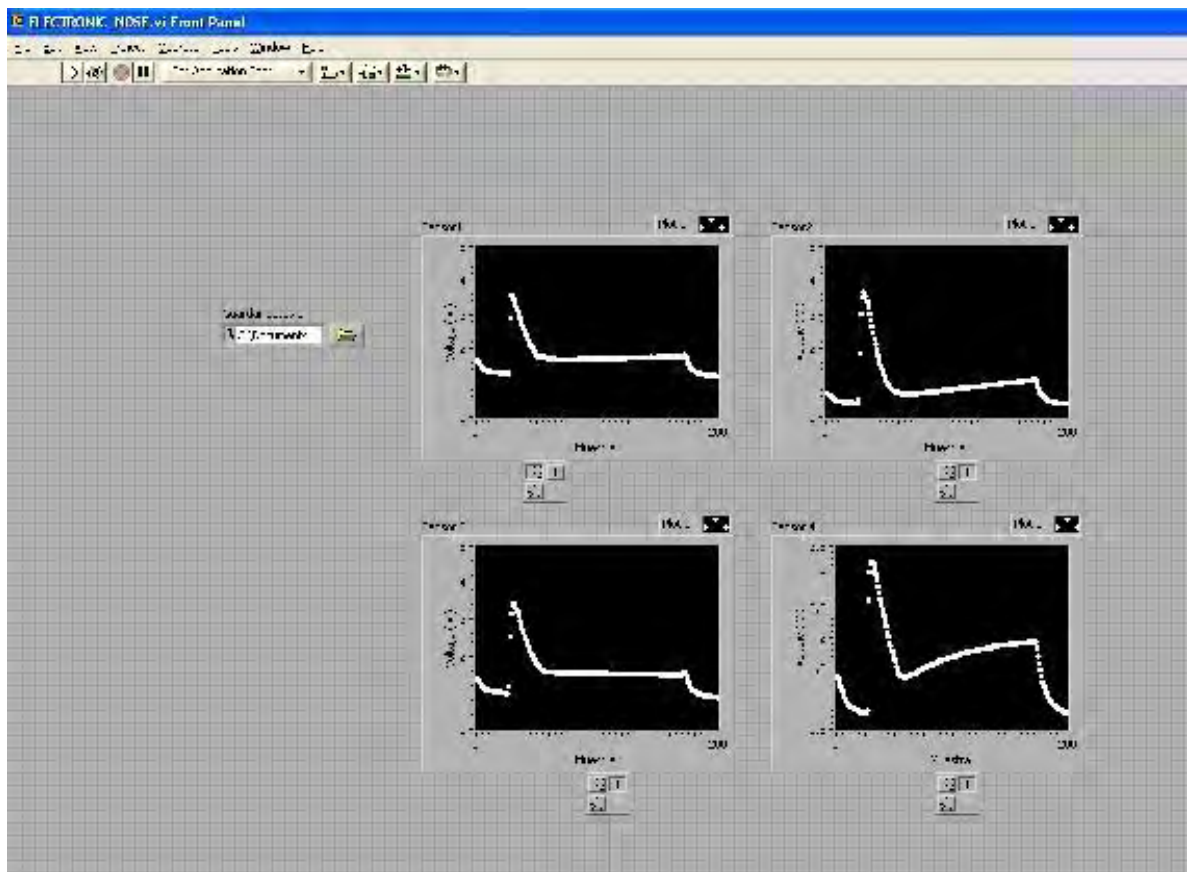


Figura 4-24 : Panel de control realizado en LABVIEW para la nariz electrónica.

4.3 Implementación sobre el chasis

La integración de la nariz y lengua electrónica se ha logrado colocándolos en una caja. Tanto la electrónica como las cámaras de medición y las bombas de succión se encuentran en un chasis el cual tiene dos tubos como entradas, uno para la succión del vapor del pisco y otro para la succión del pisco, los otros dos tubos se utilizan para la evacuación de las muestras de vapor o líquido del pisco luego de la respectiva medida.

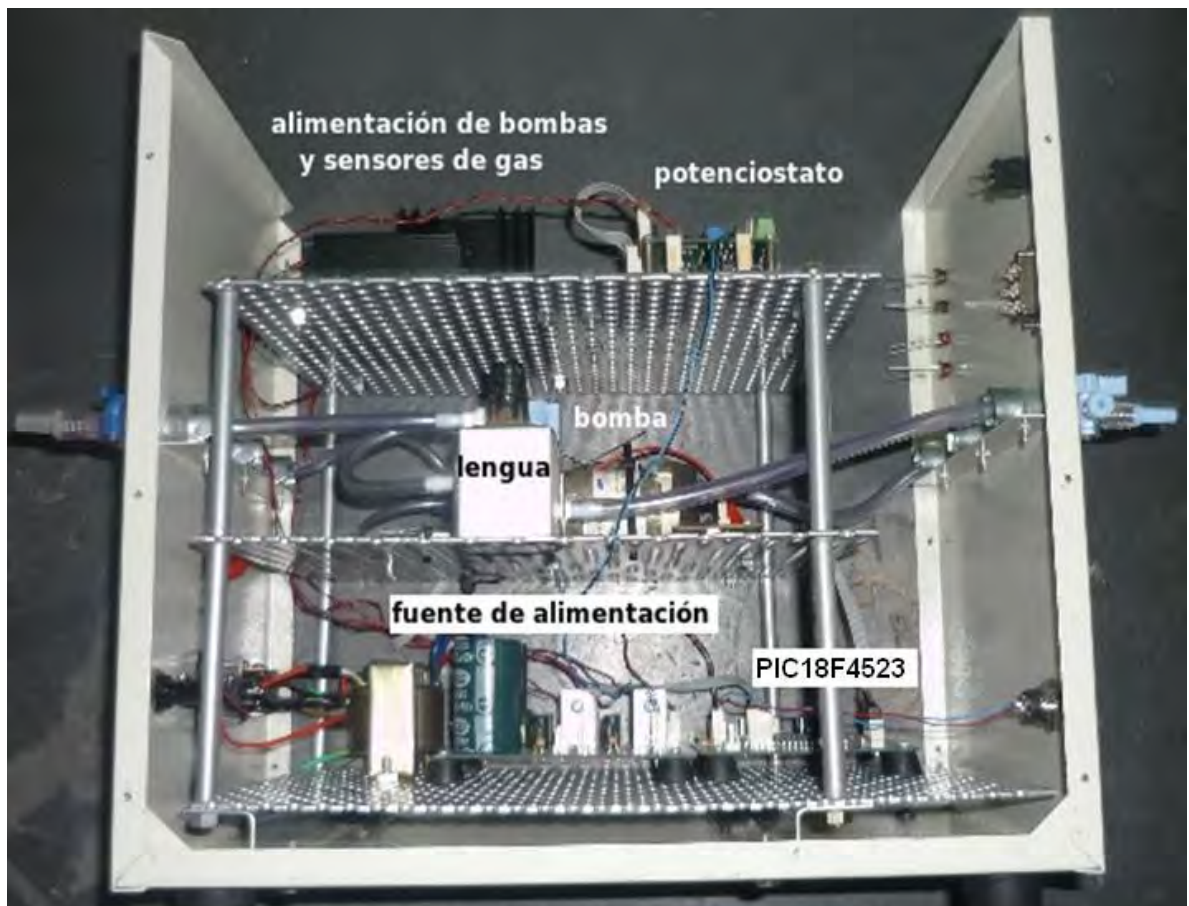


Figura 4-25 : Vista lateral del prototipo realizado, en el segundo nivel se observa la celda electroquímica donde se realiza la voltametría cíclica (lengua electrónica)

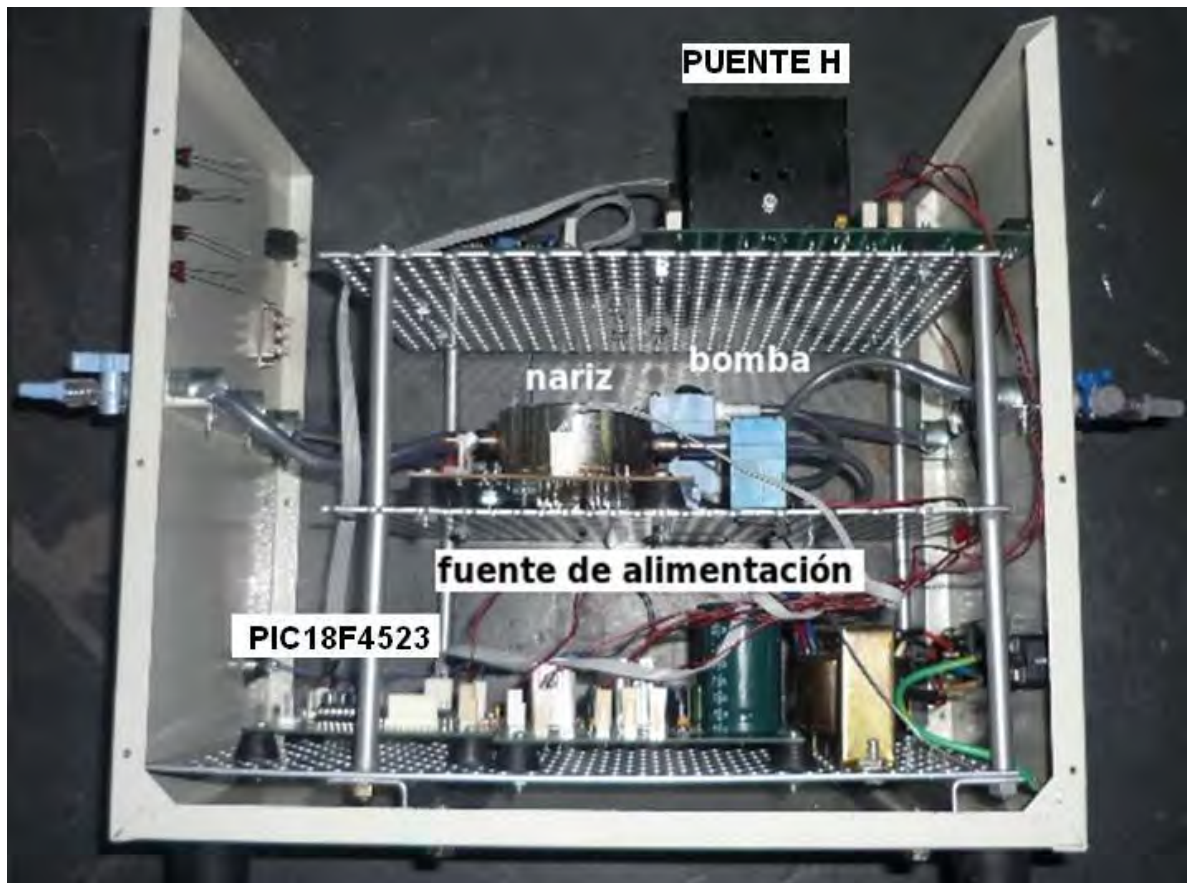


Figura 4-26 : Vista lateral, en el segundo nivel se puede observar la cámara de gas (nariz electrónica) donde se analiza los vapores de pisco.

Los periféricos del prototipo construido considera conexión serial con una PC, entrada y salida del pisco (líquido y vapor), selección del electrodo de trabajo (Au ó Pt) en la voltametría cíclica y leds indicadores de los procesos en ejecución.



Figura 4-27 : Vistas frontales del prototipo realizado y las funciones de sus periféricos.



Figura 4-28 : Equipo de lengua y nariz electrónica construido.

4.4 Programa de reconocimiento de patrones

Tres o más variables pueden tener relaciones que pueden ser de diversos tipos. Descriptivas como establecer perfiles, separación de grupos, segmentación, determinar influencias eficientes entre varias variables, etc.

En general se las clasifica en dos grandes grupos [24]:

1. Métodos explicativos: como regresión lineal, análisis discriminante, regresión logística, modelos de respuesta probit, logic, modelos loglineales, etc.
2. Métodos descriptivos: como análisis de conglomerados, análisis factorial, análisis de componentes principales, análisis de correspondencias simples y múltiples, etc.

