



*“Formando líderes para la construcción
de un nuevo país en paz”*

DESARROLLO DE POTENCIOSTATO PARA EL ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ORINA EN PACIENTES PATOLÓGICOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

Autor

José Daniel Ramírez Corzo

Director

Luis Enrique Mendoza

**MAESTRÍA EN CONTROLES INDUSTRIALES
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA
2022**



Autor: José Daniel Ramírez Corzo
Director: Luis Enrique Mendoza

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
MAESTRÍA EN CONTROLES INDUSTRIALES
TRABAJO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
MAGISTER EN CONTROLES INDUSTRIALES

TEMA:

DESARROLLO DE POTENCIOSTATO PARA EL ANÁLISIS EN MUESTRAS
DE ORINA EN PACIENTES PATOLÓGICOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

FECHA DE INICIO DEL TRABAJO: 1 de noviembre del 2020
FECHA DE TERMINACIÓN DEL TRABAJO: 22 de diciembre del 2022

NOMBRES Y FIRMAS DE AUTORIZACIÓN PARA LA SUSTENTACIÓN:

JOSÉ DANIEL RAMÍREZ CORZO
AUTOR

LUIS ENRIQUE MENDOZA
DIRECTOR

JORGE LUIS DÍAZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR MAESTRÍA

JURADO CALIFICADOR:

Dr. ALDO PARDO GARCÍA
JURADO 1

Dr. JESÚS A. MORENO BAYONA
JURADO 2

Dr. JOSÉ ORLANDO MALDONADO BAUTISTA
JURADO 3

PAMPLONA NORTE DE SANTANDER
COLOMBIA
2022



Autor: José Daniel Ramírez Corzo
Director: Luis Enrique Mendoza

DESARROLLO DE POTENCIOSTATO PARA EL ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ORINA EN
PACIENTES PATOLÓGICOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

	Acta de Sustentación de Trabajo de Grado - Postgrado	Código	FGA-105 v.00
		Página	1 de 1

PROGRAMA: _____

EL JURADO CALIFICADOR CONFORMADO POR:

JURADO 1: _____ / C.C.: _____
JURADO 2: _____ / C.C.: _____
JURADO 3: _____ / C.C.: _____
JURADO 4: _____ / C.C.: _____

EN SU SESIÓN EFECTUADA EN: _____ A LAS _____
HORAS, DEL DÍA _____ DEL MES _____ DEL AÑO _____

Terminadas sus deliberaciones, y en cumplimiento de las normas y acuerdos de los órganos de dirección de la Universidad de Pamplona, ha llegado a las siguientes conclusiones:

Primera Conclusión: Otorgar la Calificación de: ____.

(ACEPTADA) (A) ☐ NO ACEPTADA (NA) ☐ INCOMPLETA (I) ☐

AL TRABAJO DE GRADO TITULADO: _____

AUTOR: _____ /C.C.: _____

DIRECTOR Y O TUTOR: _____ /C.C.: _____

CODIRECTOR: _____ /C.C.: _____

Segunda Conclusión: Emitir los siguientes criterios

No.	DESCRIPCIÓN	RECOMENDAR	
		SI	NO
1.	Recomendar para presentar en eventos.		
2.	Recomendar para publicación.		
3.	Incluir en el fondo bibliográfico de la Universidad de Pamplona.		
4.	Recomendar para ser continuado en otros trabajos.		
5.	Recomendar para patente		
6.	Recomendar Continuar Como Trabajo De Maestría		
7.	Recomendar continuar como Trabajo de Doctorado		
8.	Recomendar para Meritorio		
9.	Recomendar para Laureado		

Otras: _____

Tercera Conclusión: Avalar el cumplimiento del Trabajo de Grado, para optar por el Título de

Firmas del Jurado Calificador:

JURADO 1

JURADO 2

JURADO 3

JURADO 4

Director Comité Trabajo de Grado

Director de Postgrado



Autor: José Daniel Ramírez Corzo
Director: Luis Enrique Mendoza

Para ustedes:

Ramiro Ramírez y Nelly Corzo

Eterna Gratitud



RESUMEN

En este trabajo se expone el desarrollo de un dispositivo potencioestado controlado por un sistema embebido Raspberry Pi para el análisis rápido *In-situ* en muestras de orina en pacientes diabéticos y no diabéticos utilizando sensores serigrafados de oro, platino y carbono.

Para tal fin, en el desarrollo de este proyecto se estructuró en tres momentos que fueron; la construcción del sistema de adquisición de datos de la muestra de orina, acondicionamiento del sistema embebido para la recolección y almacenamiento de datos mediante el diseño de una interfaz gráfica diseñada en el software Python y ejecutada dentro del sistema Raspberry Pi. Para así finalmente, realizar la construcción de las curvas de voltamperometrías resultado de las señales de corriente registradas por el sistema en función el potencial aplicado a la muestra de orina.

Se creó un DataSet con los resultados obtenidos al aplicar algoritmos estadísticos tales como, promedio, desviación estándar, energía, entropía picos máximos y mínimos a estas señales con el fin de determinar cuál técnica es la más óptima para poder realizar una clasificación de pacientes con diabetes y pacientes sin diabetes, se analizó una matriz de correlación para la discriminación de patrones y la implementación de una máquina de aprendizaje basada en Máquinas de Soporte Vectorial de mínimos cuadrados.

Para el desarrollo de estas pruebas se tomaron muestras de orina de 20 pacientes diabéticos y 20 pacientes de control, al momento de aplicar la máquina de aprendizaje se logra discriminar entre pacientes diabéticos y no diabéticos.



ABSTRACT

This work presents the development of a potentiostat device controlled by a Raspberry Pi embedded system for rapid in-situ analysis of urine samples in diabetic and non-diabetic patients using screen-printed gold, platinum and carbon sensors.

To this end, the development of this project was structured in three moments that were; the construction of the data acquisition system of the urine sample, conditioning of the embedded system for data collection and storage through the design of a graphical interface designed in Python software and executed within the Raspberry Pi system. Finally, the construction of the voltammetry curves resulting from the current signals recorded by the system as a function of the potential applied to the urine sample.

A data set was created with the results obtained by applying statistical algorithms such as average, standard deviation, energy, entropy, maximum and minimum peaks to these signals in order to determine which technique is the most optimal to perform a classification of patients with diabetes and patients without diabetes, a correlation matrix was analyzed for the discrimination of patients and the implementation of a learning machine based on least squares Vector Support Machines.

For the development of these tests, urine samples were taken from 20 diabetic patients and 20 control patients, at the moment of applying the learning machine, it was possible to discriminate between diabetic and non-diabetic patients.



CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
PROBLEMA	12
JUSTIFICACIÓN	13
DELIMITACIONES	13
ACOTACIONES	14
ANTECEDENTES	14
2. REFERENTES TEÓRICOS	16
1.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA	17
1.1.1. Potenciostato	17
1.1.2. Voltametría	18
PROCESAMIENTO DE DATOS	19
1.1.3. Principal components analysis - PCA	19
1.1.4. Máquina de soporte vectorial – SVM	20
SISTEMA EMBEBIDO RASPBERRY PI	24
CONVERSIÓN ANÁLOGA DIGITAL	26
CONVERSIÓN DIGITAL ANÁLOGA	28
MUESTRAS DE ORINA	29
3. METODOLOGÍA	31
RESUMEN METODOLÓGICO	32
1.1.5. Analito	32
1.1.6. Electrodo serigrafiado	33
1.1.7. Potenciostato	34
1.1.8. Conversor análogo digital	37
1.1.9. Conversor digital análogo	40
1.2 REGISTRO DE DATOS	42
4. RESULTADOS	45
SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS	46
Voltagrama Registrado	48
Interfaz Python	51
Adquisición de datos	53
Data set muestras de orina	54
Validación	55
5. CONCLUSIONES	57
6. PRESUPUESTO	58



7. REFERENCIAS.....	59
8. ANEXOS	63



TABLAS

Tabla 1. Características técnicas Raspberry Pi modelo 3.	24
Tabla 2. Rangos de voltaje de entrada del ADS7813. [15].....	28
Tabla 3. Características principales físico químicas de la orina [17].....	29
Tabla 4. Descripción sensores DRP.	33
Tabla 5. Porcentaje de clasificación	56
Tabla 6 Presupuesto de dispositivos utilizados en el proyecto	58



FIGURAS

Figura 1. Potenciostato manual para voltametría.	18
Figura 2. Señales de potencial de excitación utilizadas en voltamperometría.	19
Figura 3. Cálculo de vectores Soporte y maximización de la imagen.	22
Figura 4. Transformación del espacio de entrada a un espacio de características por medio de un Kernel.	23
Figura 5. Maximización del margen con soft margin.	24
Figura 6. Descripción de pines GPIO modelo B de Raspberry Pi 3 [14]	26
Figura 7. Especificación de pines del ADS7813 [15]	27
Figura 8. Módulo Conversor Digital Análogo MCP4725. [16]	28
Figura 9. Diagrama en bloques del sistema implementado.	32
Figura 10. Electrodo serigrafiado DRP	34
Figura 11. Circuito Potenciostato.	34
Figura 12. Esquema potenciostato básico [22]	35
Figura 13. Esquema conversor Corriente – Voltaje.	37
Figura 14. Circuito ADS7813, para un rango de entrada de $\pm 5V$ con DATACLK externo.	38
Figura 15. Divisor de voltaje de 5V a 3.3V.	38
Figura 16. Diagrama de tiempos serial para conversión de datos con reloj externo ADS7813.	39
Figura 17. Montaje ADS7813. Y su diagrama de flujo de conversión.	40
Figura 18. Conversor Digital Análogo MCP4725	40
Figura 19. Restador no inversor – ajuste nivel DC	41
Figura 20. Barrido potencial aplicado	42
Figura 21. Valor de corriente adquirida por el sistema potenciostato.	43
Figura 22. Voltamperograma de la muestra de orina	43
Figura 23. Sistema de adquisición de datos para Voltametría.	46
Figura 24. Sistema de adquisición y codificación.	47
Figura 25. Prueba voltametría cíclica en resistencias.	49
Figura 26. Voltagrama obtenido a partir de resistencias.	50
Figura 27. Barrido potencial aplicado.	51
Figura 28. Voltagrama muestra NaCl	51
Figura 29. Interfaz gráfica del sistema de adquisición de datos.	52
Figura 30. Voltagrama de orina (A) respuesta sensor de Oro (B) respuesta sensor Platino y (C) respuesta sensor Carbono	54
Figura 31. Ejemplo de datos del Data Set de muestras de orina.	55
Figura 32. Descripción de pines GPIO modelo B y B+ de Raspberry Pi	66



INTRODUCCIÓN

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente vs voltaje en un electrodo polarizado dentro de una solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electroquímica. Para poder hacer un análisis voltamperometría es necesario de la creación de un dispositivo potenciostato el cual va a controlar un electrodo serigrafiado sumergido en una muestra de orina, para la generación del voltamperograma (gráfica de corriente vs voltaje) y a partir de máquinas de aprendizaje artificiales y sistemas embebidos poder extraer patrones y determinar características relevantes con respecto al estudio de muestras de orina de pacientes diabéticos y de pacientes no diabéticos.

El trabajo presenta cuatro capítulos. El primero presenta el contexto que enmarca la problemática del proyecto, es decir, el entorno, la importancia, impacto de resolverlo y la justificación. Además, se realiza la descripción del trabajo mediante el objetivo general, los objetivos específicos, las acotaciones y los antecedentes.

En el segundo capítulo se presentan los conceptos teóricos necesarios para desarrollar los métodos y procedimiento para dar cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo de grado.

En el tercer capítulo se presenta una descripción detallada del proceso implementado para la adquisición de datos y procesamiento de la información proveniente de la voltametría cíclica, visualización y análisis de datos dentro del sistema embebido Raspberry Pi.

En el cuarto capítulo se muestra la validación del prototipo. Se realizaron pruebas modulares del prototipo para la verificación de su funcionamiento y se realizó la recopilación de datos al aplicar la técnica de voltametría cíclica en muestras de orina de pacientes diabéticos y no diabéticos.

Finalmente, se presentan las conclusiones, bibliografía, anexos y recomendaciones para continuar con el desarrollo y mejoramiento del dispositivo.



PROBLEMA

En primera instancia el análisis del olor en la orina a partir de estudio de diversos sensores en sistemas sensoriales, es decir, el olfato, es quizás uno de los métodos más antiguos que se han desarrollado para la detección de patologías específicas en orina tales como infecciones, trastornos metabólicos endógenos entre otros, son derivados del análisis cualitativo, cuantitativo de la muestra de orina. Desde tiempos inmemorables Hipócrates reconoció la utilidad de diagnóstico de los olores corporales, la presentación de informes diferentes olores específicos de la enfermedad emanaban de orina [2]. La cual tiene numerosos ácidos orgánicos y otros metabolitos en concentraciones muy variadas. En la actualidad la orina en un paciente con deficiencia de una enzima o un cofactor, el sustrato de la enzima, o los metabolitos formados debido a la activación de vías metabólicas secundarias por la acumulación de sustrato, se incrementan de forma muy acusada. Los errores innatos del metabolismo en muchos casos pueden diagnosticarse gracias a la presencia de estos metabolitos en orina, tales como ácidos orgánicos, acilglicinas, acilcarnitinas, aminoácidos, entre otros. Muchas enfermedades metabólicas muestran una presentación clínica similar, por lo que el diagnóstico definitivo sólo puede realizarse mediante el análisis de fluidos biológicos. En muchos casos la rápida detección es fundamental para el inicio del tratamiento y evitar complicaciones, en ocasiones letales [1]

Uno de los principales problemas de salud pública en la población masculina., es el cáncer de próstata (CP) considerada la neoplasia sólida más frecuente ocupando la segunda causa de mortalidad. Aproximadamente el 15% de los tumores masculinos son de origen prostático en países desarrollados, y el 4% en las naciones en vías de desarrollo. Lo cual implica que la incidencia del CP y su mortalidad proyectada a nivel mundial es de 1,7 millones de casos nuevos para 2030, con una mortalidad esperada de 499.000 casos, estos datos han sido influenciados por la introducción del antígeno prostático específico (PSA, del inglés *Prostate Specific Antigen*) como prueba de tamizaje para CP a finales de la década de los ochenta. La probabilidad del diagnóstico de esta patología aumentó significativamente, al punto que se estableciera que un hombre en Estados Unidos tendría un 16,5% de riesgo en la vida de recibir el diagnóstico de CP3.

A partir de estos datos surge la necesidad de plantear la siguiente pregunta *¿Se pueden diagnosticar deficiencias en variables fisiológicas presentes en el ser humano mediante un sistema electrónico que analice los compuestos presentes en una muestra de orina y que logre dar un nuevo aporte a investigaciones relacionadas con el tema?*



JUSTIFICACIÓN

El diseño de un sistema electrónico que analice tanto el olor como la composición presente en la orina sería un gran avance en investigación [5-7] el objetivo de generar dispositivos de alertas tempranas que logren establecer por parte de los especialistas un tratamiento preventivo de la enfermedad y lograr reducir la tendencia mundial de mortalidad generadas por problemas urológicos, en especial el cáncer de próstata [4]. Las narices y lenguas electrónicas y dispositivos de análisis químico son tecnologías de apoyo en el caso de diagnóstico médico [8], algunos biomarcadores volátiles pueden estar asociados con la presencia de cuerpos extraños, tales como bacterias, o a la presencia de microorganismos, que siempre está vinculada a las modificaciones de la composición de compuestos orgánicos [9]. Del mismo modo la aplicación de técnicas avanzadas en control y procesamiento de señales para la extracción de patrones son de gran importancia debido a que logran extraer características asociadas a alteraciones metabólicas de una persona que no son fácilmente visibles a la hora analizar las características de las señales que muestran los sensores electrónicos en tiempo real de forma clara.

DELIMITACIONES

Objetivo General

- Desarrollar un dispositivo potencióstato para el análisis en muestras de orina en pacientes patológicos y procesamiento de datos.

Objetivos Específicos

- Establecer los criterios de selección de los sensores óptimos para la adquisición de datos en muestras de orina.
- Enlazar el sistema de adquisición a un sistema embebido para el almacenamiento y análisis de datos.
- Implementar los algoritmos de procesamiento y clasificación de datos con técnicas avanzadas en control inteligente.



- Validar el sistema desarrollando realizando diferentes pruebas en pacientes con alteraciones en orina ya identificadas.

ACOTACIONES

- Se trabajarán con sensores serigrafiados de oro, platino y carbono de referencia DS 220AT, DS 550 y DS110 respectivamente fabricados por la empresa DROPSSENS.
- El software requerido para el desarrollo del algoritmo en el dispositivo será elección del autor y se basará en el dominio del lenguaje de programación.
- Los alcances de esta investigación son los pilares de futuros trabajos en los cuales se realice estudios de señales voltamperométricas aplicadas a diversas aplicaciones.

ANTECEDENTES

Recientemente se puede encontrar varios trabajos en investigación con respecto a aplicaciones de lenguas electrónicas usando sensores serigrafiados, aplicaciones con diversos sistemas embebidos para el registro de datos enfocados a diversas aplicaciones que sirven como referentes científicos y a su vez como motivación al investigador.

Un referente importante sobre el estudio de lenguas electrónicas se desarrolló en la Universidad de Pamplona donde la investigación llevada a cabo por Cristhian Manuel Durán Acevedo, Aylen Lisset Jaimes Mogollón y Oscar Eduardo Gualdrón Guerrero realizada en el 2016 que se denominó “*Aplicación de una lengua electrónica para la clasificación de vinos*”, esta investigación mostró el proceso de captación de datos usando el dispositivo comercial “ μ Stat200” y clasificación de algunos tipos de vinos comerciales (espumoso, santa rita, uva moscatel, vino blanco) usando como herramienta computacional el software Matlab, donde se aplicaron técnicas de normalización, análisis de componentes principales y varianza donde se logran discriminar las cuatro clases de vino [2]

Otro aporte de la Universidad de Pamplona con respecto al estudio de lenguas electrónicas y sensores serigrafiados fue llevado a cabo por Yennifer Yuliana Ríos Díaz, Cristhian Manuel Durán Acevedo y Martha Cuenca realizada en el año 2014 y se denominó “*discriminación de hidromieles a través de una lengua electrónica*”, esta investigación mostró la clasificación compuestos volátiles



emitidos por hidromieles: Pacho, polen, blanco y maracuyá, mediante la comparación de soluciones modelo: Vino de maracuyá y mosto, a través de electrodos serigrafiados tipo “BVTAC1”. Los datos fueron adquiridos a través de un potenciostato tipo “EmStant2” de 4 canales (Palmsens), aplicando técnicas de preprocesamiento de datos, como normalización, análisis de componentes principales y clasificación de patrones usando redes neuronales [3].

El uso de sistemas embebidos mostró ser una forma económica de hacer implementación de potenciostatos y hacer análisis voltamperométrico, los investigadores Álvaro Arrieta Almario y Oscar Fuentes Amin en su artículo titulado “*Lengua electrónica portátil para el análisis de leche cruda basada en tecnología PSoC (Programmable System on Chip) y Android*” con la aplicación de sensores electroquímicos, y estudio estadístico multivariante con análisis de componentes principales y redes neuronales artificiales, comunicación vía bluetooth entre el prototipo creado y un smartphone. Haciendo correlación con un equipo comercial en aplicaciones de lengua electrónica en el sector lechero [4].

Otros aportes con respecto a la construcción de prototipos y análisis de datos en diversas áreas de la ingeniería se han mostrado resultados interesantes como los de los investigadores Jaime Guillermo Barrero Páez, José Alejandro Amaya Palacio, Alfredo R. Acevedo Picón, Juan José Acevedo Rueda, Gabriel Eduardo González Sua y Luis Calixto Morales Suarez en su artículo titulado “*Diseño y construcción de un prototipo de potenciostato Galvanostato para el laboratorio de corrosión de la escuela de ingeniería metalúrgica*” [5]. expone el proceso para el diseño y construcción de un prototipo Potenciostato Galvanostato Autónomo y transmisión datos a un PC y generar la visualización de los datos. De igual manera, la investigación de Diego F. Gómez, Andrés Rosales Rovira y Álvaro Gómez Peña en su artículo denominado “*Diseño y construcción de un potenciostato para procesos de síntesis de materiales usando electrodeposición química*” mediante análisis de pruebas de voltamperometría cíclica en estudios de los procesos de oxido-reducción que ocurre en la electrodeposición química de paladio sobre un sustrato [6]

Siguiendo con este tipo de investigación y más recientemente Eissen Solando, Luis Mendoza y Daniel Ramírez en 2021 desarrollaron un sistema electrónico que registran las señales voltamperométricas usando sensores serigrafiados en muestras de orina mostrando sus resultados más relevantes en la 2da Biental Internacional COVALENTE bajo el XVIII encuentro internacional de matemática aplicada y IX encuentro de estadística. Es importante destacar que este último trabajo se desarrollado por el Grupo Investigación Biomédica - GIBUP de la Universidad de Pamplona Colombia.



CAPITULO 1

REFERENTES TEÓRICOS

En este capítulo se hará una breve descripción de las bases teóricas necesarias para entender el concepto de análisis electroquímico aplicado a muestras de orina detallando el criterio y selección de componentes de sensores, diseño del potencióstato, sistema embebido y procesamiento de señales en Python.



1.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Los mecanismos de transferencia de electrones entre moléculas, proporcionan algunos conocimientos fundamentales sobre el comportamiento de los sistemas químicos. Un subcampo de la química es la electroquímica, la cual estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interface de un conductor eléctrico (*llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor*) y un conductor iónico (*el electrolito*) pudiendo ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido. El estudio del flujo de electrones, o corriente y el modelamiento de sistemas químicos a partir de una serie de impedancias conectadas a un circuito eléctrico en donde se pueda controlar y observar los cambios. El instrumento más utilizado para realizar esta labor es el potencióstato.

Potenciostato

Los procesos electroquímicos se basan en reacciones de *óxido-reducción*, donde se transfieren electrones de una sustancia a otra, teniendo en cuenta variables como las eléctricas, el tipo de electrodo, la transferencia de masa, la solución y otras variables externas como la temperatura. Uno de los equipos más utilizados para los procesos electroquímicos es el Potenciostato, el cual permite realizar control de algunas variables determinadas en una celda electroquímica. [7]

El esquema que se muestra en la Figura 1 es un sistema voltamétrico de tres electrodos sumergidos en la disolución que contiene el analito. Uno de los tres electrodos es el *electrodo de trabajo*, cuyo potencial se mantiene a un valor fijo controlado, el segundo electrodo es el *electrodo de referencia* en el cual su potencia permanece constante a lo largo del experimento y el tercer electrodo es el *contraelectrodo* o *electrodo auxiliar* el cual es utilizado para hacer pasar la corriente procedente del *electrodo de trabajo* a través de la disolución. [8]



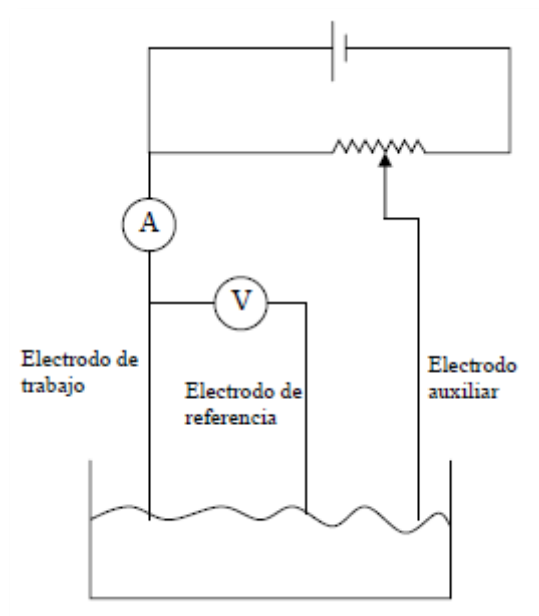


Figura 1. Potenciostato manual para voltametría.

La fuente de señal es una fuente de alimentación de corriente continua variable, que consta de una batería en serie con un resistor variable como se muestra en la Figura 1. En el *electrodo de referencia* su resistencia es de un valor tan grande que, prácticamente no pasa corriente, así pues, toda la corriente procedente de la fuente pasa por el *electrodo auxiliar* al *electrodo de trabajo*.