Este tipo de análisis ha avanzado mucho y hoy ocupa el corazón del análisis estadístico avanzado. Desafortunadamente es exigente y poco amigable en comprensión matemática aunque lo es gráficamente.

La gran virtud de este tipo de análisis es que sintetiza las relaciones entre las variables estudiadas, que de otro modo, tendrían que establecerse con los análisis anteriores, largos y que conllevan a equivocaciones.

El análisis de los datos que se integra a una nariz electrónica tiene su origen en la química analítica [25]. Debido a que es necesario comprimir y extraer toda información relevante del voluminoso conjunto de datos obtenidos, ya que en muchas ocasiones la información esencial no depende de variables aisladas sino de la interrelación entre las mismas. La técnica de *análisis de componentes principales* (PCA; siglas en ingles) es un método estadístico clásico. Este algoritmo cae dentro de las técnicas denominadas reconocimiento de patrones o técnicas de inteligencia artificial y permite reducir, representar y extraer

información relevante al mismo tiempo [26]. Es una forma de identificar patrones en datos y expresarlos de tal manera que se resalte sus similitudes y diferencias. El PCA es un procedimiento matemático que transforma un gran número de variables que posiblemente estén correlacionadas en un número pequeño de variables no correlacionadas llamadas componentes principales. El algoritmo PCA suele ser clasificado como un método no supervisado de reconocimiento de patrones, ya que su uso más extendido con las narices electrónicas se limita a representar bidimensionalmente un conjunto de medidas para ver si se pueden formar agrupaciones ("clusters") espontáneas entre las diferentes medidas realizadas. El primer componente principal toma en cuenta la máxima varianza en los datos, y las siguientes componentes toman en cuenta la máxima varianza posible remanente. La varianza es un estimador de la divergencia de una variable respecto del valor medio de todos los datos.

La medición de j parámetros o "variables" de i muestras u "objetos", pueden representarse por la matriz: X_{ij} . Por tanto cada medición de una muestra, se expresa como un vector en el espacio j -dimensional. El PCA permite reducir las dimensiones de dicho espacio.

Usando el PCA los datos del espacio j -dimensional, por lo general, se proyectan en el plano formado por la componente principal 1 (PC1, es la dirección en el espacio j -dimensional, donde está la mayor variancia de X) y la componente principal 2 (PC2, es la segunda dirección en importancia donde está la variancia de X); pero también es posible proyectar los puntos sobre el espacio formado por las primeras tres componentes principales.

El PCA usa el algoritmo NIPALS (Non-linear Iterative Projections by Alternating Least-Squares), inventado por Herman Wold en 1966. El primer paso es centrar cada objeto de la matriz respecto de la media \bar{x}_j como se observa en la ecuación:

$$x_j = x_j - \bar{x}_j$$

Luego se crea un modelo lineal, el cual consta por un término llamado de estructura, formado por el producto de dos matrices (TPT), y el término de error residual, E, o la parte de la matriz que no pudo ajustarse al término de estructura, como se observa en la ecuación:

$$X = TP^T + E$$

O en forma equivalente:

$$X = \sum_{w=1}^A t_w p_w^T + E$$

donde A, es el número de componentes principales del modelo, t_w es el vector de "score" para la componente w y p_w es el vector de "loading" para la componente w. El algoritmo NIPALS calcula sucesivamente cada t_w , p_w y cada E_w que es la matriz de error para cada componente principal w. Los gráficos que se utilizan en el presente trabajo son los gráficos de "score" con dos componentes principales PC1 y PC2.

El Software de reconocimiento de patrones basado en el análisis multivariado se ha desarrollado usando funciones especiales en Matlab®. La figura 3-29 muestra el algoritmo.

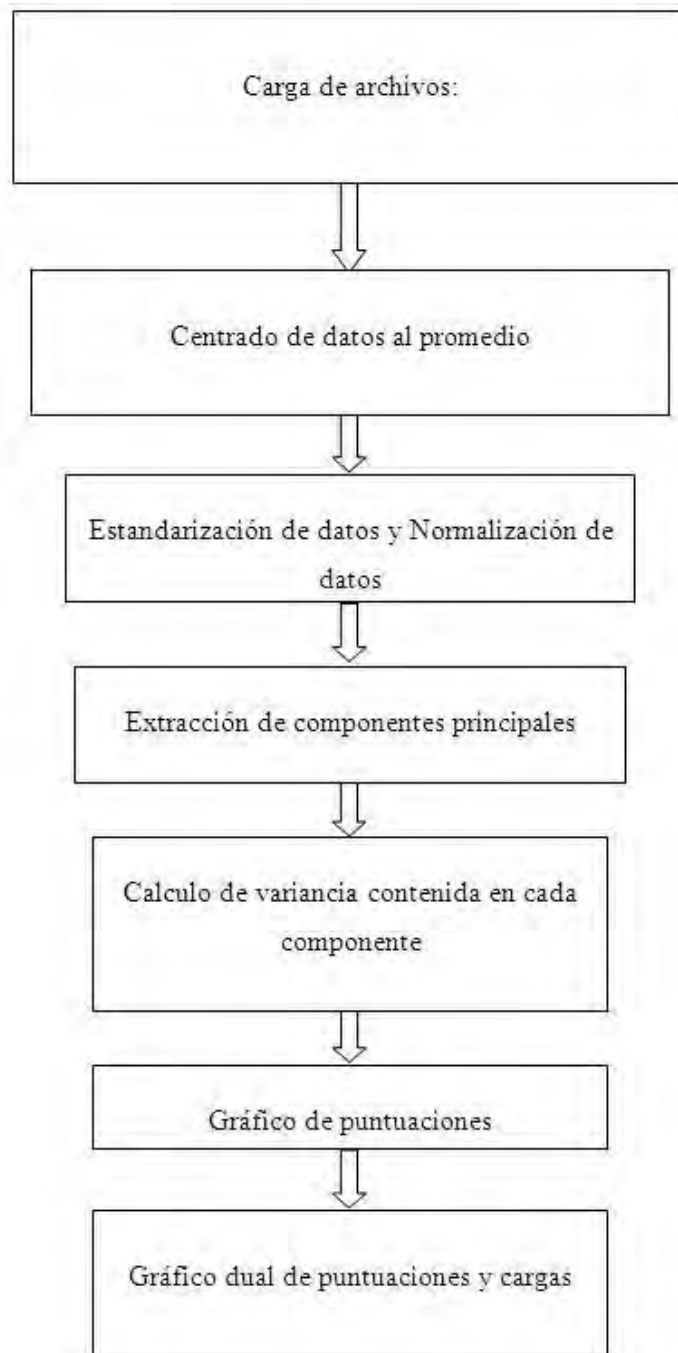


Figura 4-29 : Algoritmo del programa de análisis multivariado

5 RESULTADOS

Para las medidas con la lengua y nariz electrónica se usaron 15 mL de pisco de los siguientes piscos (figura 4-1):

DU0: Destilado de Uva (Fina Estirpe)

AR1: Pisco Aromático (Mosto Verde - Ocuaje)

AR2: Pisco Aromático (Viejo Tonel-MOSCATEL)

AR3: Pisco Aromático (PAYET)

PA1: Pisco Acholado (Quiñones)

PA2: Pisco Acholado (Bianca)

PA3: Pisco Acholado (Biondi)

PP1: Pisco Puro (Bianca)

PP2: Pisco Puro (Ocuaje)

PP3: Pisco Puro (Payet)

Para verificar que los piscos que se usarán tienen diferencias en cuanto a su composición se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3800. Los parámetros del método son: temperatura del inyector: 250 °C (5 min), Temperatura del horno: 60 °C (0,25 min), 65 °C a 5°/min (0 min) y 200 °C a 36°/min (0 min), Temperatura del detector: 280°C (5 min), presión: 5 psi, flujo: 1.3 ml/min, Split ratio: 50. En la figura 4-2 se muestra que se distingue claramente los tipos de

pisco, el destilado de uva es un pisco adulterado y se observa que está muy alejado de los otros piscos.

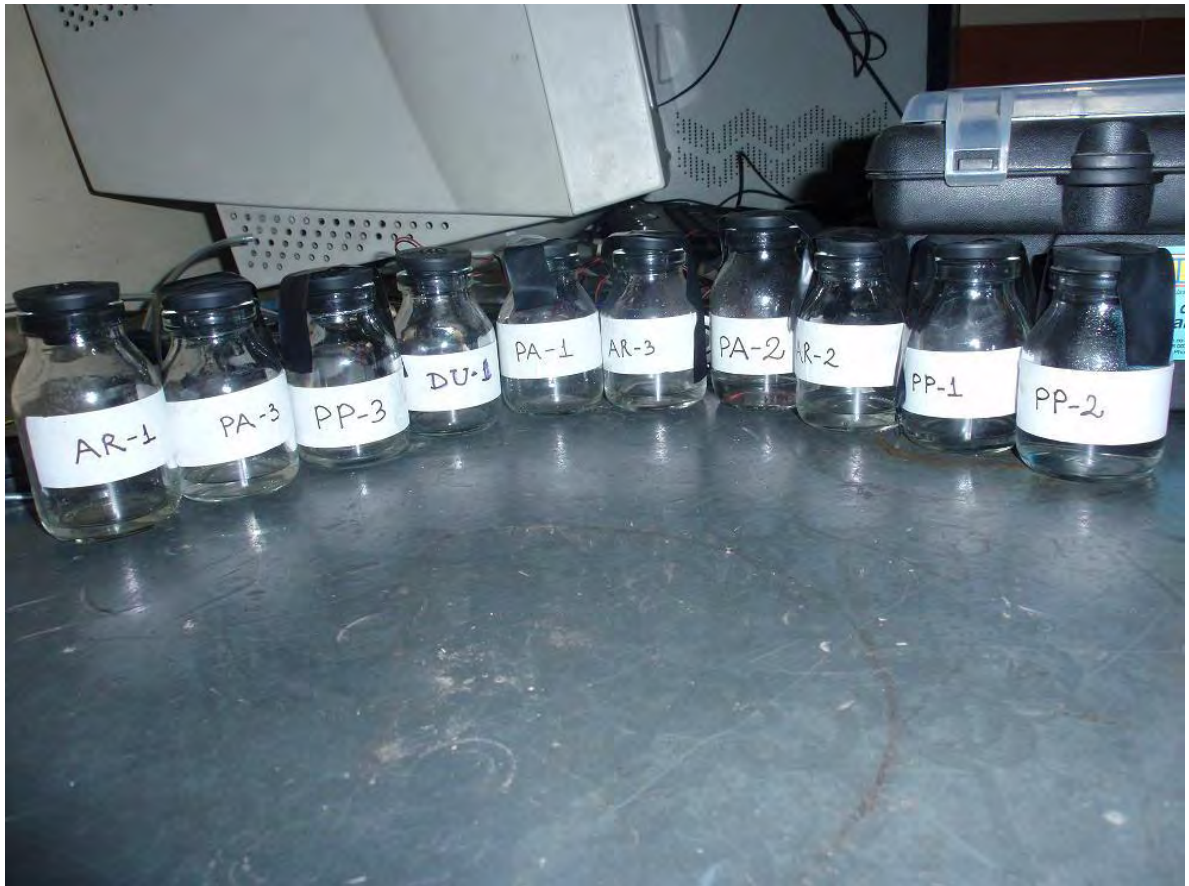


Figura 5-1 : Piscos colocados en porta-muestras para su análisis.