Para obtener el registro de la relación de corriente en función del potencial del *electrodo de trabajo* y el *electrodo de referencia* (*Voltamograma*) se debe mover el contacto de la resistencia variable que se encuentra conectado al *electrodo auxiliar*. [8]

Voltametría

La voltamperometría se le aplica a una celda electroquímica, que contiene un microelectrodo, una señal de excitación que es un potencial variable. La señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica, en la cual se basa el método. La forma de cuatro de las señales de excitación más comúnmente utilizadas en voltamperometría se muestran en la Figura 2. La señal de excitación voltamperometría clásica es el barrido lineal Figura 2 (a). En la que el barrido de potencial de corriente continua aplicado a la celda aumente linealmente (*normalmente en un intervalo de 2 a 3 voltios*). En función del tiempo.



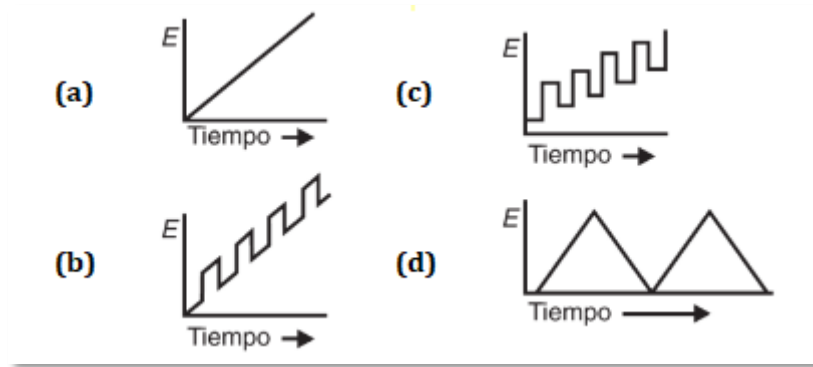


Figura 2. Señales de potencial de excitación utilizadas en voltamperometría.

La intensidad de corriente que se desarrolla en la celda se registra en función del tiempo (*y por ende en función del potencial aplicado*). En las Figura 2 (b) y (c) se muestran dos señales de excitación de impulsos. Las intensidades de corriente se miden a diferentes tiempos durante la vida de estos impulsos. Con la onda en forma triangular que se muestra en la Figura 2 (d), el potencial se sitúa entre dos valores, primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces, registrado se la intensidad de corriente en función del tiempo. Un ciclo completo puede durar cien o más segundos. [9]

PROCESAMIENTO DE DATOS

Durante el proceso de recolección de los voltamperogramas se procede a aplicar diferentes métodos de ajuste de dimensionalidad de los datos registrados (*Análisis de componentes principales*) y clasificación de patrones conocidos de muestras mediante inteligencia artificial (*Máquinas de Soporte Vectorial*). Los métodos más utilizados en Lenguas Electrónicas se relacionan a continuación.

Principal components analysis - PCA

El análisis de componentes principales es una técnica de representación de datos enfocada a la reducción de dimensión. El PCA ha sido la tendencia dominante para el análisis de datos en un gran número de aplicaciones. Su atractivo recae en la simplicidad y capacidad de reducción de dimensión, minimizando el error cuadrático de reconstrucción producido por una combinación lineal de variables latentes, conocidas como componentes principales, las cuales se obtienen a partir de una combinación lineal de los datos originales. Los parámetros del modelo pueden calcularse directamente de la matriz de datos centralizada X , bien sea por descomposición en valores



singulares o por la diagonalización de la matriz de covarianza (*positiva semi definida*). Sea X_i el i -ésimo vector de observación (*vector columna*) de tamaño c , $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)^T$ La matriz de rotación U permite calcular las p componentes principales z que mejor representan X . [10]

$$z = U^T \cdot X \quad (1)$$

U puede obtenerse al solucionar un problema de valores propios, y está definida como los p mayores vectores propios de $X^T X$, esto es:

$$X^T X \quad (2)$$

La matriz $X^T X$ está asociada a la matriz de covarianza $c = \frac{1}{n} X^T X$; además, puede calcularse como:

$$C = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \times x_i^T \quad (3)$$

El problema de valores propios $Cu = \lambda u$ implica que todas las soluciones de u deben estar en el espacio generado por el conjunto de vectores $X_1, X_2, \dots, X_n$; por lo cual [11]:

$$\lambda \langle x_i, u \rangle = \langle x_i, Cu \rangle, \forall i = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Máquina de soporte vectorial – SVM

Las Máquinas de Vectores Soporte fueron introducidas por Vladimir Vapnik y su grupo de trabajo. La primera mención fue en 1979, pero el principal documento fue publicado en 1995. El apoyo de las Máquinas de Vectores Soporte (SVM) son un método de aprendizaje utilizado para la clasificación binaria. La idea básica es encontrar un hiperplano que separa los datos de d -dimensionales perfectamente en sus dos clases. Sin embargo, ya que los datos de ejemplo a menudo no son linealmente separables, SVM introduce la noción de un Kernel o núcleo que se introduce en un espacio de características que pone los datos a un nivel de dimensiones superiores donde los datos son separables. Normalmente, las dimensiones superiores podrían causar problemas de cómputo, La clave del éxito utilizada en SVM es que el espacio de dimensiones superiores no necesita tratarse directamente (*como resulta, sólo la fórmula para el producto punto en ese espacio que se necesita*), lo que elimina las preocupaciones mencionadas. Además, la CV-dimensión (*una medida de la*



probabilidad de un sistema para un buen desempeño en los datos que no se ven) de SVM se puede calcular de forma explícita, a diferencia de otros tipos de aprendizaje métodos como redes neuronales, para los que no hay ninguna medida. En general, las SVM son intuitivas, también se han extendido a resolver tareas de regresión. La formulación matemática de las Máquinas de Vectores Soporte varía dependiendo de la naturaleza de los datos, es decir, existe una formulación para los casos linealmente separables y, por otro lado, una formulación para casos no linealmente separables. Las máquinas de vectores soporten siempre buscan encontrar un hiperplano óptimo que separe las clases. [12] [13] [14].

Casos linealmente separables

En el caso de ser linealmente separable, las MVS conforman hiperplanos que separan los datos de entrada en dos subgrupos que poseen una etiqueta propia. En medio de todos los posibles planos de separación de las dos clases etiquetadas como $\{-1, +1\}$, existe sólo un hiperplano de separación óptimo, de forma que la distancia entre el hiperplano óptimo y el valor de entrada más cercano sea máxima (maximización del margen) (ver Figura 3) con la intención de forzar la generalización de la máquina que se esté construyendo como se muestra en la siguiente función.

$$\begin{aligned}(w \cdot x^{+1} + b) &= +1 \\ (w \cdot x^{-1} + b) &= -1\end{aligned}\tag{5}$$

$$y_i = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ si } x \in \text{Clase 1} \\ -1 \text{ si } x \in \text{clase 2} \end{array} \right\}\tag{6}$$

Resolviendo ecuaciones, tenemos:

$$b = -\frac{1}{2}(w \cdot x^{+1} + w \cdot x^{-1})\tag{7}$$



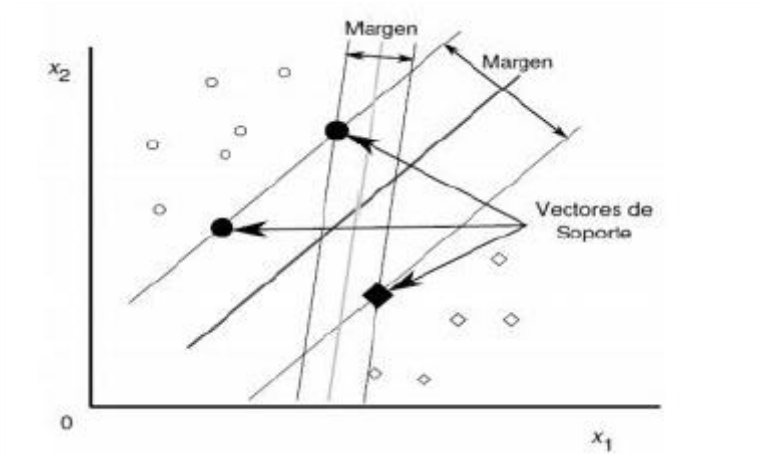


Figura 3. Cálculo de vectores Soporte y maximización de la imagen.

Casos no linealmente separables

Para el caso no lineal existen dos casos que vale la pena mencionar: El primero de estos se presenta cuando los datos pueden ser separables con margen máximo, pero en un espacio de características (el cual es de una mayor dimensionalidad y se obtiene a través de una transformación a las variables del espacio de entrada) mediante el uso de una función Kernel como se expresa en las siguientes funciones (ver Figura 4).

Función de transformación:

$$x \approx \varphi(x) \quad (8)$$

Función Kernel.

$$K(x_i, x_j) = \varphi^T(x_i)\varphi(x_j) \quad (9)$$

Aplicando la función Kernel.

$$F = (\alpha) \sum_{i=1}^M \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \quad (10)$$

$$K(x, x') = \langle \varphi(x), \varphi(x') \rangle \quad (11)$$



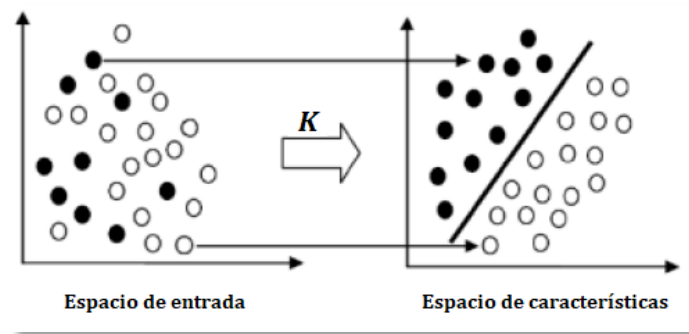


Figura 4. Transformación del espacio de entrada a un espacio de características por medio de un Kernel.

Los tipos de Kernel más usados son:

- Lineales

$$K(x_i, x_j) = x_i^T x_j \quad (12)$$

- Polinomiales

$$K(x_i, x_j) = (x_i^T x_j + 1)^d \quad (13)$$

- Función de base radial (RBF)

$$K(x_i, x_j) = (x_i^T x_j + 1)^d \quad (14)$$

El segundo caso especial de las SVM denominado “*Soft Margin*” o margen blando, es utilizado cuando no es posible encontrar una transformación de los datos que permita separarlos linealmente, bien sea en el espacio de entrada o en el espacio de características como se expresa en la siguiente imagen. Esto incluye la constante C que determina la holgura del margen y este debe ser estimada, por último, tener en cuenta que la elección de la C y el tipo de Kernel influyen directamente en el desempeño de las SVM (ver Figura 5). No es difícil ampliar las ideas generales del caso separable al caso no separable introduciendo una variable ξ_i de holgura en las restricciones y plantear un nuevo conjunto de restricciones:



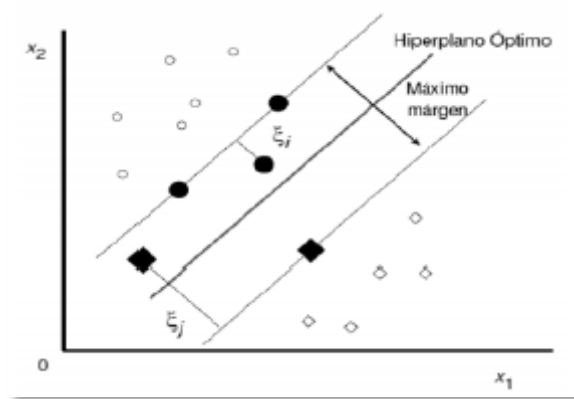


Figura 5. Maximización del margen con soft margin.

$$x_i \cdot w + b \geq +1 - \xi_i \quad \text{para } y_i = +1 \quad (15)$$

$$x_i \cdot w + b \geq -1 + \xi_i \quad \text{para } y_i = -1 \quad (16)$$

$$\xi_i \geq 0 \quad \forall i = 1, \dots, n \quad (17)$$

Ya que, en el caso de margen suave, necesariamente se cometen errores, parece natural asignar a la función objetivo un coste extra que en cierto modo penalice los errores (función de pérdida). Por todo ello, una opción lógica será plantear la función de minimización.

$$\frac{1}{2} \|w\|^2 + c \sum_{i=1}^n \xi_i^k \quad (18)$$

SISTEMA EMBEBIDO RASPBERRY PI

El sistema embebido encargado para el control y registro las señales de corriente de las celdas electroquímicas será el sistema Raspberry Pi modelo 3. En la Tabla 1 se exponen las características técnicas de este dispositivo.