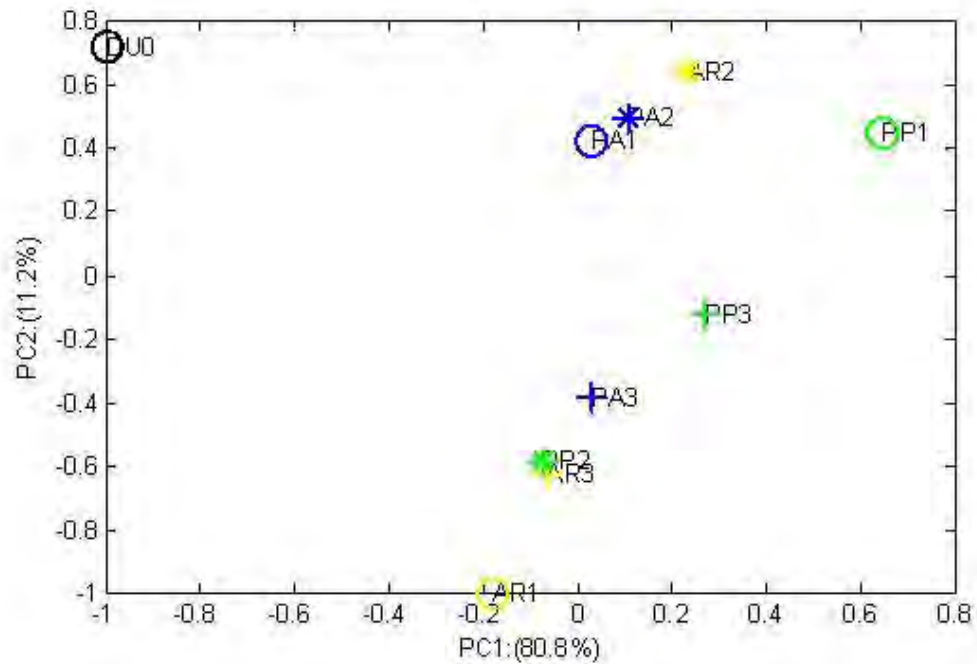


Figura 5-2 : PCA normalizado de las muestras de piscos analizados por cromatografía de gases

En la figura 4-3 se observan la respuesta de los cuatro sensores de gas a dos tipos de pisco. Se puede ver que cada sensor tiene una respuesta característica. En la lengua electrónica cada electrodo también tiene respuesta característica para cada pisco (ver figura 4-4). En la Fig. 29 se muestra la voltametría de -0.82 a 0.82 V de los electrodos de platino y oro a dos piscos diferentes. Se puede observar que las voltametrías cíclicas son características de cada electrodo y del tipo de pisco.

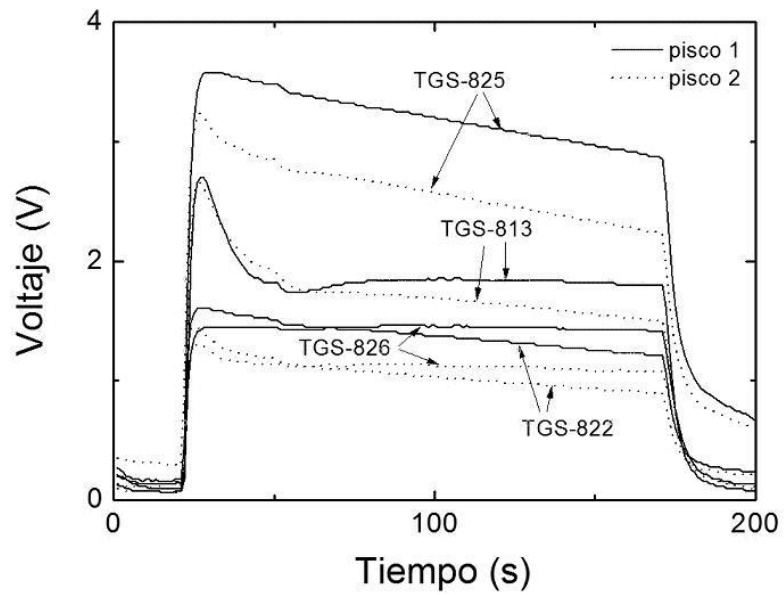


Figura 5-3 : Respuesta de los cuatro sensores de gas a aromas de dos piscos.

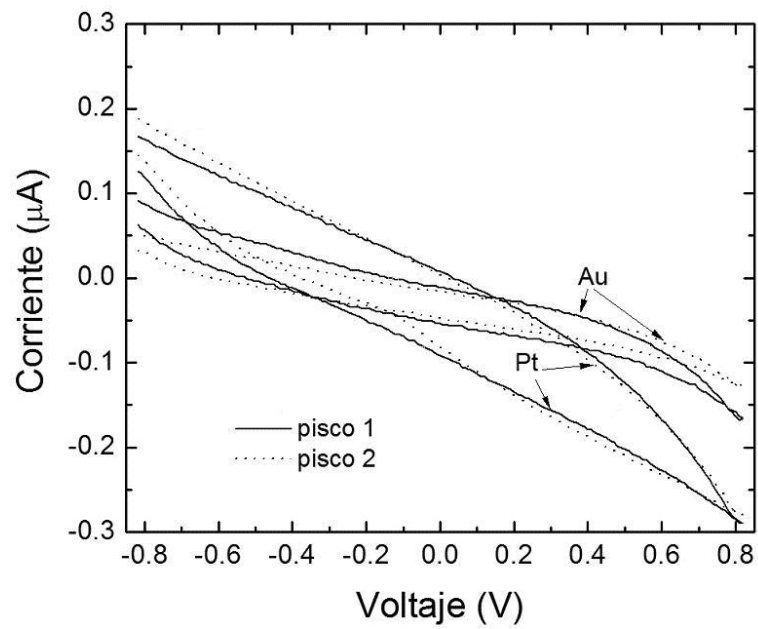


Figura 5-4 : Voltametría cíclica de los electrodos de Au y Pt a diferentes muestras de piscos

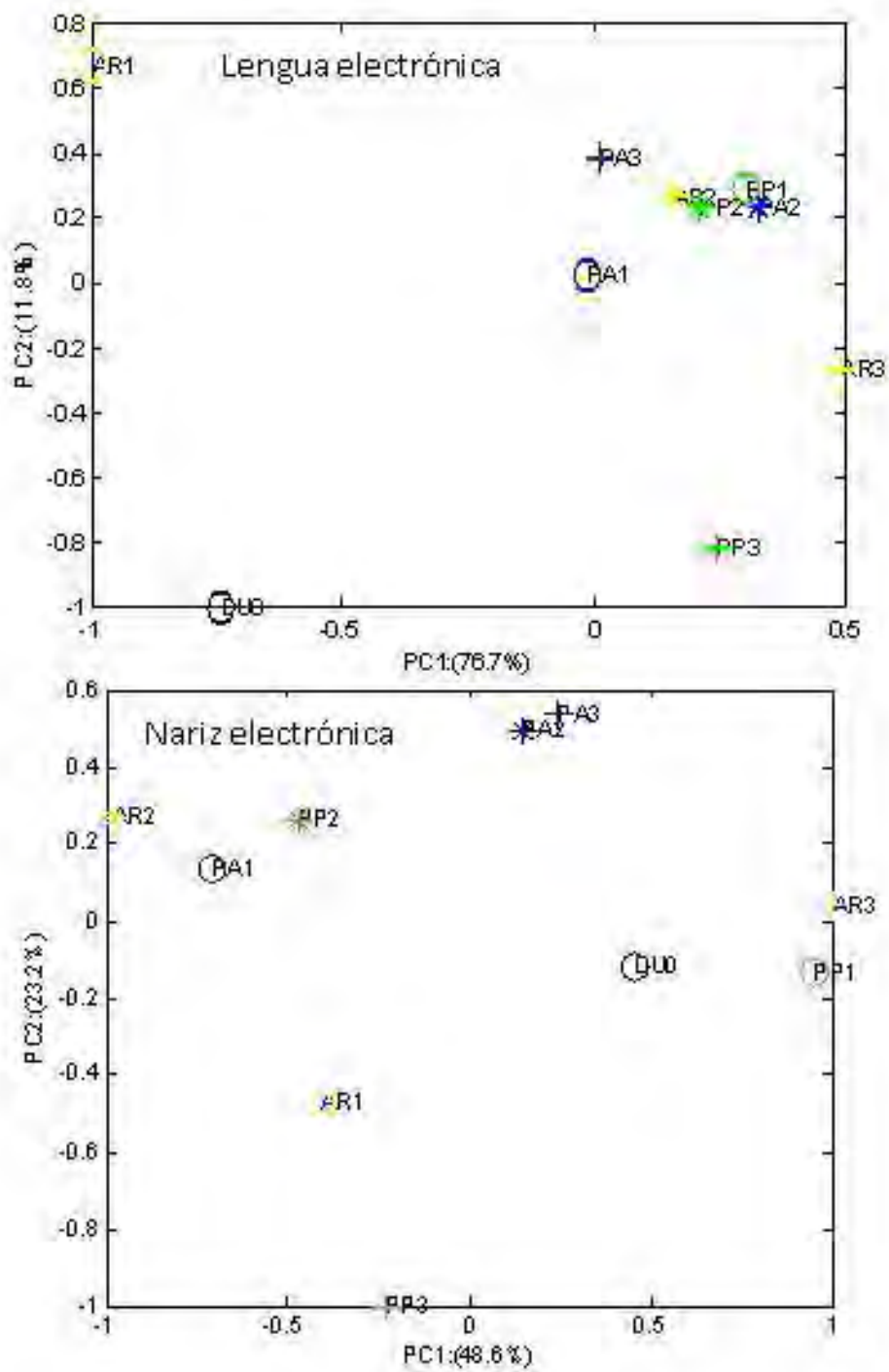


Figura 5-5 : PCA normalizado de los piscos analizados con la lengua y nariz electrónica por separado.

En la figura 4-5 se muestra un PCA para cada componente del prototipo, se observa que la lengua discrimina muy bien los diferentes tipos de pisco, mientras que la nariz no lo hace muy bien. Sin embargo si integramos ambas medidas tenemos un grafica donde se distingue claramente cada tipo de pisco como en la siguiente figura.

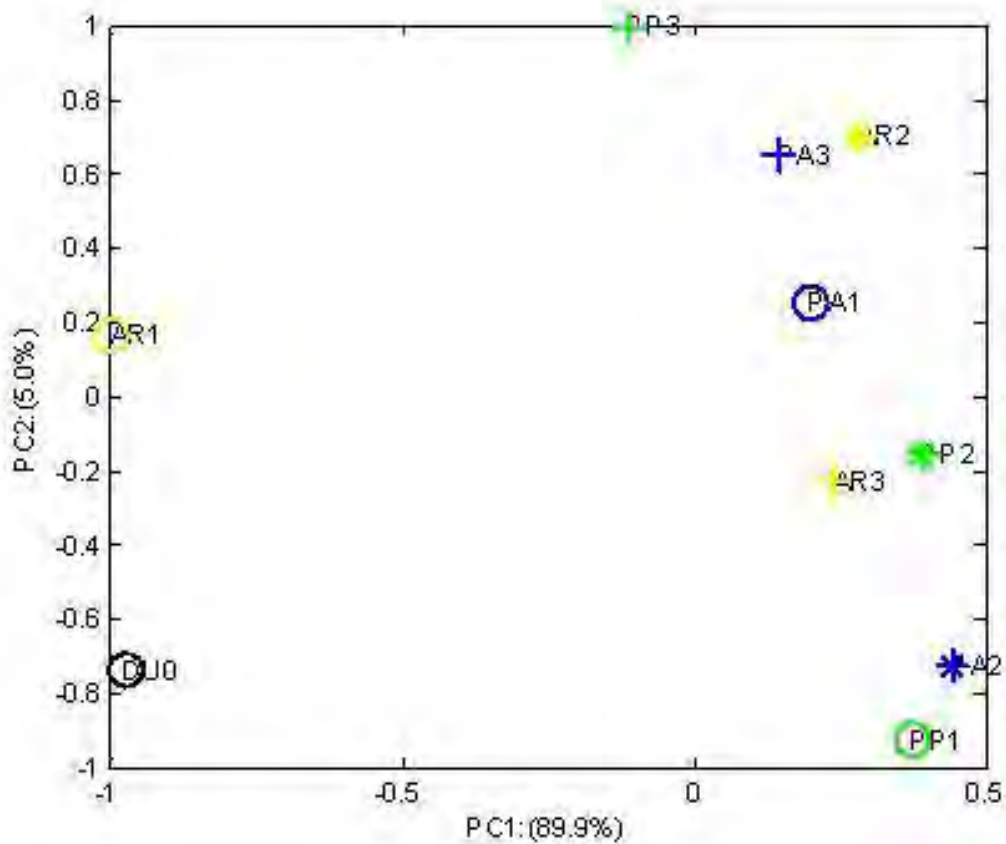


Figura 5-6 : PCA normalizado de los piscos analizados con la lengua y nariz electrónica

6 DISCUSIÓN

El prototipo desarrollado ha logrado distinguir los diferentes piscos analizados, entonces el prototipo puede realizar la caracterización organoléptica del pisco con una base de datos del o los piscos a analizar. Sin embargo para esto se tiene que extender las caracterizaciones a otros piscos y estudiar la reproducibilidad de los resultados. Este prototipo puede ser una herramienta para realizar el control de calidad de la producción del pisco, ya que no tiene limitación en cuanto al número de muestras a analizar. Hasta la fecha de redactar el presente informe no se ha encontrado publicaciones nacionales o internacionales referido a la caracterización organoléptica del pisco usando sensores integrados.