Tabla 1. Características técnicas Raspberry Pi modelo 3.

ESPECIFICACIONES	RASPBERRY PI 3. MODELO B
SoC (CPU, GPU, DSP, RAM y puertos USB)	➤ Broadcom BCM2837
CPU	➤ 1.2GHz 64-bit quad-core ARMv
Juego de instrucciones	➤ RISC de 64 bits



DESARROLLO DE POTENCIOSTATO PARA EL ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ORINA EN PACIENTES PATOLÓGICOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

GPU	➤ Broadcom VideoCore IV, OpenGL ES 2.0, MPEG-2 y VC-1 (con licencia), 1080p30 H.264/MPEG-4 AVC
Memoria	➤ 1 GB (compartidos con la GPU)
Frecuencia De Reloj	➤ 1,2 GHz
Gpu	➤ VideoCore IV 400 MHz
Memoria	➤ 1GB LPDDR2 SDRAM
Conectividad Inalámbrica	➤ Puerto RJ-45 (ethernet) de 10/100Mbps vía hub USB. ➤ Wi-Fi 802.11bgn ➤ Bluetooth 4.1
Conectividad de Red	➤ Fast Ethernet 10/100 Gbps
Puertos	➤ Entradas de video: Conector MIPI CSI que permite instalar un módulo de cámara desarrollado por la Raspberry Pi Foundation ➤ Salidas de video: Conector RCA (PAL y NTSC), HDMI (rev1.3 y 1.4), Interfaz DSI para panel LCD ➤ Salida de audio: Jack de 3.5 mm, HDMI ➤ GPIO 40 pines ➤ HDMI ➤ 4 puertos USB 2.0 ➤ CSI (cámara Raspberry Pi) ➤ DSI (pantalla táctil) ➤ Toma auricular / vídeo compuesto ➤ Almacenamiento: Micro SD ➤ Consumo energético: 800 mA (4.0 W), conexión 5V vía micro USB o puerto GPIO
Dimensiones	➤ 85mm x 53mm
Sistemas operativos soportado	➤ GNU/Linux: Raspbian, Fedora (Pidora), Arch Linux (Arch Linux ARM), Slackware Linux, SUSE Linux Enterprise Server for ARM, RISC OS

Raspberry Pi es un sistema embebido que cumple las características de un ordenador simple compuesto por un SoC, CPU, memoria RAM, puertos de entrada y salida de audio y vídeo, conectividad de red, ranura SD para almacenamiento, reloj, una toma para la alimentación, conexiones para periféricos de bajo nivel, reloj entre otros, como se muestra en la Tabla 1 para poner en marcha el sistema embebido, se deben conectar los periféricos de entrada y salida para poder interactuar como un monitor, un ratón y un teclado y grabar un sistema operativo para Raspberry Pi en la tarjeta SD. [15]



Autor: José Daniel Ramírez Corzo
Director: Luis Enrique Mendoza

Pines GPIO Raspberry Pi

GPIO (*General Purpose Input/Output, Entrada/Salida de Propósito General*) es un pin genérico en un chip, cuyo comportamiento (*incluyendo si es un pin de entrada o salida*) se puede controlar (*programar*) por el usuario en tiempo de ejecución. Los puertos de propósito general GPIO de Raspberry Pi modelo 3B se pueden apreciar a lo largo del borde superior de la placa se encuentra un encabezado GPIO de 40 pines en todas las placas Raspberry Pi actuales como se observa en la Figura 6. Nótese la descripción de cada uno de los pines de cada uno de los dos modelos y sus protocolos de comunicación (SPI, I2C y UART).

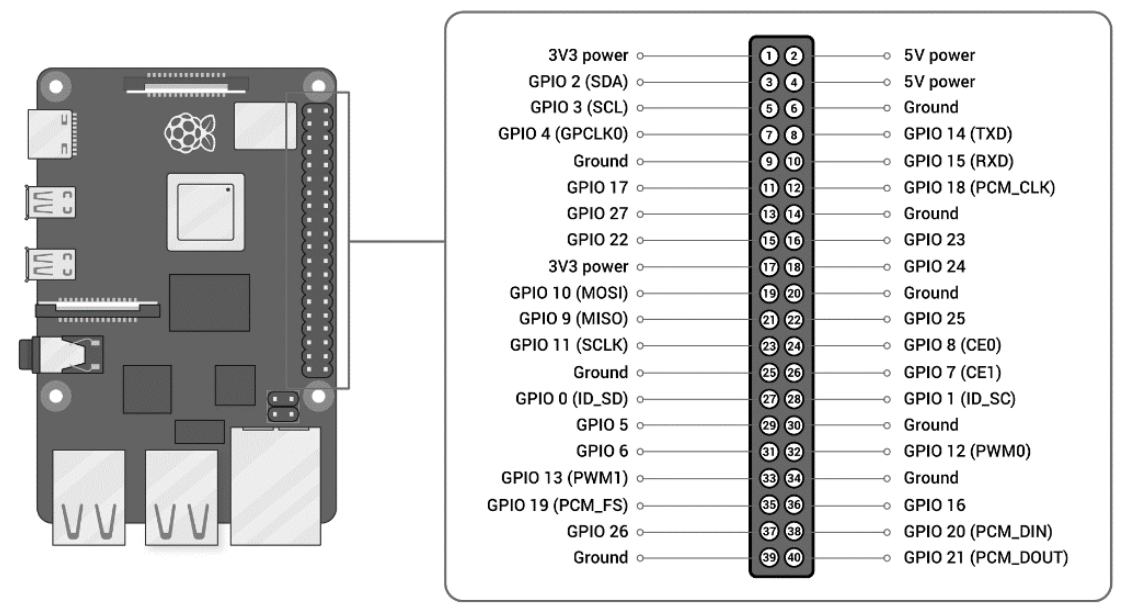


Figura 6. Descripción de pines GPIO modelo B de Raspberry Pi 3 [15]

CONVERSIÓN ANÁLOGA DIGITAL

Como puede resaltarse en la Figura 6. El modelo del sistema embebido no cuenta con un Conversor Análogo Digital – ADC interno, por lo cual la elección de un dispositivo ADC es fundamental para el registro de las variables físicas de creación del voltamperograma. Por ende, Al momento de elegir un dispositivo se deben tener en cuenta algunas características para asegurar la fiabilidad del resultado de digitalización.



- *Resolución del conversor*: las capturas de las muestras deben ser bastante alta para asegurar que no se pierda información importante de la señal.
- *Velocidad de muestreo*: esta debe ser por lo menos el doble de la mayor frecuencia de la señal que se va a medir. Si la velocidad de muestreo se encuentra por debajo del valor mencionado aparece una representación errónea de la señal medida.
- *Conexión SPI (Serial Peripheral Interface)*: es uno de los protocolos más utilizados que trabaja a muy buena velocidad además de ser uno de los protocolos de comunicación serial que cuenta la Raspberry Pi.

El conversor ADS7813 es un circuito integrado de la empresa *Texas Instruments*, en la Figura 7 se puede apreciar la descripción de sus entradas y salidas. Este conversor es el encargado de la digitalización de las señales provenientes del potenciómetro para su posterior adquisición, almacenamiento y extracción de patrones dentro de un sistema embebido, este conversor análogo digital cuenta con las siguientes características:

- Resolución de 16 bits con complemento A2.
- Rango de entrada de voltajes de -25V hasta los 15V
- Diferentes configuraciones para adaptarse al medio de trabajo
- Velocidad de conversión de 20us
- Comunicación SPI
- Alimentación sencilla (5V)
- Empaquetado DIP

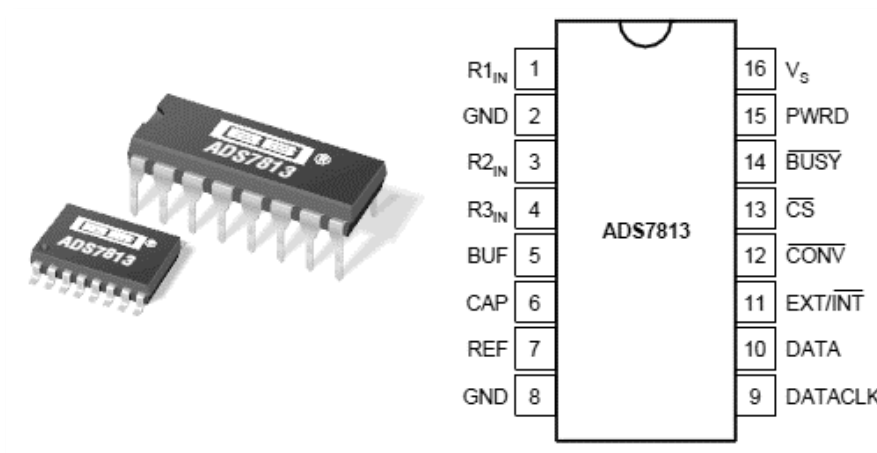


Figura 7. Especificación de pines del ADS7813 [16]



Este es un dispositivo que requiere una alimentación sencilla de 5V, además se puede configurar para que opere a diferentes rangos de voltajes entrada configurando las entradas $R1_{IN}$, $R2_{IN}$, $R3_{IN}$ y BUF (Figura 7) Según el rango de voltajes deseado, como lo indica la Tabla 2.

Tabla 2. Rangos de voltaje de entrada del ADS7813. [16]

ANALOG INPUT RANGE (V)	CONNECT $R1_{IN}$ TO	CONNECT $R2_{IN}$ TO	CONNECT $R3_{IN}$ TO	INPUT IMPEDANCE (K Ω)
$\pm 10V$	V_{IN}	BUF	GND	45.7
0,3125V to 2.81125V	V_{IN}	V_{IN}	V_{IN}	>10000
$\pm 5V$	GND	BUF	V_{IN}	26.7
0V to 10V	BUF	GND	V_{IN}	26.7
0V to 4V	BUF	V_{IN}	GND	21.3
$\pm 3.33V$	V_{IN}	BUF	V_{IN}	21.3
0.5V to 4.5V	GND	V_{IN}	GND	21.3

CONVERSIÓN DIGITAL ANÁLOGA

Como el objetivo de aplicar un voltaje controlado a la interfaz sensor – muestra de orina y realizar la medición de la corriente que circula por el mismo. Un conversor de señal digital a analógica o conversor digital analógico, CDA o DAC (del inglés, *Digital to Analogue Converter*) es un dispositivo que convierte señales digitales de datos binarios en señales de corriente o voltaje continua analógica. Un dispositivo que cumple con estas características es el MCP4725 el cual permite convertir señales digitales y a través del protocolo I2C (*inter integrated circuits*) y convertirlas en señales analógicas, el módulo de este conversor es el que se muestra en la Figura 8.

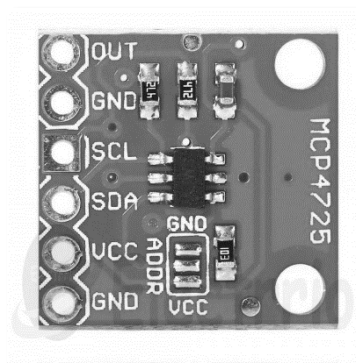


Figura 8 Módulo Conversor Digital Análogo MCP4725. [17]



Características del conversor MCP4725

- Alimentación de 2.5 a 5V
- Resolución de 12 bits
- Corriente de salida de 25 mA (máx.)
- Interfaz por bus i2C
- EEPROM incorporada

El protocolo i2C es usado principalmente para comunicar microcontroladores con sus periféricos. Su principal característica es que utiliza dos líneas para transmitir el reloj (**SCL**) y otra para los datos (**SDA**).

MUESTRAS DE ORINA

La orina es un líquido acuoso de características transparente y amarillento, con un olor característico el cual es secretado por los riñones y enviado al exterior por el sistema urinario. En la Tabla 3. Se exponen los principales estudios físico químicos realizados en muestras de orina en las cuales se busca a partir del análisis voltamperométrico este tipo de muestra poder identificar pacientes diabéticos y no diabéticos.