Para que el prototipo se pueda usar comercialmente se tiene que continuar optimizando, usar más sensores de gas y otros electrodos. Mejorar la resolución de los datos utilizando microcontroladores de mayor resolución. Integrar los programas desarrollados y hacerlo más amigable. Poner a prueba el prototipo en la cadena de producción del pisco, utilizarlo en diferentes etapas del mismo y ver si el equipo puede usarse en la producción del pisco. El precio del prototipo está al alcance de pequeños productores.

7 CONCLUSIONES

- 7.1 Se ha desarrollado un sistema integrado de sensores capaz de caracterizar a partir de las fases líquida y gaseosa muestras de bebidas alcohólicas como el destilado de uva y piscos de diferente variedad.**

- 7.2 Este sistema integrado, denominado Lengua y Nariz Electrónica, es capaz de distinguir el destilado de uva, utilizado frecuentemente en la adulteración del pisco, de tres variedades de piscos en tres distintas marcas simulando las distinciones que realiza un catador humano.**

8 REFERENCIAS

1. T. Tan, V. Schmitt, La lengua electrónica: Una nueva dimensión en el análisis sensorial, *Food Technology*, 2001, **55 (10)**, 44-50.
2. J. Gardner, J Yinon, Electronic Noses and Sensor for the Detection of Explosives, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 159, USA.
3. P. Ivarsson, M. Johansson, N-E Höjer, C. Krantz-Rülcker, F. Winqvistb, I. Lundström, Supervision of rinses in a washing machine by a voltammetric electronic tongue, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 851–857.
4. Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales – INDECOPI, NTP211.001.2006, Lima-Perú
5. M. Herraiz, G. Reglero, T. Herraiz, and E. Loyola, Analysis of wine distillates made from muscat grapes (Pisco) by multidimensional gas chromatography and mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 38(7) (1990) 1540-1543.
6. J.W. Gardner and P.N. Barlett, *Electronic noses: principles and applications*, Oxford University Press 1999.
6. K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko, and K. Yamafuji, Multichannel taste sensor using lipid membranes, *Sensors and Actuators B*, 2 (1990) 205-213.

7. V. Ferreira, R. Lopez, and J. F. Cacho, Quantitative-determination of the odorants of young red wines from different grape varieties, *J. Sci. Food Agric.*, **80** (2000) 1659-1667.
8. A. Guadarrama, J. A. Fernández, M. Iñiguez, J. Souto and J. A. de Saja, Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique, *Sensors and Actuators B*, **77** (2001) 401-408.
9. M. Penza and G. Cassano, Chemometric characterization of Italian wines by thin-film multisensors array and artificial neural networks, *Food Chem.*, **86** (2004) 283-296.
10. J. Lozano, J.P. Santos, M. Aleixandre, I. Sayago, J. Gutierrez, and M.C. Horrillo, Identification of typical wine aromas by means of an electronic nose, *IEEE Sens. J.*, **6** (2006) 173- 178.
11. A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, E. Di Natale, C. Mazzone, and A. D'Amico. Application of electronic tongue for quantitative analysis of mineral water and wine. *Electroanalysis*, **11** (1999) 814.

12. V. Parra, T. Hernando, M.L. Rodriguez-Mendez, and J.A. de Saja, Electrochemical sensor array made from bis-phthalocyanine modified carbon paste electrodes for discrimination of red wines, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 5177–5185.
13. V. Parra, A.A. Arrieta, J. A. Fernandez-Escudero, H. Garcia, C. Apetrei, M. L. Rodriguez-Mendez, and J. A. de Saja, E-tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes, *Sensors and Actuators B*, **115** (2006) 54–61.
14. F. Winquist, P. Wide, I. Lundstrom, The combination of an electronic tongue and an electronic nose for improved classification of fruit juices, in: Tech. Dig. of Eurosensors XII Conference, Southampton UK., Sept 13–16, 1998, IOP, Bristol, 1998.
15. S. Buratti, D. Ballabio, S. Benedetti and M.S. Cosio, Prediction of Italian red wine sensorial descriptors from electronic nose, electronic tongue and spectrophotometric measurements by means of Genetic Algorithm regression models, *Food Chemistry*, **100(1)** (2007) 211-218.

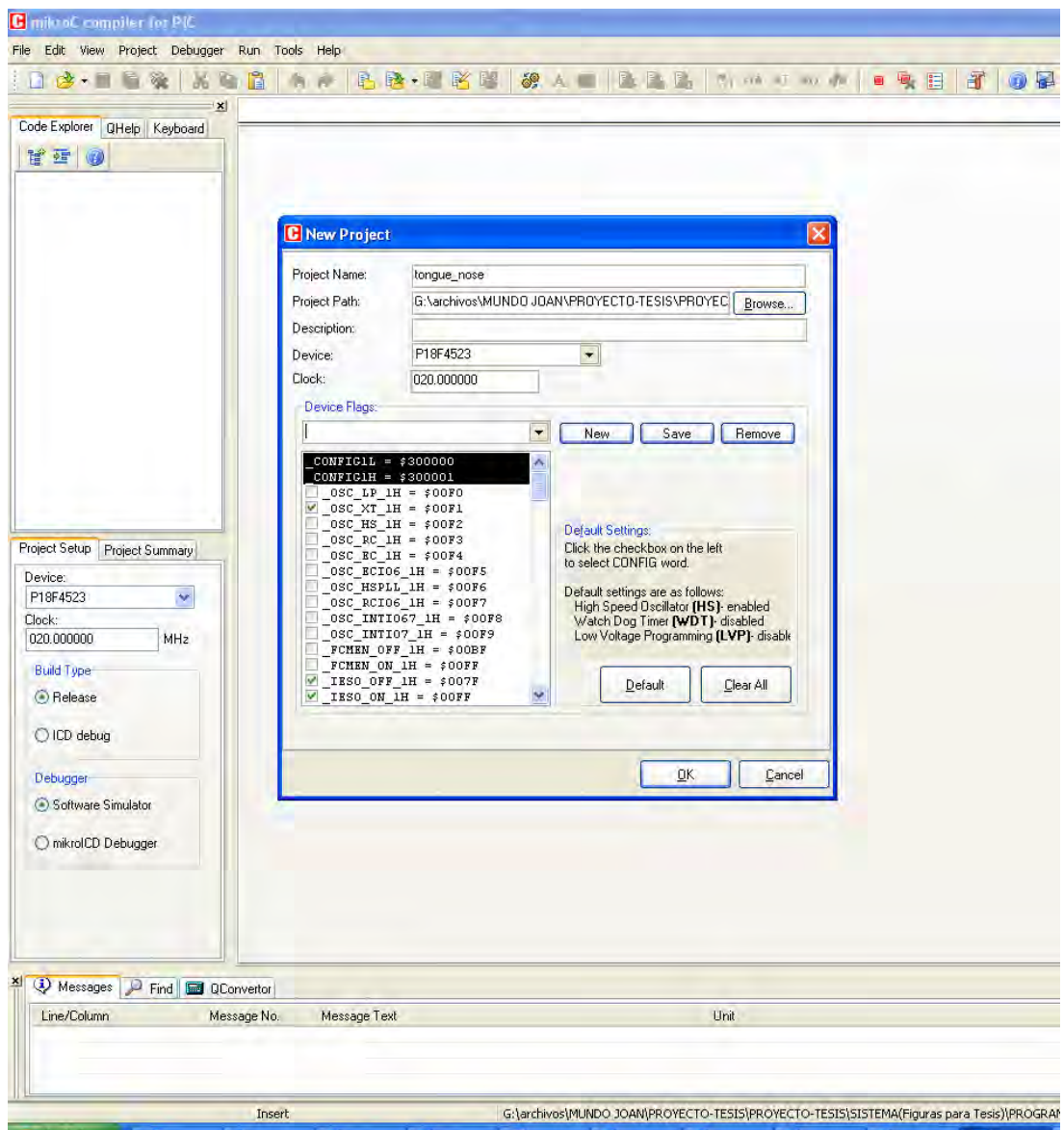
16. C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, and Y. Vlasov, Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine, *Sensors and Actuators B*, 69 (3) (2000) 342-347.
17. C. Di Natale, R. Paolesse, M. Burgio, E. Martinelli, G. Pennazza, A. D'Amico, Application of metalloporphyrins-based gas and liquid sensor arrays to the analysis of red wine, *Analytica Chimica Acta*, **513(1)** (2004) 49-56.
18. M.J. Madou, and S.R. Morrison, *Chemical Sensing With Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, 1989.
19. D. Skoog, D. West, F. Holler, S. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, THOMSON, USA, 2002.
20. R. Boylestad, L. Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, 8va Edición, PEARSON EDUCACIÓN, México, 2003.
21. <http://focus.ti.com/docs/prod/folders/print/ina116.html>

22. M. R. Ganjali, P. Norouzi, P. Daneshgar, A. Sepehri, *Development a new method for the determination of paromomycin in trace amounts by fast Fourier continuous cyclic voltammetry at an Au microelectrode in a flowing system*, Sensors and Actuators B 123 (2007) 1125–1132.
23. David K. Gosser Jr, *Cyclic Voltametry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Publishers Inc, New York, 1993.
24. P. Ciosek, R. Maminska, A. Dybko, W. Wróblewski, *Potentiometric electronic tongue based on integrated array of microelectrodes*, Sensors and Actuators B 127 (2007) 8–14.
25. Figaro USA, General Information for TGS Sensors, 2005
26. G. Comina, J. Venero, H. Alarcon y J. Solís, *Desarrollo de un Sistema Portátil de Análisis de calidad de agua*, Revista de Investigación de Física. Vol. 12 N° 1 (2009) 13-19.
27. K. Esbensen, D. Guyot, F. Westad, *Multivariate Data Analysis - in Practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design*, CAMO ASA, Trondheim, 2000.

28. K. S. Booksh, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, pp. 8145–8169, Chichester, (2000).
29. J.E. Jackson, Principal component and factor analysis: Part 1-Principal components, *J. Qual. Tech.* **3** (1981) 1.
30. <http://www.mikroe.com/eng/products/view/285/book-pic-microcontrollers-programming-in-c/>
31. Microchip Technology Inc, PIC18F4523 Datasheet, USA, 2005.
32. Microchip Technology Inc, MCP4921/4922, USA, 2007

9 ANEXOS

9.1 Programación del PIC18F4523 en MIKROC



```

1:  /*
2:  Proyecto:Lengua y Naris Electrónica
3:  Autor:   Joan Manuel Calzado Canteño
4:  Microcontrolador PIC18F4523
5:  Lima-Peru
6:  2008-2009
7:  */
8:  #include built_in.h
9:  unsigned short  jG,vG1,vG2,nsample1,nsample2,tmotor1,tmotor2,tsample1,tsample2,
ADG1,ADG2,ADG3,ADG4;
10: unsigned        iG,nsample,tmotor,tsample,vG;
11: char            hG,kG,select;
12: unsigned short  current1,current2,v1A,v1B,v2A,v2B,i1,i2,j1,j2;
13: unsigned        current,volt1,volt2,volt3,volt1A,volt2A,i,j,n1,n2;
14: char            h;
15:
16:
17: void main() {
18: PORTB = 0x00;
19: TRISB = 0x00;
20: PORTC = 0x00;
21: TRISC = 0x00;
22: PORTD = 0x00;
23: TRISD = 0x00;
24: PORTA = 0;
25: TRISA = 0xFF;
26: ADCON1 = 0 ;
27: Usart_Init(9600);
28: Spi_Init();
29:
30: PROCESO:
31: if (Usart_Data_Ready())
32: select=Usart_Read();
33: else goto PROCESO
34:
35: if (select == 'C'){           // 'C' inicializa el calentamiento
36:
37:   V_G1:
38:   if (Usart_Data_Ready()){
39:     vG1=Usart_Read();
40:     Usart_Write(vG1);
41:   }
42:   else goto V_G1
43:
44:   V_G2:
45:   if (Usart_Data_Ready()){
46:     vG2=Usart_Read();
47:     Usart_Write(vG2);
48:   }
49:   else goto V_G2
50:
51:   PORTC.F1 = 0;           // #CS = PORTC.F1
52:   PORTC.F2 = 1;           // #LDAC = PORTC.F2
53:   SPI_Write(vG1);
54:   SPI_Write(vG2);
55:   PORTC.F1 = 1;
56:   PORTC.F2 = 0;
57:   goto PROCESO
58:
59: }

```

```

60:
61: if (select == 'F'){           // 'F' finaliza el calentamiento
62:
63:     PORTC.F1 = 0;
64:     PORTC.F2 = 1;
65:     SPI_Write(0b00000000);
66:     SPI_Write(0);
67:     PORTC.F1 = 1;
68:     PORTC.F2 = 0;
69:     goto PROCESO
70:
71: }
72:
73: if (select == 'N'){           // 'N' inicia "ELECTRONIC NOSE"
74:
75:     //////////////////////////////////--> PORTD.F4=1; HABILITA BOMBA Y VÁLVULA
76:     // ENCENDIDO DE BOMBA --> PORTD.F0 = VÁLVULA   PORTD.F1 = BOMBA
77:     //////////////////////////////////
78:     ////////////////////////////////// CONVERSIÓN AD //////////////////////////////////
79:
80:     DATOSG:
81:     if(Usart_Data_Ready())
82:     hG=Usart_Read();
83:     else goto DATOSG
84:     if( hG == 'E' ){
85:     Delay_ms(1000);
86:     PORTD.F4=1;           // Habilita motor y válvula //
87:     PORTD.F0=1;         // Válvula abierta //
88:     PORTD.F1=1;         // Motor encendido //
89:     for(iG=1;iG<=21;iG++){
90:     PORTE.F5=1;
91:     Delay_ms(100);
92:     ADG_1:
93:     if(Usart_Data_Ready())
94:     kG=Usart_Read();
95:     else goto ADG_1;
96:     if (kG == 'I'){
97:     ADG1 = ADC_Read(1)>>2;
98:     Delay_us(100);
99:     Usart_Write(ADG1);
100: }
101: else goto ADG_1;
102: ADG_2:
103: if(Usart_Data_Ready())
104: kG=Usart_Read();
105: else goto ADG_2;
106: if (kG == 'I'){
107: ADG2 = ADC_Read(2)>>2;
108: Delay_us(100);
109: Usart_Write(ADG2);
110: }
111: else goto ADG_2;
112: ADG_3:
113: if(Usart_Data_Ready())
114: kG=Usart_Read();
115: else goto ADG_3;
116: if (kG == 'I'){
117: ADG3 = ADC_Read(3)>>2;
118: Delay_us(100);
119: Usart_Write(ADG3);

```

```
120: |
121:   else goto ADG_3;
122: ADG_4:
123:   if(Usart_Data_Ready())
124:     kG=Usart_Read();
125:   else goto ADG_4;
126:   if (kG == 'I'){
127:     ADG4 = ADC_Read(4)>>2;
128:     Delay_us(100);
129:     Usart_Write(ADG4);
130:   }
131:   else goto ADG_4
132:   PORTB.F5=0;
133:   Delay_ms(100);
134:   }
135:
136:   PORTD.F0=0;
137:   PORTD.F1=0;
138:   PORTD.F4=0;
139:
140:   for (iG=1;iG<=3;iG++){
141:     PORTB.F3 = 1;
142:     Delay_ms(500);
143:     PORTB.F3 = 0;
144:     Delay_ms(500);
145:   }
146:
147:
148:   PORTD.F4=1;
149:   PORTD.F0=1;
150:   PORTD.F1=1;
151:
152:
153:   for(iG=1;iG<=10;iG++){
154:     PORTB.F4=1;
155:     Delay_ms(50);
156:     ADGG_1:
157:     if(Usart_Data_Ready())
158:       kG=Usart_Read();
159:     else goto ADGG_1;
160:     if (kG == 'I'){
161:       ADG1 = ADC_Read(1)>>2;
162:       Delay_us(100);
163:       Usart_Write(ADG1);
164:     }
165:     else goto ADGG_1;
166:     ADGG_2:
167:     if(Usart_Data_Ready())
168:       kG=Usart_Read();
169:     else goto ADGG_2;
170:     if (kG == 'I'){
171:       ADG2 = ADC_Read(2)>>2;
172:       Delay_us(100);
173:       Usart_Write(ADG2);
174:     }
175:     else goto ADGG_2;
176:     ADGG_3:
177:     if(Usart_Data_Ready())
178:       kG=Usart_Read();
179:     else goto ADGG_3;
```



```
180:     if (kG == 'I'){
181:         ADG3 = ADC_Read(3)>>2;
182:         Delay_us(100);
183:         Usart_Write(ADG3);
184:     }
185:     else goto ADGG_3;
186:     ADGG_4:
187:     if(Usart_Data_Ready())
188:     kG=Usart_Read();
189:     else goto ADGG_4;
190:     if (kG == 'I'){
191:         ADG4 = ADC_Read(4)>>2;
192:         Delay_us(100);
193:         Usart_Write(ADG4);
194:     }
195:     else goto ADGG_4
196:     PORTB.F4=0;
197:     Delay_ms(50);
198: }
199:
200: PORTD.F0 = 0; // Válvula cerrada //
201: PORTD.F1 = 0; // Motor apagado //
202: for(iG=1;iG<=120;iG++){
203:     PORTB.F5=1; // Aviso para clausurar la llave de gas y
204:     PORTB.F4=1; // cambiarla por la de llave //
205:     Delay_ms(100);
206:     ADGGG_1:
207:     if(Usart_Data_Ready())