Tabla 3. Características principales físico químicas de la orina [18]

Características Físicas	Características químicas
Color	pH
Olor	Glucosa
Densidad	Nitritos
Osmolalidad	Pigmentos biliares
Presencia de cristales	Cetonas
	Proteínas
	Ácido Úrico
	Oxalato
	Citrato
	Creatinina
	Sodio
	Potasio
	Calcio
	Fosforo

Los riñones filtran y limpian la sangre, eliminando los productos de desecho y produciendo la orina. Las pruebas renales se usan para ver el estado de los riñones; estas incluyen pruebas de sangre, orina y de imagen. Por lo general, la enfermedad renal en etapa temprana no muestra síntomas, por lo que las pruebas son la única forma de saber si el riñón tiene un buen funcionamiento. Es



importante realizar chequeos por enfermedad renal si se tiene los principales factores de riesgo: diabetes, presión arterial alta, enfermedades del corazón o una historia familiar de insuficiencia renal.

El análisis de orina es la evaluación física, química y microscópica de la orina. Dicho análisis consta exámenes para detectar y medir diversos compuestos que salen a través de la orina. Se necesita una muestra de orina que es enviada a un laboratorio, donde se examina en busca de lo siguiente:

- *Color y Apariencia Física:* El color y la apariencia física determina como se ve la orina a simple vista, es decir, si la orina se encuentra clara o turbia, también si es pálida, amarilla oscura o de otro color, con el fin de determinar el nivel de densidad, pH y otros parámetros que se encuentran ligados a estos factores.
- *Apariencia Microscópica:* La muestra de orina se examina bajo un microscopio para revisar si hay células, cristales urinarios, cilindros urinarios, moco y otras sustancias, además de identificar cualquier tipo de bacterias u otros gérmenes.
- *Apariencia Química (química urinaria):* En la química urinaria se usa una tira especial (tira reactiva) para buscar diversas sustancias en la muestra de orina. La tira reactiva contiene pequeñas almohadillas de químicos que cambian de color cuando entran en contacto con las sustancias que interesa analizar (ver Tabla 3)

La diabetes es una enfermedad en la que los niveles de glucosa (azúcar) de la sangre están muy altos. La glucosa proviene de los alimentos que consume. La insulina es una hormona que ayuda a que la glucosa entre a las células para suministrarles energía. En la diabetes tipo 1, el cuerpo no produce insulina. En la diabetes tipo 2, la más común, el cuerpo no produce o no usa la insulina de manera adecuada. Sin suficiente insulina, la glucosa permanece en la sangre.

Con el tiempo, el exceso de glucosa en la sangre puede causar problemas serios. Puede dañar los ojos, los riñones y los nervios. La diabetes también puede causar enfermedades cardíacas, derrames cerebrales y la necesidad de amputar un miembro. Las mujeres embarazadas también pueden desarrollar diabetes, llamada diabetes gestacional. [19]



CAPITULO 2

METODOLOGÍA

En este apartado se describe la metodología de desarrollo del sistema de adquisición de datos, transmisión y procesamiento en el sistema embebido Raspberry Pi para el análisis electroquímico en muestras de orina.



RESUMEN METODOLÓGICO

En este capítulo se describirá el procedimiento realizado para la implementación del prototipo potencioestado de control de una celda electroquímica y de igual manera el flujo del proceso de adquisición, almacenamiento, monitoreo y análisis de datos en el sistema embebido Raspberry Pi. En la Figura 9 se observa el diagrama en bloques del sistema de control y monitoreo para el análisis electroquímico.

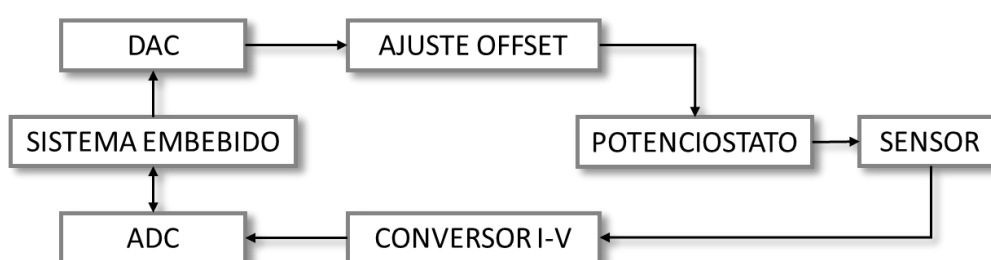


Figura 9. Diagrama en bloques del sistema implementado.

El sistema de adquisición de datos implementado que se muestra en la Figura 9 está compuesto de un sistema embebido Raspberry Pi, el cual es el encargado de generar el control del barrido potencial hacia el sensor. Las etapas que comprenden este control son; la etapa de conversor digital análogo - DAC, la etapa de ajuste de nivel DC o nivel de offset y la etapa de potencioestado, para así ser aplicado al sensor serigrafado que se encuentra expuesto a la muestra de orina (analito). De igual forma el sistema embebido se encarga de realizar la adquisición de la información, resultado de las corrientes de reducción y oxidación que se generan en el analito y que son generadas por el barrido potencial aplicado, dichas corrientes son convertidas a su representación de voltaje mediante la implementación de una etapa de conversión corriente a voltaje, y así ser, enviado a la etapa del conversor digital análogo – ADC y finalmente ser registrada por el sistema embebido.

Analito

El analito son muestras de orina de diferentes personas, se analizará el comportamiento de la corriente resultante en la muestra a partir de la aplicación de un potencial conocido a un electrodo serigrafado expuesto en ella. Se



trabajarán muestras de orina de pacientes diagnosticados con diabetes y pacientes no diabéticos. Se aplicará la técnica de voltametría cíclica a las muestras a partir del procedimiento expuesto en el apartado anterior utilizando tres tipos de sensores serigrafiados de oro, platino y carbono.

Electrodos serigrafiados

Durante el proceso de análisis y generación del voltamperograma, se utilizaron electrodos serigrafiados fabricados con pastas de diferentes materiales como carbono, oro y plata, los cuales son utilizados para un gran abanico de aplicaciones [20] su composición y referencias se pueden apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4. Descripción sensores DRP.

Sensor	Referencia	Descripción
Electrodo Serigrafiado de Carbono	DRP – C110	El electrodo de trabajo y el auxiliar son de carbono mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos.
Electrodo Serigrafiado de Oro	DRP – 220AT	El electrodo de trabajo y el auxiliar son de oro mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos.
Electrodos Serigrafiados de plata	DRP – 550	El electrodo de trabajo y el auxiliar son de platino mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos.

En la Figura 10. Se presenta un electrodo serigrafiado de la referencia DRP [20]. Este electrodo está compuesto de tres terminales o también llamadas electrodos: Electrodo de Trabajo (W), Electrodo de Referencia (R) y Electrodo Auxiliar (A). En la superficie del electrodo de trabajo tendrá lugar el proceso electroquímico que va a estudiar. Al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre (W) y (R) de modo que se pueda forzar procesos de oxidación o reducción dentro de la muestra. La función del electrodo auxiliar es conseguir que la corriente eléctrica circule entre (W) y (A) evitando que pase por (R). [21]



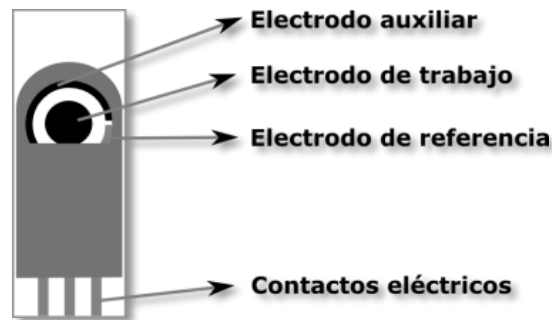


Figura 10. Electrodos serigrafiados DRP

Potenciostato

El circuito Potenciostato que se utilizó para el control de los electrodos serigrafiados se muestra en la Figura 11.

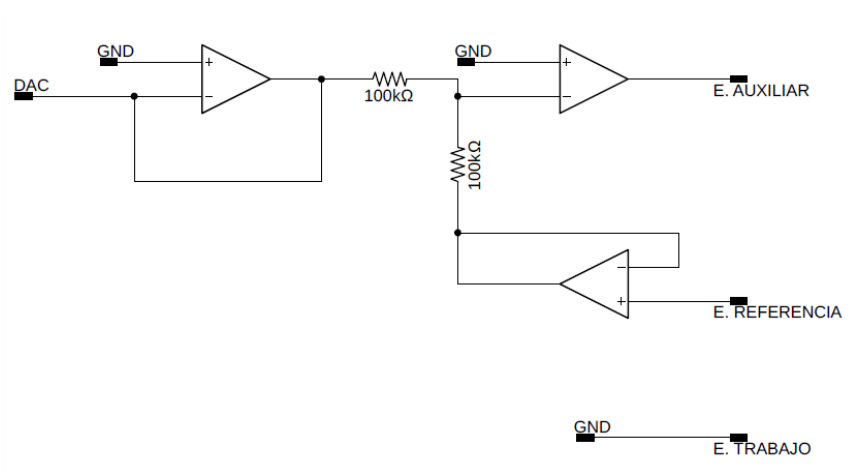


Figura 11. Circuito Potenciostato.

El circuito de la Figura 11 es el encargado de controlar el sistema de 3 electrodos. Los terminales de cada electrodo van conectado a dicho instrumento. La función principal es manejar el potencial del electrodo de trabajo y medir la corriente resultante. El potencial del electrodo de trabajo se mide contra el electrodo de referencia. El potenciostato debe evitar que el electrodo de referencia se polarice, por lo que se debe evitar que la corriente lo atravesase. Si eso sucede entonces la tensión cambiaría con el paso de la corriente y no se podría controlar el potencial que se necesita en ese punto. [22]

De igual manera como se aprecia en la Figura 11 el voltaje de entrada proveniente del DAC es el voltaje de entrada que ingresa a la terminal no inversora del amplificador operacional que tiene una configuración de seguidor de tensión. Así mismo, el amplificador que conecta al electrodo de referencia forma parte de un seguidor de tensión lo que quiere decir que la tensión del



terminal positivo de entrada es igual al terminal de salida, pudiéndose representar sencillamente como un corto circuito. Finalmente, por la realimentación negativa del amplificador que se conecta al *Electrodo de Trabajo*, se puede considerar que existe un cortocircuito virtual entre sus terminales de entrada, estando el electrodo de trabajo conectado virtualmente a tierra.

A partir de estas observaciones obtenemos un circuito equivalente al anterior más fácil de analizar, el circuito se muestra en la Figura 12.

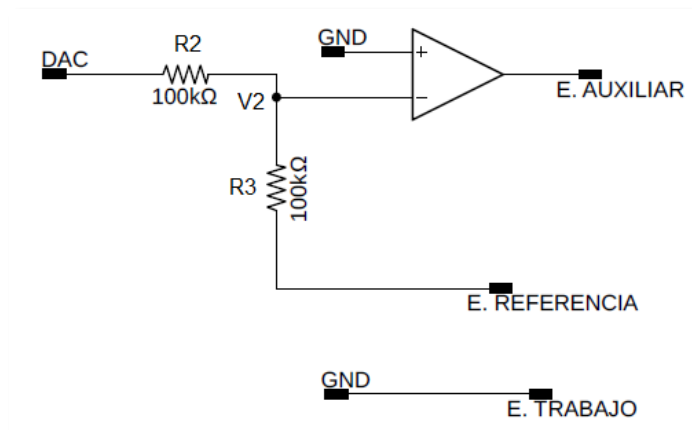


Figura 12. Esquema potenciómetro básico [23].