208:     kG=Usart_Read();
209:     else goto ADGGG_1
210:     if (kG == 'I'){
211:         ADG1 = ADC_Read(1)>>2;
212:         Delay_us(100);
213:         Usart_Write(ADG1);
214:     }
215:     else goto ADGGG_1;
216:     ADGGG_2:
217:     if(Usart_Data_Ready())
218:     kG=Usart_Read();
219:     else goto ADGGG_2;
220:     if (kG == 'I'){
221:         ADG2 = ADC_Read(2)>>2;
222:         Delay_us(100);
223:         Usart_Write(ADG2);
224:     }
225:     else goto ADGGG_2;
226:     ADGGG_3:
227:     if(Usart_Data_Ready())
228:     kG=Usart_Read();
229:     else goto ADGGG_3;
230:     if (kG == 'I'){
231:         ADG3 = ADC_Read(3)>>2;
232:         Delay_us(100);
233:         Usart_Write(ADG3);
234:     }
235:     else goto ADGGG_3;
236:     ADGGG_4:
237:     if(Usart_Data_Ready())
238:     kG=Usart_Read();
239:     else goto ADGGG_4;
```

```
240:     if (kG == 'I'){
241:         ADG4 = ADC_Read(4)>>2;
242:         Delay_us(100);
243:         Usart_Write(ADG4);
244:     }
245:     else goto ADGGG_4
246:     PORTE.F5=0;
247:     PORTE.F4=0;
248:     Delay_ms(100);
249: }
250:
251:
252:
253:     PORTD.F0 = 1;
254:     PORTD.F1 = 1;
255:     for (iG=1;iG<=50;iG++){
256:         PORTE.F5=1;
257:         Delay_ms(100);
258:         ADGGGG_1:
259:         if(Usart_Data_Ready())
260:         kG=Usart_Read();
261:         else goto ADGGGG_1;
262:         if (kG == 'I'){
263:             ADG1 = ADC_Read(1)>>2;
264:             Delay_us(100);
265:             Usart_Write(ADG1);
266:         }
267:         else goto ADGGGG_1;
268:         ADGGGG_2:
269:         if(Usart_Data_Ready())
270:         kG=Usart_Read();
271:         else goto ADGGGG_2;
272:         if (kG == 'I'){
273:             ADG2 = ADC_Read(2)>>2;
274:             Delay_us(100);
275:             Usart_Write(ADG2);
276:         }
277:         else goto ADGGGG_2;
278:         ADGGGG_3:
279:         if(Usart_Data_Ready())
280:         kG=Usart_Read();
281:         else goto ADGGGG_3;
282:         if (kG == 'I'){
283:             ADG3 = ADC_Read(3)>>2;
284:             Delay_us(100);
285:             Usart_Write(ADG3);
286:         }
287:         else goto ADGGGG_3;
288:         ADGGGG_4:
289:         if(Usart_Data_Ready())
290:         kG=Usart_Read();
291:         else goto ADGGGG_4;
292:         if (kG == 'I'){
293:             ADG4 = ADC_Read(4)>>2;
294:             Delay_us(100);
295:             Usart_Write(ADG4);
296:         }
297:         else goto ADGGGG_4
298:         PORTE.F5=0;
299:         Delay_ms(100);
```

```
// Válvula abierta //
// Motor prendido //
```

```
300: |
301: PORTD.F0=0;
302: PORTD.F1=0;
303: PORTD.F4=0;
304: |
305: goto PROCESO;
306: |
307:
308: //////////////////////////////////////
309: //////////////////////////////////////VOLTAMMETRY CYCLIC////////////////////////////////////
310:
311:
312: if (select == 'V') {
313: PORTC.F0 = 1;
314: PORTC.F1 = 0;
315: PORTC.F2 = 1;
316: SPI_Write(244);
317: SPI_Write(176);
318: PORTC.F1 = 1;
319: PORTC.F2 = 0;
320:
321: VOLTAJE_1:
322: if ( Usart_Data_Ready() ){
323: v1A = Usart_Read();
324: Usart_Write(v1A);
325: }
326: else goto VOLTAJE_1
327:
328: VOLTAJE_2:
329: if ( Usart_Data_Ready() ) {
330: v1B = Usart_Read();
331: Usart_Write(v1B);
332: }
333: else goto VOLTAJE_2
334:
335: VOLTAJE_3:
336: if ( Usart_Data_Ready() ) {
337: v2A = Usart_Read();
338: Usart_Write(v2A);
339: }
340: else goto VOLTAJE_3
341:
342: VOLTAJE_4:
343: if ( Usart_Data_Ready() ) {
344: v2B = Usart_Read();
345: Usart_Write(v2B);
346: }
347: else goto VOLTAJE_4
348:
349: volt1A = v1A*256;
350: volt2A = v2A*256;
351: volt1 = volt1A + v1B;
352: volt2 = volt2A + v2B;
353: volt3 = volt2 + 10;
354: Spi_Init();
355: PORTC.F1 = 0;
356: PORTC.F2 = 1;
357: SPI_Write(v1A);
358: SPI_Write(v1B);
359: PORTC.F1 = 1;
```

```

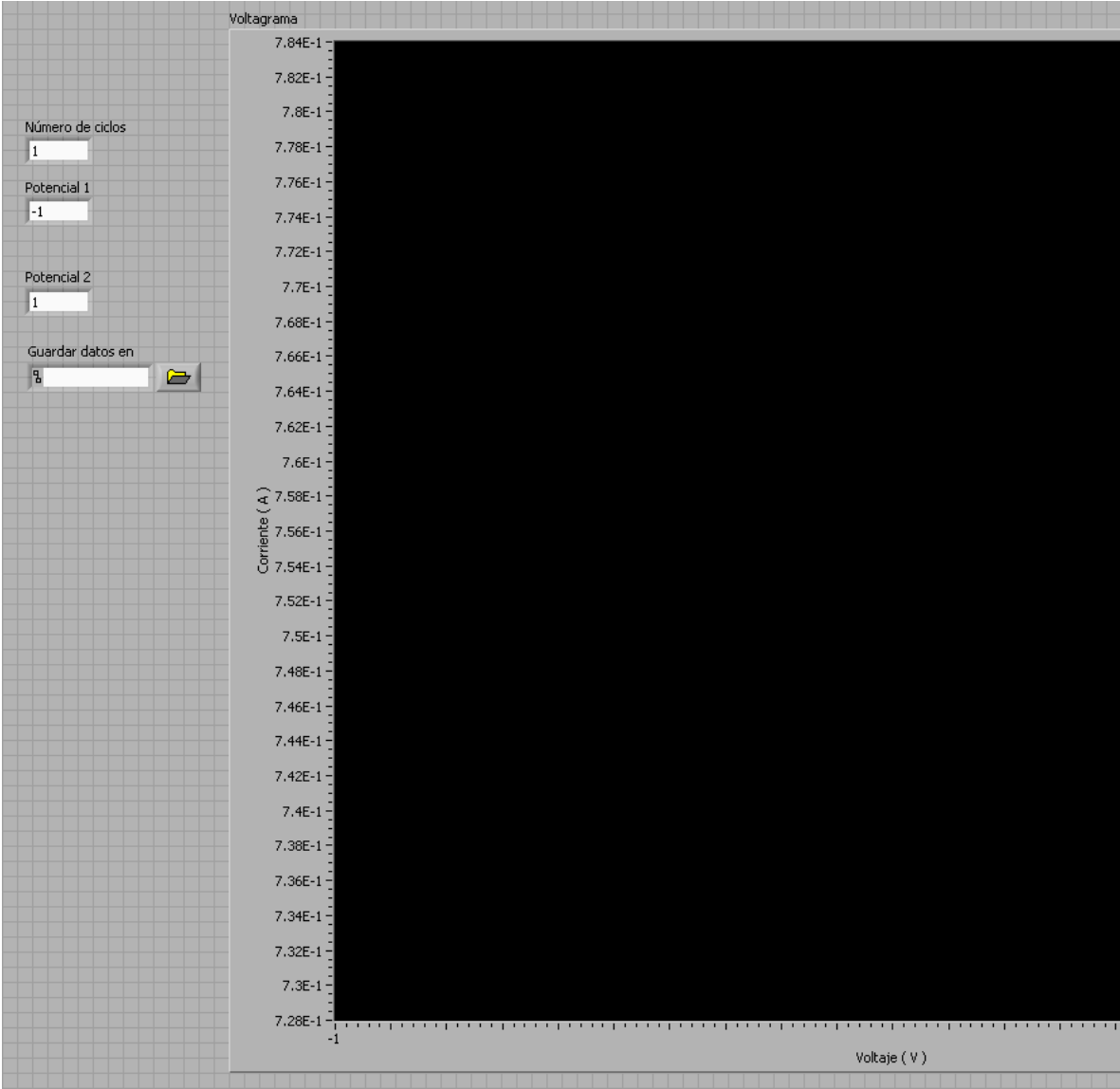
360: PORTC.F2 = 0;
361: Delay_ms(5000);
362:
363: for ( i = volt1 ; i >= volt2 ; i -= 10 ) {
364:     i1 = i >> 8;
365:     i2 = i & 0xFF;
366:     PORTC.F1 = 0;
367:     PORTC.F2 = 1;           // CS# = PORTC.F1 y LDAC# = PORTC.F2
368:     SPI_Write(i1);
369:     SPI_Write(i2);
370:     PORTC.F1 = 1;
371:     PORTC.F2 = 0;
372:     Delay_ms(100);
373:     current = ADC_Read(0);           // los doce bits de la
conversion
374:     current1 = current >> 8;           // las cuatro mas significativas
375:     current2 = current & 0b0011111111; // las ocho menos significativas
376:     USART_Write(current1);
377:     USART_Write(current2);
378: }
379:
380: for ( j = volt3 ; j <= volt1 ; j += 10 ) {
381:
382:     j1 = j >> 8;
383:     j2 = j & 0xFF;
384:     PORTC.F1 = 0;
385:     PORTC.F2 = 1;           // CS# = PORTB.F0 y LDAC# = PORTB.F0
386:     SPI_Write(j1);
387:     SPI_Write(j2);
388:     PORTC.F1 = 1;
389:     PORTC.F2 = 0;
390:     Delay_ms(100);
391:     current = ADC_Read(0);           // los doce bits de la
conversion
392:     current1 = current >> 8;           // las cuatro mas significativas
393:     current2 = current & 0b0011111111; // las ocho menos significativas
394:     USART_Write(current1);
395:     USART_Write(current2);
396: }
397: PORTC.F1 = 0;
398: PORTC.F2 = 1;
399: SPI_Write(244);
400: SPI_Write(176);
401: PORTC.F1 = 1;
402: PORTC.F2 = 0;
403: PORTC.F0 = 0;
404: goto PROCESO;
405: }
406: if (select == 'L'){
407:     PORTD.F4=1;           // Habilita motor y válvula //
408:     PORTD.F0=1;           // Válvula abierta //
409:     PORTD.F1=1;
410:     for (tmotor=1;tmotor<=30;tmotor++){
411:         Delay_ms(1000);
412:     }
413:     PORTD.F0=0;
414:     PORTD.F1=0;
415:     PORTD.F4=0;
416:     goto PROCESO;
417: }

```

```
418:
419: ////////////////////////////////////////////////////////////////////
420: ////////////////////////////////////////////////////////////////////
421:     goto PROCESO;
422: }
```

9.2 Programación en LABVIEW

9.2.1 Lengua Electrónica



Panel de Control

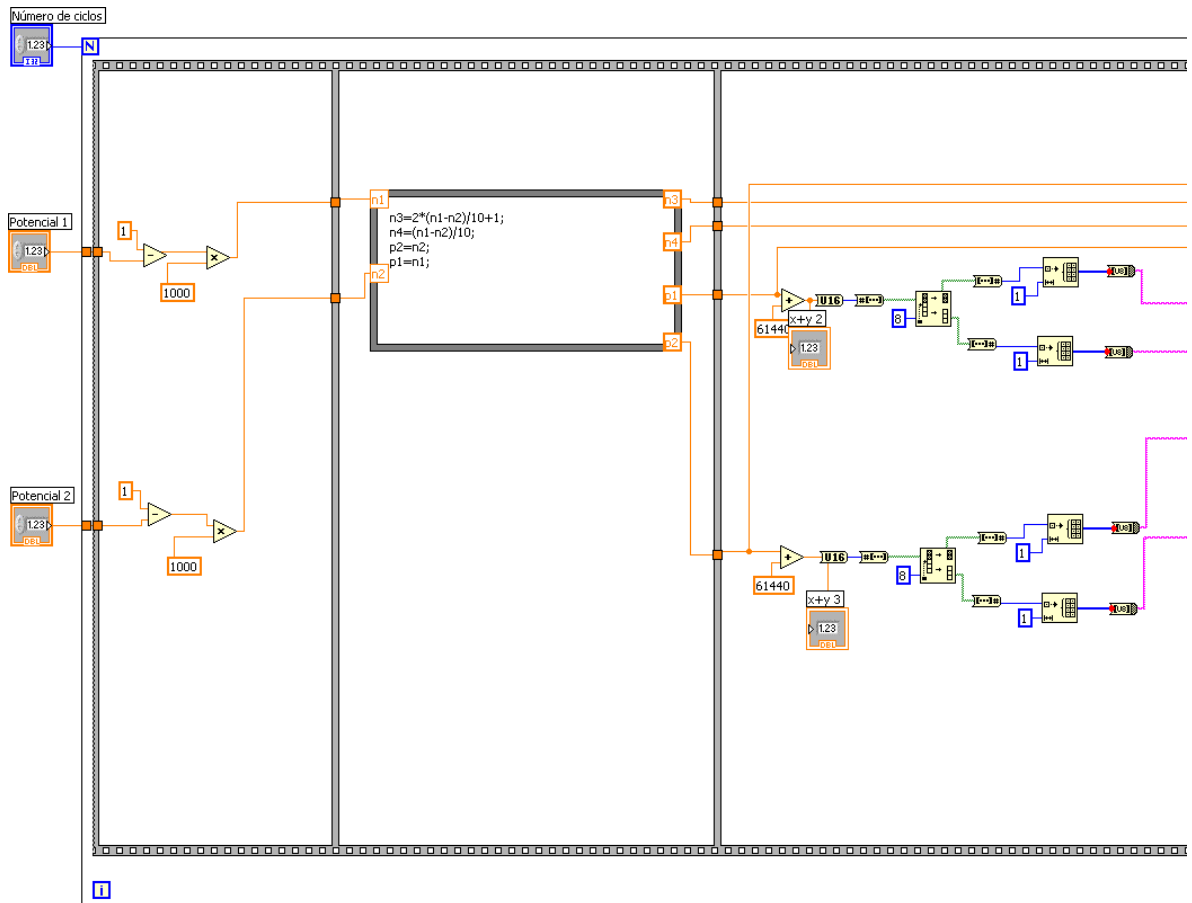


Diagrama de bloque 1/4

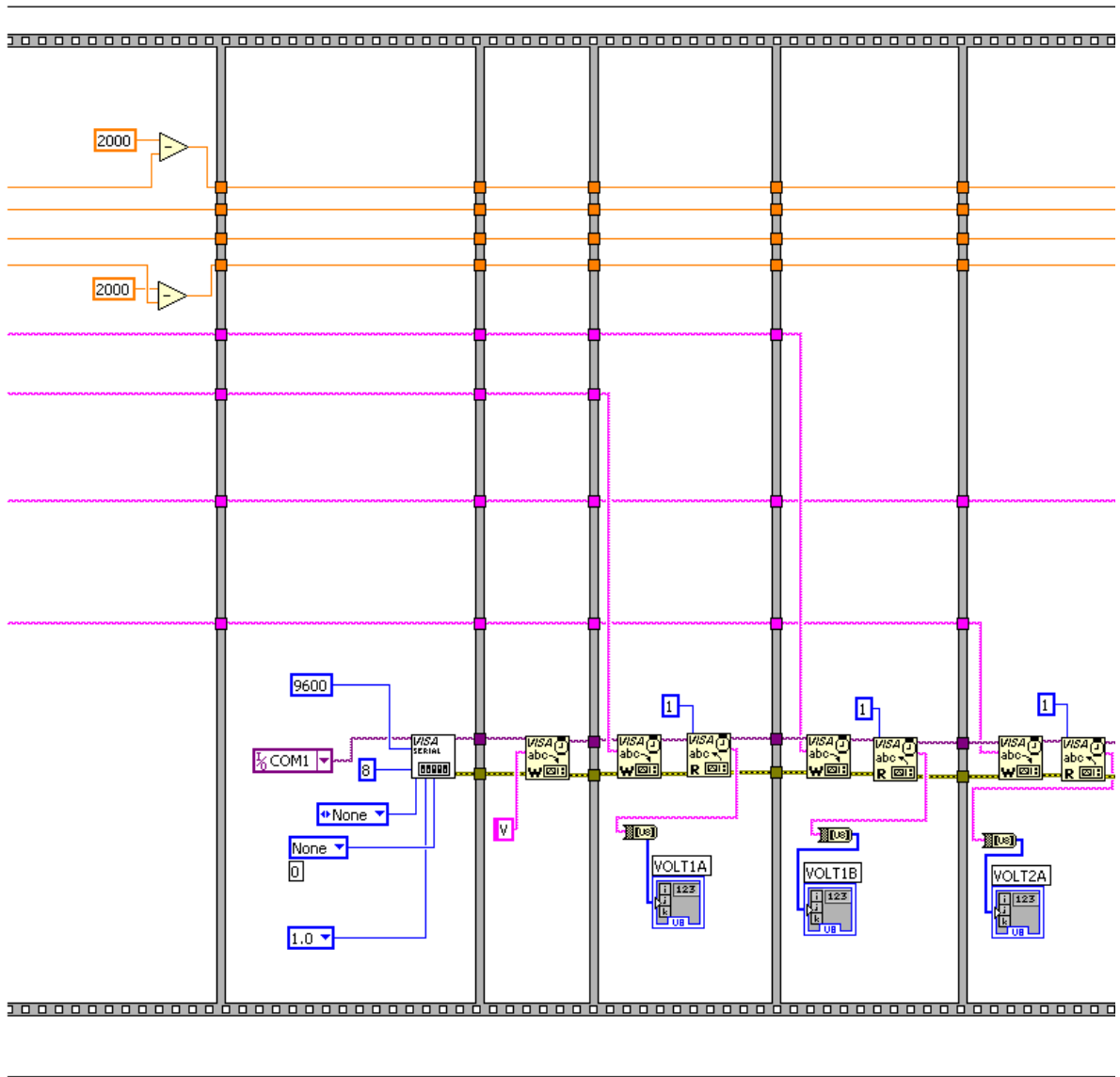


Diagrama de bloque 2/4

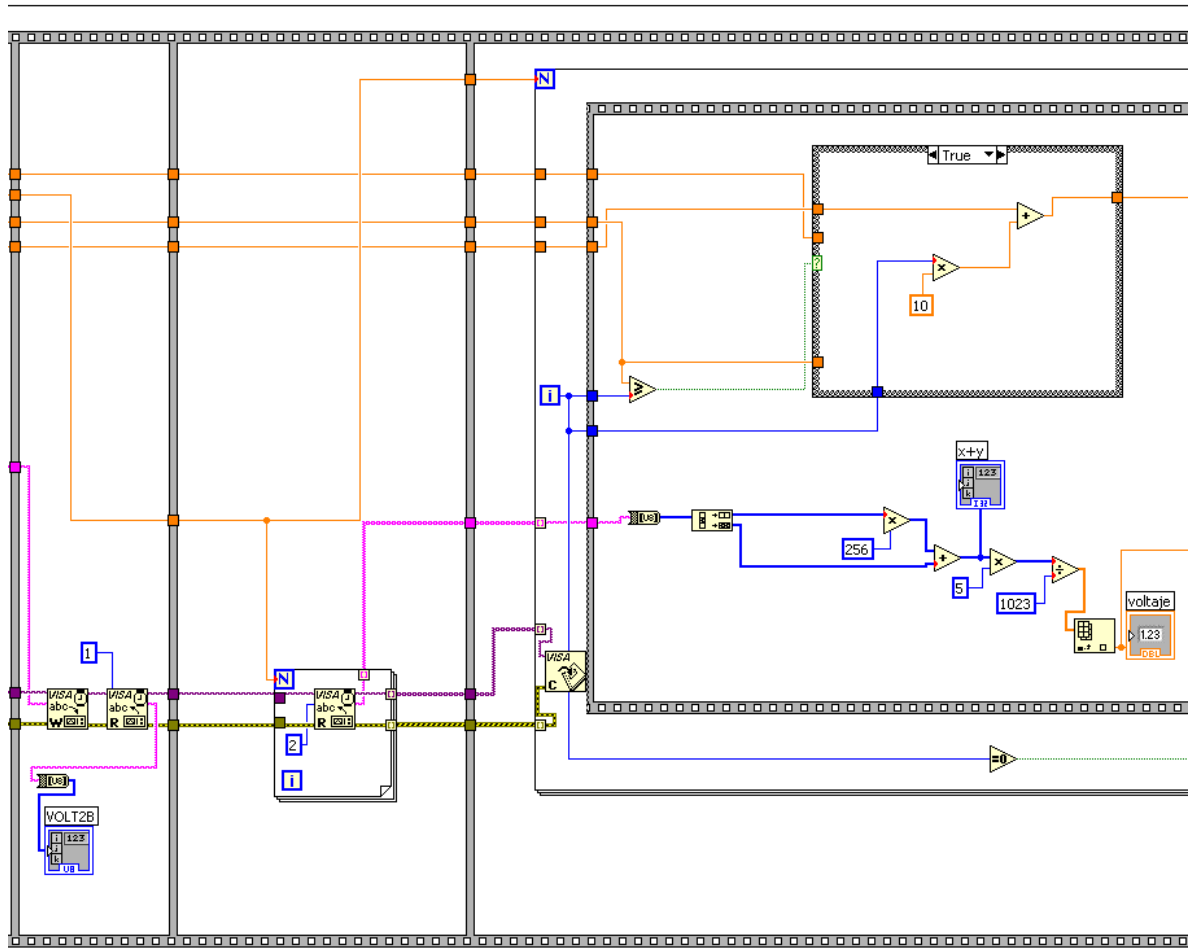


Diagrama de bloque 3/4

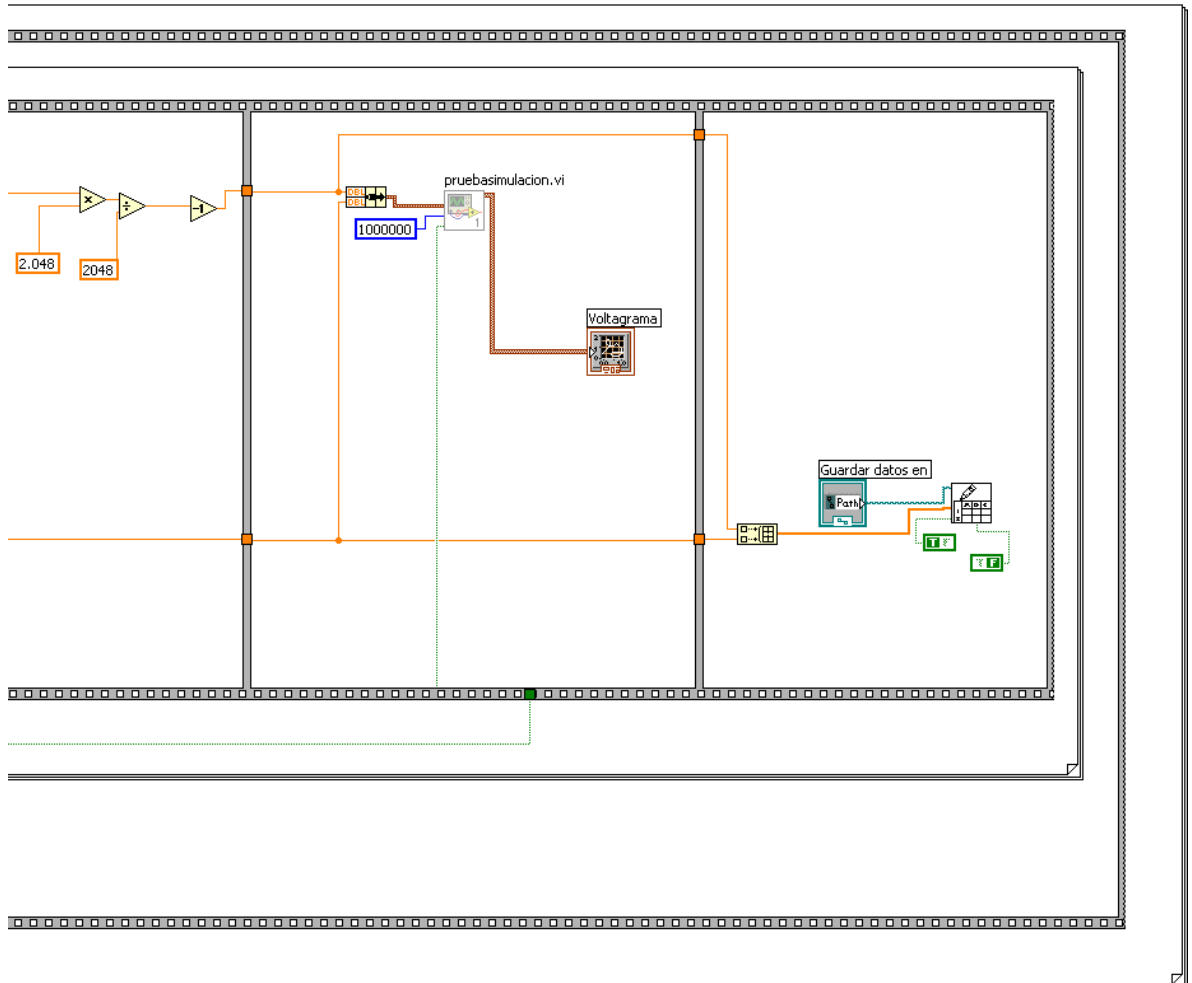
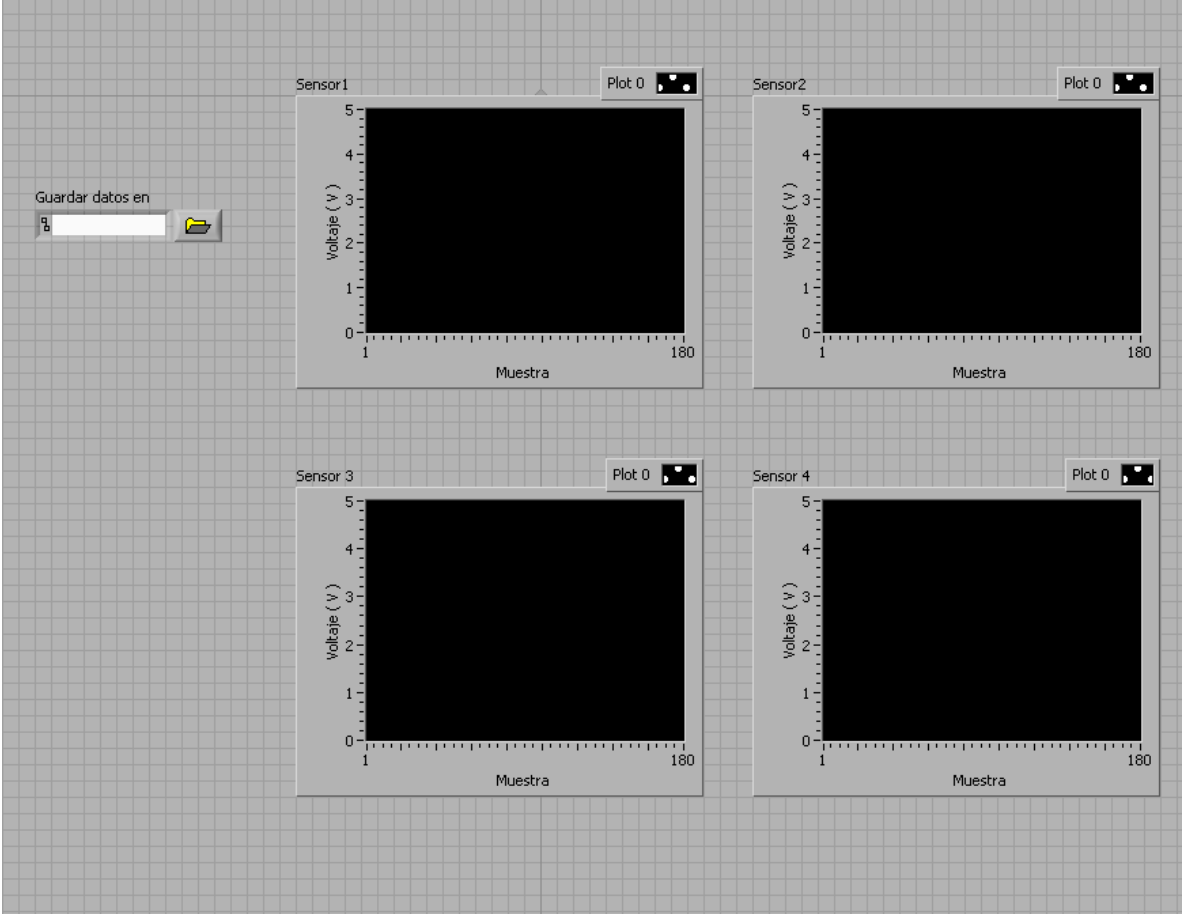