Por superposición el valor de V_2 es igual a ($V_{IN} = DAC, V_{ref} = E.REFERENCIA$):

$$V_2 = \frac{R_3}{R_2 + R_3} V_{IN} + \frac{R_2}{R_2 + R_3} V_{ref} \quad (19)$$

Puesto que $R_2 = R_3$, (Figura 12) tenemos:

$$V_2 = 0.5V_{IN} + 0.5V_{ref} \quad (20)$$

El amplificador operacional está realimentado negativamente a través del Electrodo Auxiliar (A) con el analito y el Electrodo de Referencia (A), luego aplicando cortocircuito virtual tenemos que $V_2 = 0V$, por lo tanto:

$$V_{ref} = -V_{IN} \quad (21)$$



Sabemos que V_2 es igual a cero por cortocircuito virtual, entonces la caída de voltaje en R_2 será igual a V_{in} . Además, hemos comprobado que $V_{ref} = -V_{in}$ por lo tanto, la caída de tensión en R_3 será la siguiente:

$$V_3 = V_{IN} \quad (22)$$

Por ser R_2 y R_3 del mismo valor, las corrientes que las atraviesan también lo serán:

$$I_{R2m\acute{a}x} = I_{r3m\acute{a}x} = \frac{V_{in\ m\acute{a}x}}{100k\Omega} \quad (23)$$

En las pruebas realizadas hemos comprobado que el potencióstato funciona aceptablemente para los siguientes valores de voltajes:

$$0V \leq V_{IN} \leq 5V \quad (24)$$

La corriente máxima de R_2 Y R_3 es de:

$$I_{r\ m\acute{a}x} = 50\mu A \quad (25)$$

La potencia máxima disipada es de:

$$P_{m\acute{a}x} = I_{rm\acute{a}x} \times V_{rm\acute{a}x} = 50\mu A \times 5V = 250\mu W \quad (26)$$

Conversor corriente voltaje (I-V)

En la Figura 13 se muestra el diagrama esquemático del circuito conversor voltaje corriente el cual recibe como entrada la corriente del electrodo de trabajo la convierte a voltaje a partir de la resistencia de realimentación.



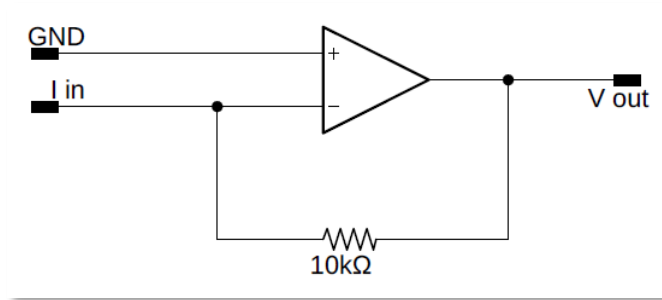


Figura 13. Esquema conversor Corriente – Voltaje.

El voltaje de salida de este conversor $I - V$ se modela a partir de la Ley de Ohm teniendo en cuenta que la ganancia del amplificador operacional en lazo abierto es infinita, tenemos que:

$$V_{OUT} = -I_{IN} \times 10k\Omega \quad (27)$$

Conversor análogo digital

El voltaje de salida del conversor $I - V$ proveniente del potenciómetro resultado del proceso voltamperométrico debe ser digitalizado para ser leído por el sistema embebido, para la codificación se implementó el circuito mostrado en la Figura 14. Que básicamente es un conversor análogo digital *ADS7813* configurado para operar con una señal del reloj externa. Los pines $\overline{BUSY}$, $\overline{CONV}$, *DATA*, *DATACLK* y *GND* que se indican allí, son los que se conectan hacia el sistema embebido Raspberry Pi para el envío de datos en forma serial mediante el protocolo de comunicación *SPI*. Pero, como el sistema Raspberry Pi trabaja con tecnología CMOS es decir a 3.3V, las salidas $\overline{BUSY}$ y *DATA* del conversor, se deben acondicionar para reducir los voltajes de 5V a 3.3V que son enviados hacia la Raspberry Pi. Con el fin de evitar averías en la tarjeta a causa de sobrecarga.



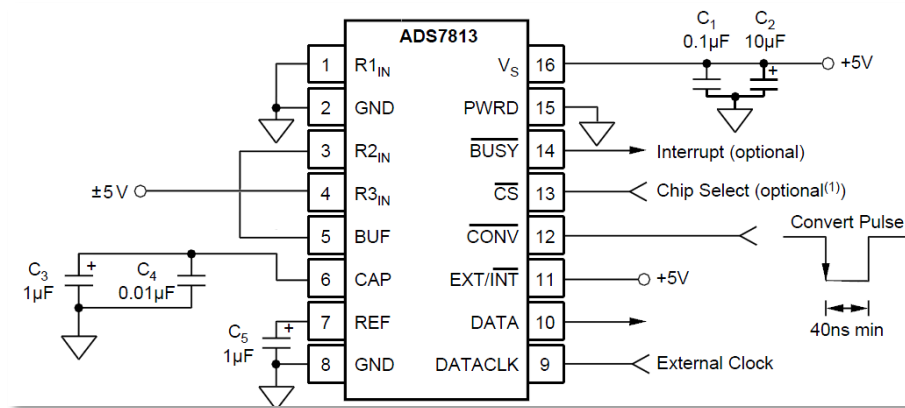


Figura 14. Circuito ADS7813, para un rango de entrada de $\pm 5V$ con DATACLK externo.

Divisor de voltaje para los pines $\overline{BUSY}$ y DATA del ADS7813

Empleando un divisor de voltaje para regular a $3.3V$ las salidas de los pines $\overline{BUSY}$ y DATA del conversor ADS7813 donde el valor de alimentación es $V_{IN} = 5V$ y el voltaje que debe presentarse en $R2$ debe de $3.3V$.

$$V_{R2} = \frac{R2}{R1 + R2} \times V_{IN} \quad (28)$$

Despejando el valor de $R2$ y tomando como referencia un valor comercial para $R1 = 2k\Omega$. El cálculo del valor de $R2$ se muestra a continuación.

$$R2 = \frac{V_{R2} \times R1}{V_{IN} - V_{R2}} = \frac{3.3V \times 1k\Omega}{5V - 3.3V} = \frac{3.3k\Omega}{1.7} \approx 2k\Omega$$

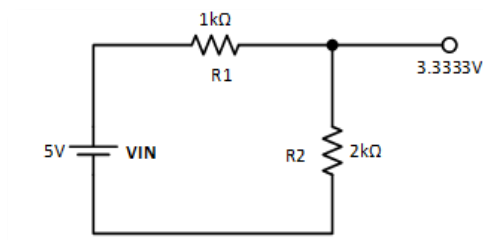


Figura 15. Divisor de voltaje de $5V$ a $3.3V$.



Transferencia de datos a la Raspberry Pi

Para dar inicio a la transferencia de datos desde el sistema de adquisición de datos (*Potenciostato*) hacia la Raspberry Pi, se implementó un código para la adquisición de señales en Python a partir del diagrama de tiempos para un reloj externo del *ADS7813* para la comunicación serial – *SPI* que se observa en la Figura 16.

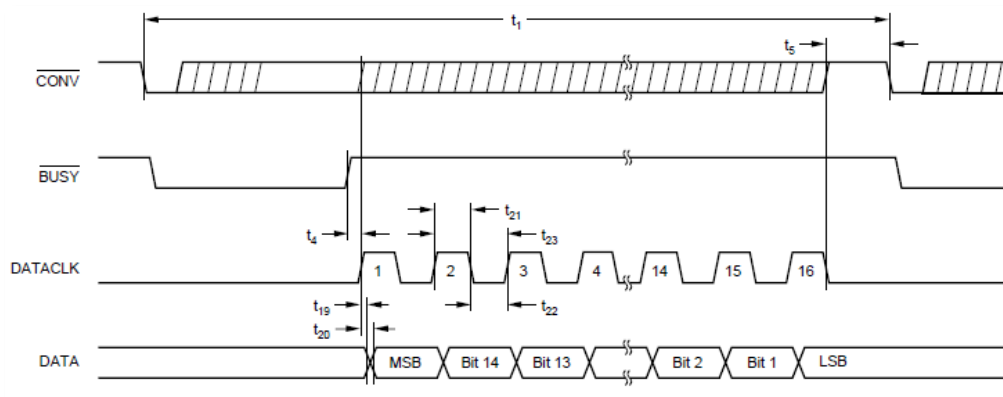


Figura 16. Diagrama de tiempos serial para conversión de datos con reloj externo ADS7813.

Las señales *DATACLK* y $\overline{CONV}$ (Figura 16) son generadas por la Raspberry Pi, y las señales $\overline{BUSY}$ y *DATA* por el *ADS7813*. En la Figura 17 (B) se observa el circuito de conexión de estas cuatro señales a los Pines *GPIO* de la Raspberry Pi. Para dar inicio a una conversión hay que seguir el diagrama de bloques mostrado en la Figura 17 (A). Un flanco de bajada en la señal $\overline{CONV}$ provoca automáticamente que la señal $\overline{BUSY}$ cambie de estado alto a bajo (Figura 16), lo que indica que la conversión se ha iniciado, $\overline{BUSY}$ permanece en estado bajo hasta que la conversión se complete (aproximadamente unos 20 μ s). En el momento que $\overline{BUSY}$ cambie de estado bajo a alto (Figura 16) indica que el resultado de la conversión se ha transferido al registro de desplazamiento interno del dispositivo. Este registro de desplazamiento se sincroniza a través de la entrada *DATACLK* externa. La transmisión en serie de los resultados de la conversión es iniciada por un flanco ascendente en *DATACLK*. El formato de datos es de 16 bits, de complemento a dos, el bit más significativo *MSB* es el primer bit de lectura e indica el signo de la señal. Cada bit de datos es capturado por cada flanco descendente de *DATACLK*.



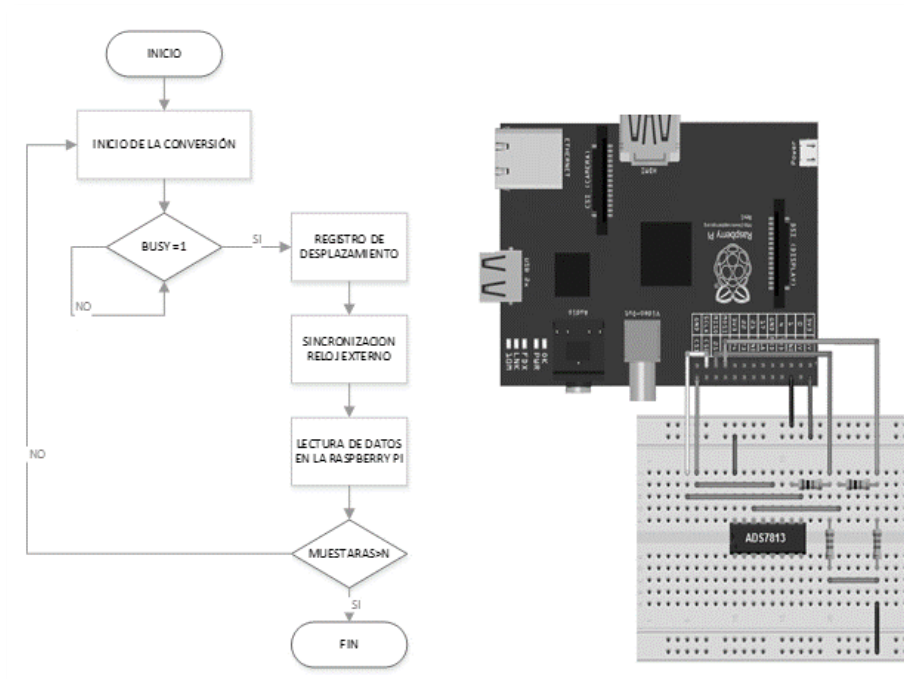


Figura 17. Montaje ADS7813. Y su diagrama de flujo de conversión.

Conversor digital análogo

Las señales del potencial de excitación que fueron utilizadas para general la voltamperometría en el analito y controladas por el sistema Raspberry Pi. Al no contar este sistema con un *Conversor Digital Análogo - DAC*, fue necesario la implementación un dispositivo externo que genere la señal análoga de control para el potencióstato. Se eligió el *DAC* de referencia MCP4725. Este es un dispositivo de 12 bits de resolución el cual opera con un voltaje de referencia de 3.3V y realiza un intercambio de información con el sistema embebido Raspberry Pi, mediante el protocolo de comunicación *I2C*, La conexión de pines se observa en la Figura 18.