Diagrama de bolque 4/4

9.2.2 Lengua Electrónica



Panel de Control

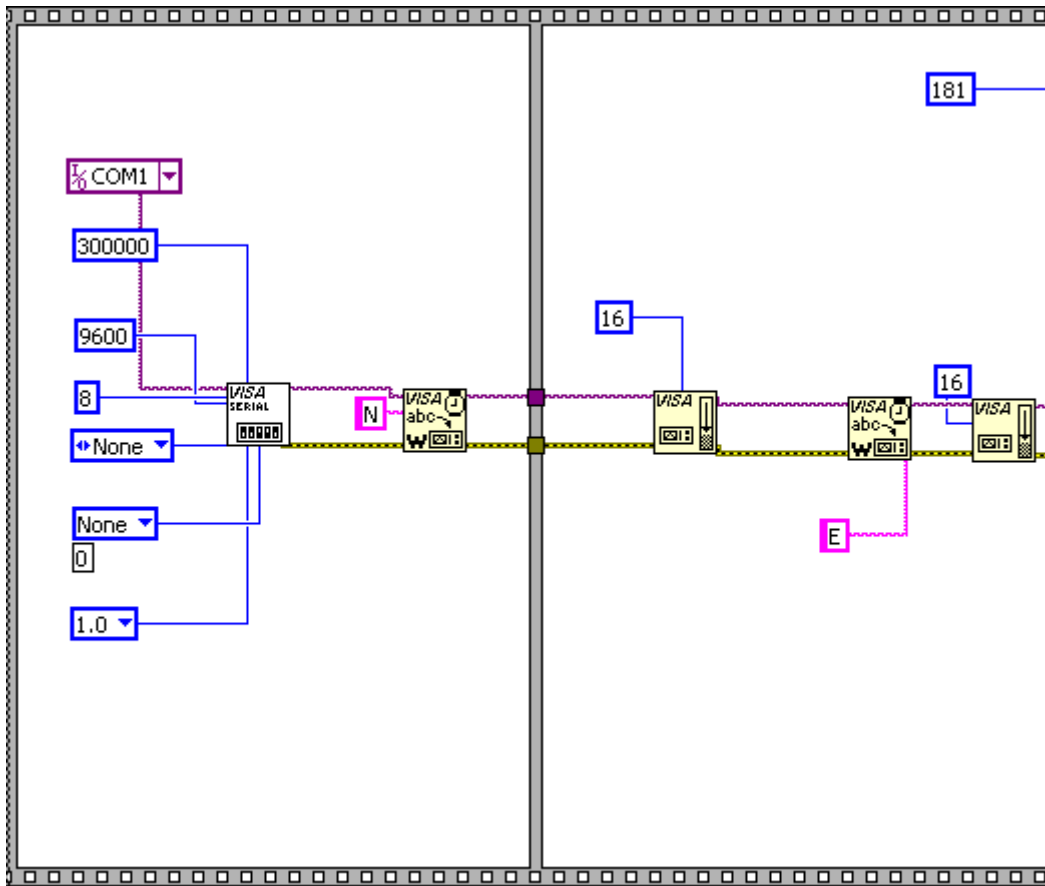


Diagrama de bloque 1/4

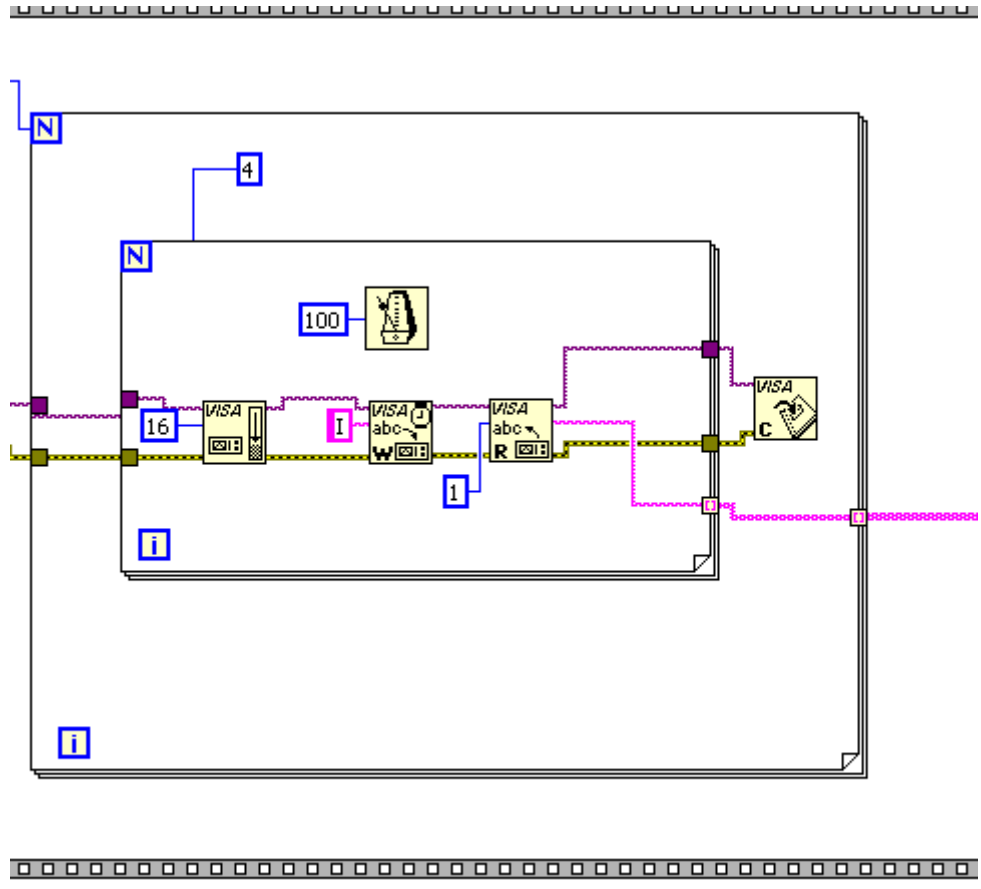


Diagrama de bloque 2/4

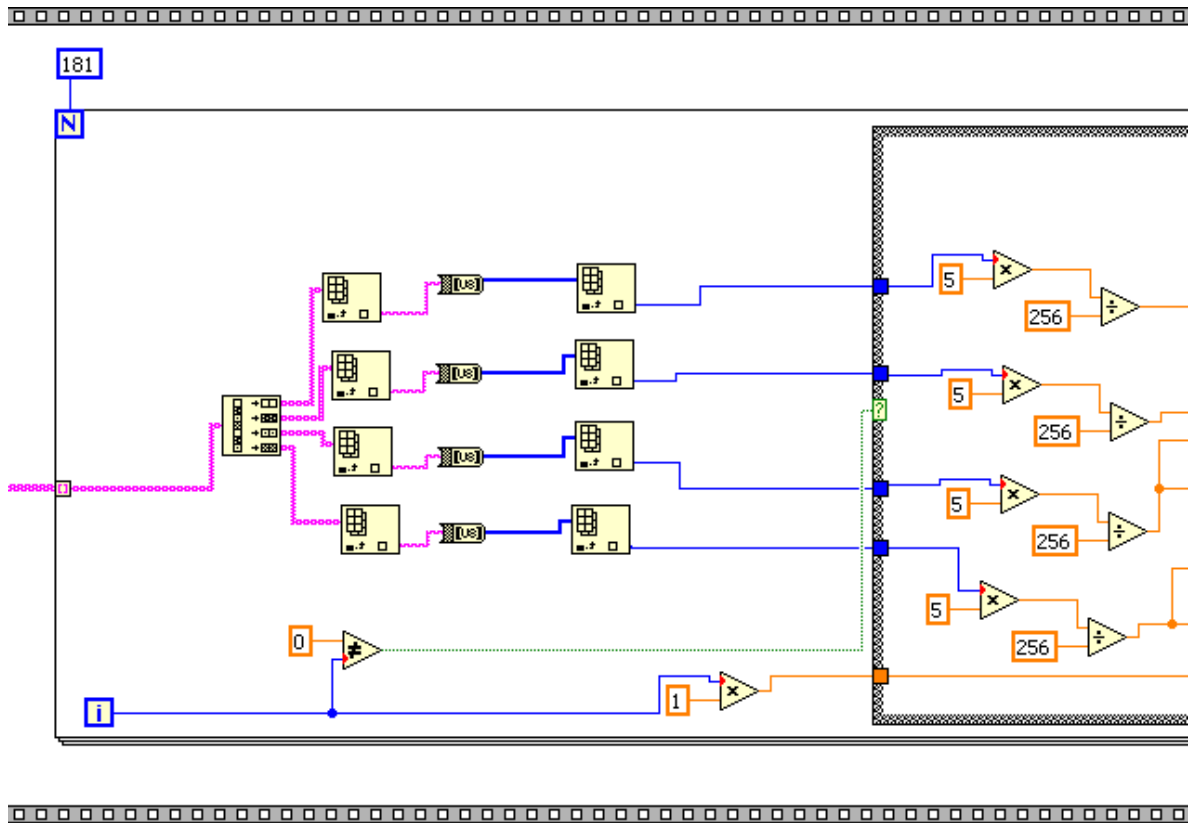


Diagrama de bloque 3/4

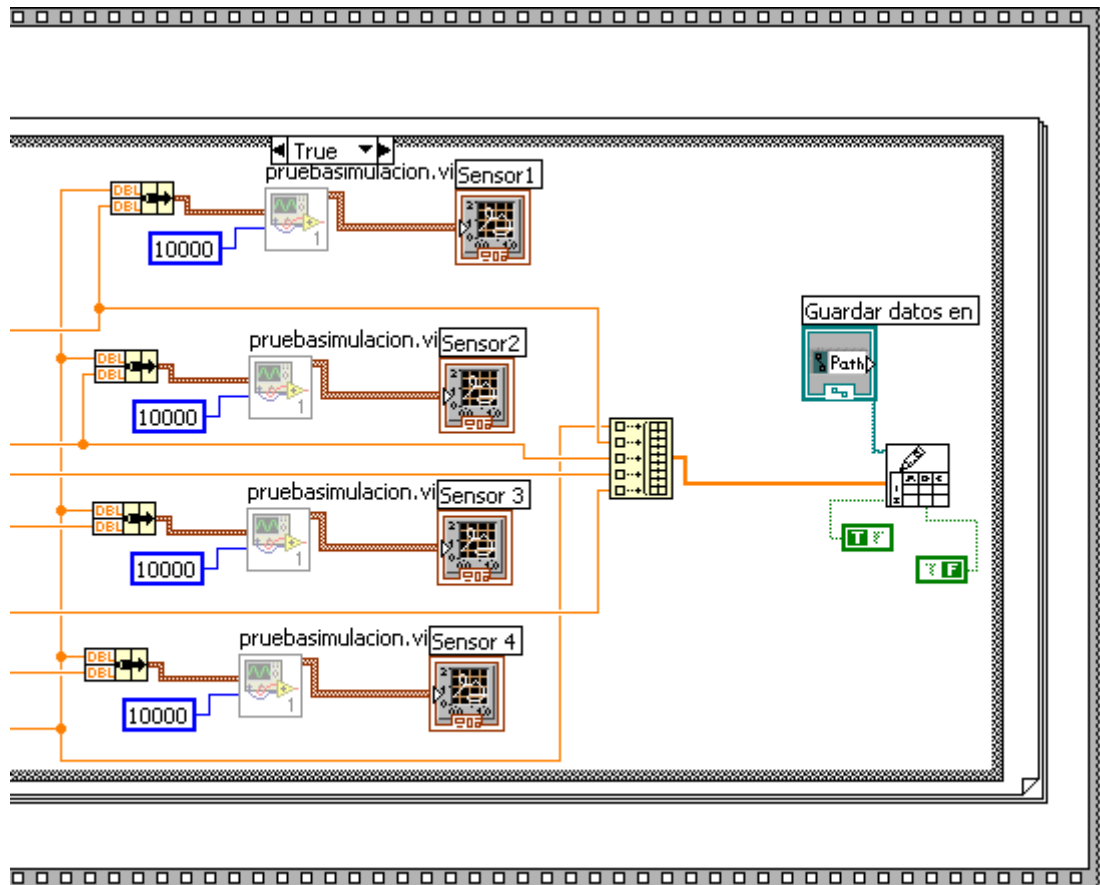


Diagrama de bloque 4/4