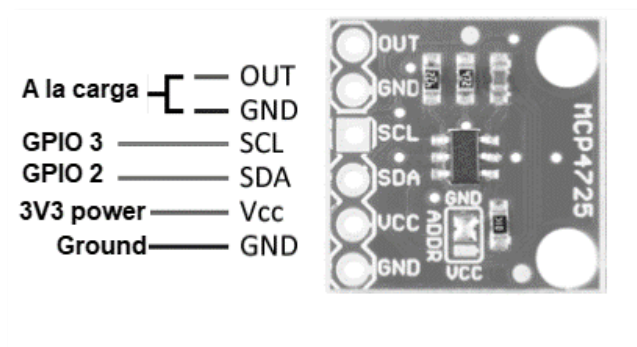


Figura 18. Conversor Digital Análogo MCP4725



Este es un dispositivo de 6 terminales de los cuales los pines *SCL*, *SDA*, *VCC* y *GND* (Figura 18) serán los periféricos del protocolo *I2C* que se conectarán a los pines *GPIO3*, *GPIO2*, *3V3power* y *Ground* del sistema embebido respectivamente (Figura 6). Los pines *OUT* y *GND* (Figura 18) será la señal de salida analógica que ingresará posteriormente a la etapa de ajuste de nivel DC y Finalmente, alimentará los sensores serigrافيados *DRP* del potencióstato.

El rango de resolución del *MCP4725* el cual es el número de estados de la salida del *DAC* (Pines *OUT* y *GND* Figura 18) para 12 bits la resolución es de 2^{12} o los estados del DAC van desde 0 hasta 4095. El rango del voltaje de salida del DAC va desde 0V hasta el valor de *VCC*. El voltaje de salida viene determinado por:

$$V_{OUT} = \frac{V_{REF} \times D_N}{4096} \quad (29)$$

Donde:

- $V_{REF} = V_{CC}$ (Figura 18)
- D_N = rango de valores de 0 a 4096 (Entregado por la Raspberry Pi).

A partir del cálculo de la ecuación 29, se puede apreciar que la salida del DAC solamente representa valores positivos de voltaje, por ende, es necesario hacer un ajuste del nivel de offset para así tener una representación de los valores negativos, por lo cual fue necesario agregar una etapa con amplificador operacional en configuración restador no inversor. El circuito utilizado se muestra en la Figura 19.

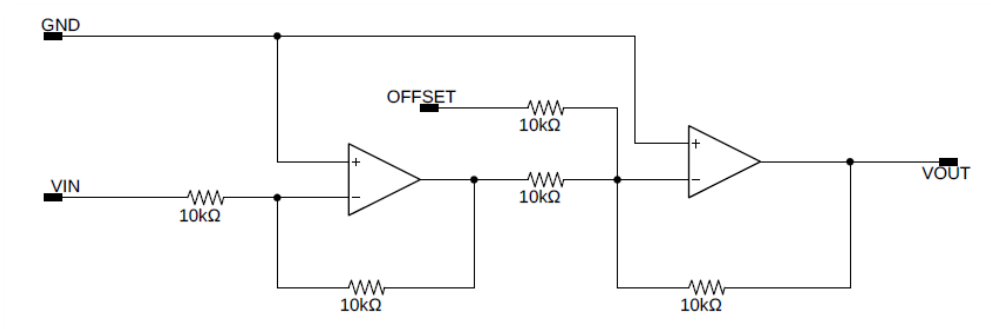


Figura 19. Restador no inversor – ajuste nivel DC



El circuito de la Figura 19 está compuesto de un amplificador inversor y un promediador inversor de dos entradas, la señal V_{IN} es la señal de entrada entregada por el DAC y se transmite hacia el primer amplificador con una ganancia de -1. El segundo amplificador operacional invierte la salida del primero y la suma a la señal de referencia $offset$. El voltaje de salida está definido por:

$$V_{OUT} = V_{IN} - V_{OFFSET} \quad (30)$$

Finalmente, el voltaje de salida del circuito de la Figura 19 ingresa al conversor análogo digital para su conversión a su valor digital y se envía mediante un protocolo de comunicación serial – SPI hacia el sistema embebido para su almacenamiento y análisis del mismo.

1.2 REGISTRO DE DATOS

Una vez implementado el diagrama de adquisición de datos mostrado en la Figura 9 el sistema embebido genera un potencial en forma de rampa como el que se aprecia en la Figura 20 el cual es aplicado al sensor serigrafiado a su electrodo de auxiliar (ver Figura 11) que se encuentra sumergido en la muestra de orina. La corriente es registrada por el electrodo de trabajo. El circuito de la Figura 13 es el encargado de convertir las corrientes provenientes del electrodo de trabajo en voltaje, para que el circuito ADC de la Figura 17 se encargue de la conversión y envíe de los datos binarios de voltaje equivalente a la corriente del electrodo de trabajo de nuevo al sistema embebido Raspberry Pi.

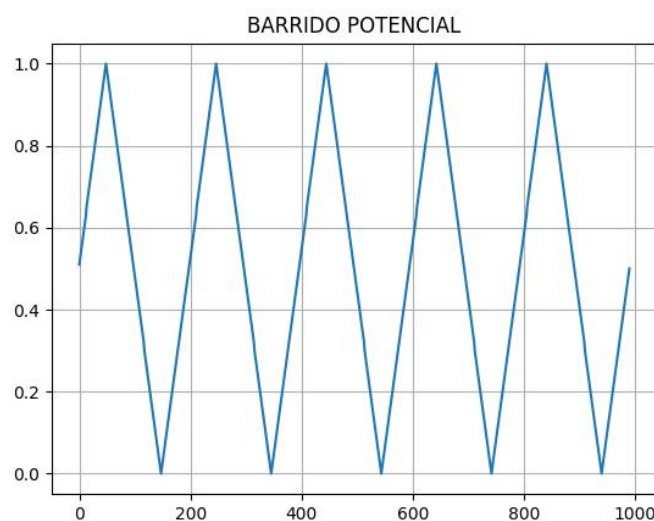


Figura 20. Barrido potencial aplicado



Como se puede apreciar en la Figura 20 es una señal que está compuesta por 1000 muestras, mientras se le aplicaba cada muestra de voltaje a electrodo auxiliar la cual tiene un amplitud máxima y mínima de voltaje de $\pm 1V$, el sistema Raspberry Pi registra y gráfica el comportamiento de la corriente resultante adquirida por el electrodo de trabajo, el comportamiento gráfico de la corriente se aprecia en la Figura 21.

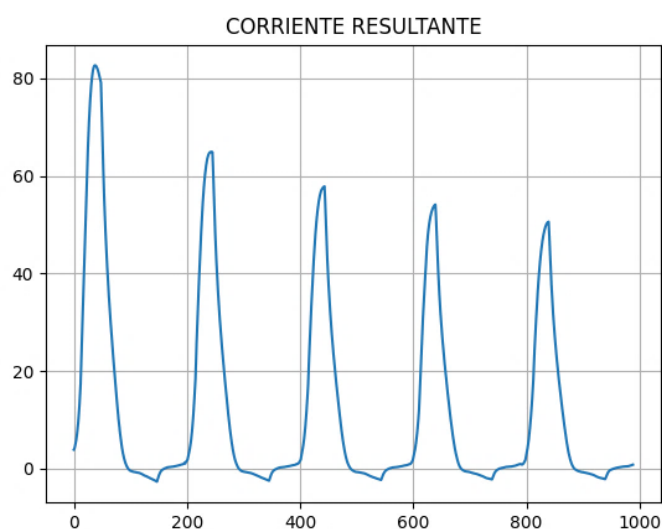


Figura 21. Valor de corriente adquirida por el sistema potenciostato

La corriente resultante de la Figura 21 está en el orden de los μA . la señal mostrada en la Figura 22 realiza un gráfico de barrido potencial vs corriente resultante en la muestra de orina teniendo como resultado el voltamperograma.

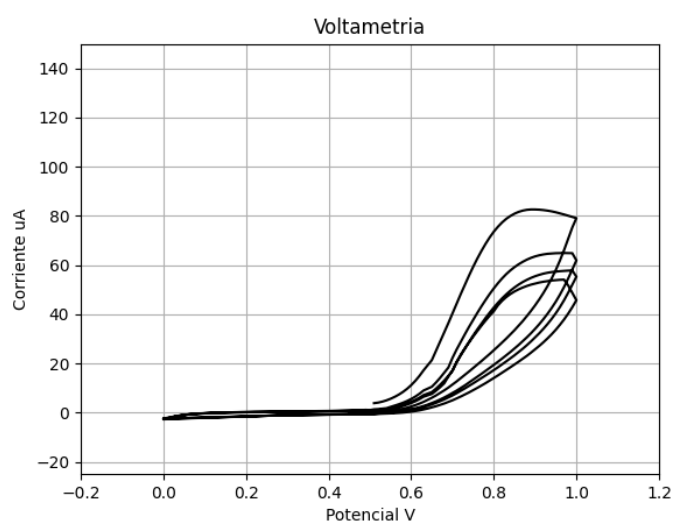


Figura 22. Voltamperograma de la muestra de orina



Para cada experimento se calcula la corriente que es resultado del barrido potencial aplicado a la muestra, dentro del sistema embebido se almacena un array con los resultados de las corrientes para diferentes experimentos para su posterior análisis e interpretación.



CAPITULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se expone de manera clara y concisa los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto.



SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Uno de los resultados más relevantes durante el desarrollo de esta investigación fue sistema de adquisición de datos en sensores serigrafiados de referencia *DRP* y a su vez la generación del voltamperograma en un sistema embebido. En la Figura 23, se observa el diseño de la placa de circuito impreso (*desarrollado en el software AUTODESK EAGLE 9.6.2*) el cual otorga todas las herramientas para el diseño de circuitos electrónicos con calidad profesional para este tipo de aplicaciones, donde las librerías de componentes brindan al diseñador la capacidad de encontrar cualquier integrado requerido, además de tener periodos de prueba para estudiantes y comunidad en general. Se detallan cada uno de los componentes del sistema de color blanco con su forma de dispositivos, donde el conjunto de líneas de conducción o pistas se muestran de color azul, que corresponde a la cara de debajo de una tarjeta de circuito impreso, la resolución del diseño es elevada, y la disposición de masa común favorece a eliminación de ruido e interferencia que se pueda presentar.

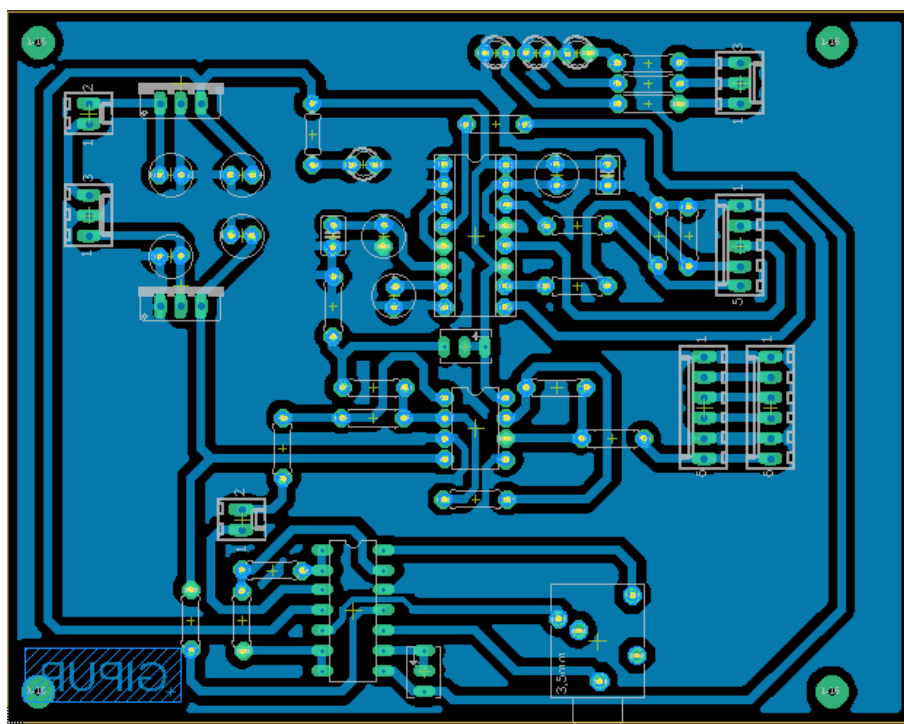


Figura 23. Sistema de adquisición de datos para Voltametría.



A partir del diseño de la Figura 23 en la Figura 24 se detalla el sistema de adquisición donde se integra el sistema embebido Raspberry Pi, para lograr que sea compacto y versátil, además de encapsular el sistema en una estructura cuadrada de acrílico para evitar que agentes externos perturben el funcionamiento de esta, se dispone para la alimentación, conectores tipo hembra en la parte posterior, el conector del sensor serigrafiado *DRP*, se dispone en el frente mediante un puerto o conector hembra de 3.5mm, el sistema debe alimentarse con voltaje dual superior a $\pm 5V$, debido al tipo de configuración usada para las etapas de ajuste de nivel *DC* o *offset* y para el diseño del potenciómetro.

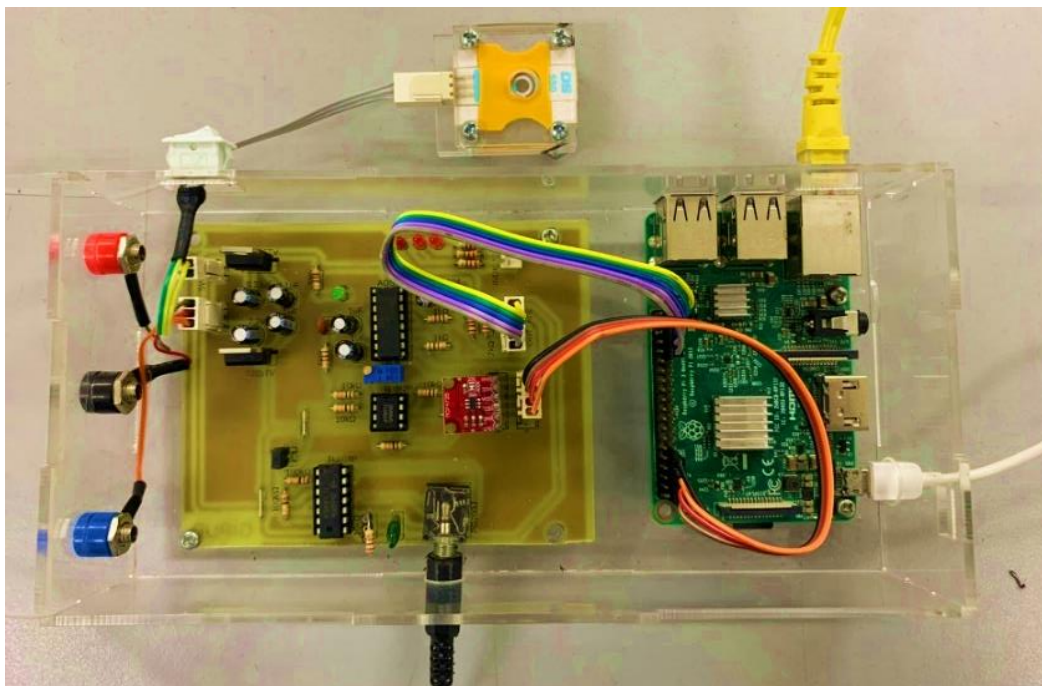


Figura 24. Sistema de adquisición y codificación.

Dentro la implementación del sistema de adquisición de datos que se muestra en la Figura 24 se tienen inmersos las etapas descritas en la Figura 9 y que se describieron en el capítulo anterior.

- **DAC:** El dispositivo Conversor Digital Análogo de referencia MCP2547 y sus pines de comunicación serial I2C para la transferencia de datos hacia el sistema embebido Raspberry Pi, fue implementado a partir del circuito de la Figura 18. El cual es el encargado de generar y aplicar el potencial al electrodo serigrafiado.



- **ADC:** El dispositivo Conversor Análogo Digital de referencia ADC7813 y sus pines de comunicación serial SPI usados para la transferencia de datos hacia el sistema embebido Raspberry Pi, fue implementado a partir del circuito de la Figura 14. Es el encargado de convertir y enviar al sistema embebido los datos de voltaje equivalentes de las corrientes generadas en el electrodo serigrafiado.
- **POTENCIOSTATO:** Circuito encargado de controlar el barrido potencial generado por el DAC a los sensores serigrafiados DRP, esta etapa fue implementada a partir del diseño de la Figura 11.
- **AJUSTE OFFSET:** Circuito encargado de ajustar el nivel DC de la señal del barrido potencial aplicado a los electrodos (DAC) para así representar magnitudes negativas para los experimentos electroanalíticos. Esta etapa fue implementada a partir del diseño de la Figura 19.
- **CONVERSOR CORRIENTE VOLTAJE:** El circuito encargado de convertir las señales de corriente generadas dentro del analito gracias al barrido potencial aplicado, en voltaje para así ser codificados por el ADC, Este circuito denominado de transimpedancia se implementó a partir del circuito de la Figura 13.
- **SISTEMA EMBEBIDO:** El sistema embebido Raspberry Pi es el encargado de registrar los voltamétricos, extracción de patrones y clasificación de datos de forma artificial de muestras de orina. Este dispositivo fue configurado para su primer arranque y posterior uso en este proyecto (ver
- **ANEXOS).**

Voltagrama Registrado

Una vez implementado el sistema de adquisición y conectado al sistema embebido, se desarrolló un algoritmo en el software de programación Python el cual se encarga de generar el control del barrido potencial a los sensores serigrafiados y a su vez este se encarga de registrar y almacenar los datos de la corriente resultante presente en la muestra o analito, en primera medida, como prueba inicial se registró la corriente en un par de resistencias de $1\text{k}\Omega$ que fueron conectadas a los terminales Auxiliar – Referencia y Referencia Trabajo como se puede apreciar en la **Figura 25**.(recuadro de color naranja).



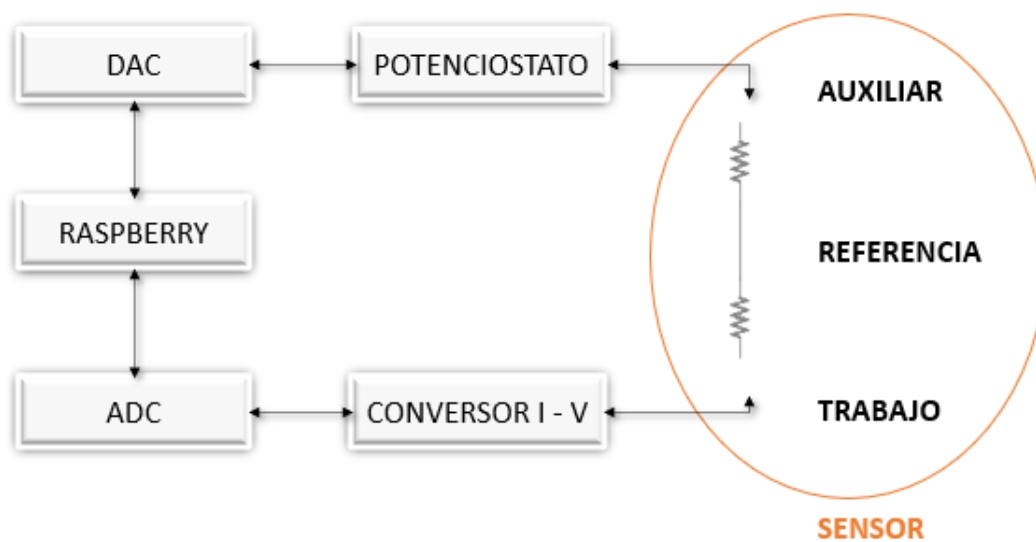


Figura 25. Prueba voltametría cíclica en resistencias

El voltagrama resultante se puede observar en la Figura 26. Como se puede observar el comportamiento observado en la resistencia en efecto es el esperado, ya que es la resistencia un componente lineal, es decir, que la corriente varía en una misma proporción ante el cambio de barrido potencial aplicado.



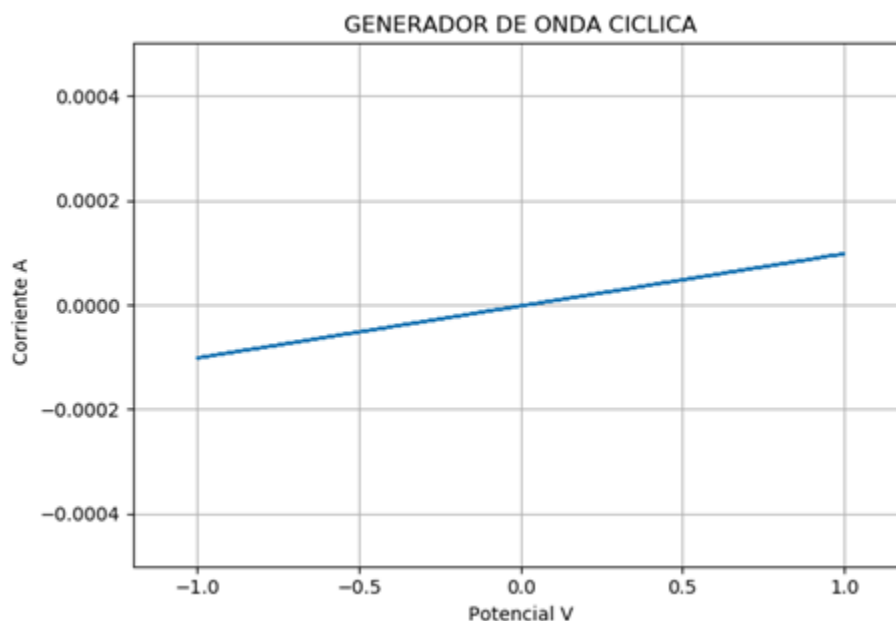


Figura 26. Voltograma obtenido a partir de resistencias.

La gráfica que se observa en la Figura 26 en la es la relación de corriente medida por el potenciostato con respecto al potencial aplicado al par de resistencias. En la Figura 27 se puede observar la forma de onda del barrido potencial de amplitud $\pm 1V$ y 200 muestras correspondientes al barrido aplicado durante un periodo de 20 segundos.

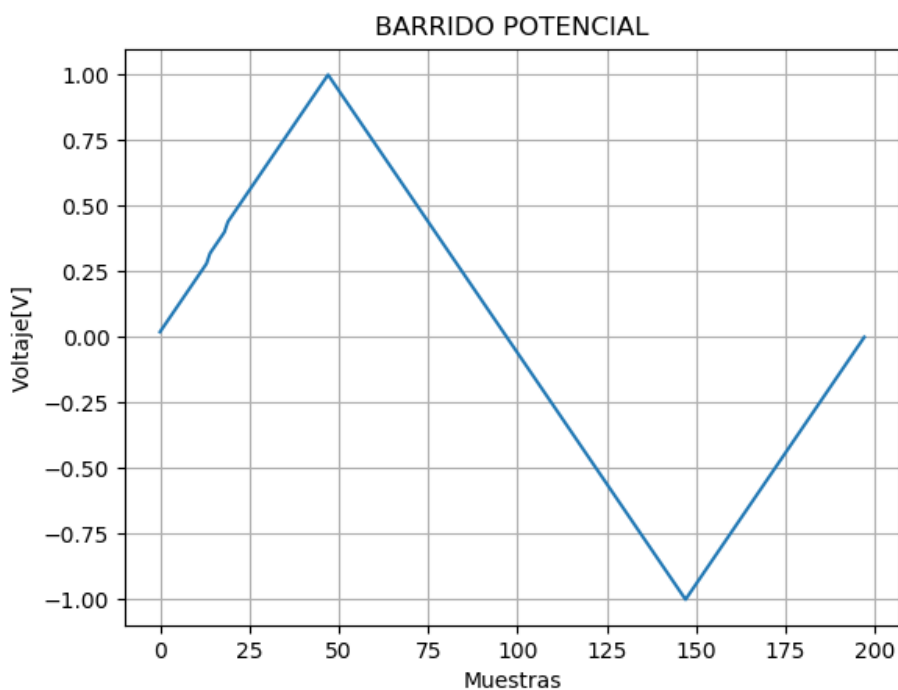


Figura 27. Barrido potencial aplicado.

La siguiente prueba que se realizó fue el registro del voltamperograma a una muestra de NaCl (*diferentes concentraciones de sal*) a los sensores DS220AT (Oro), DS550 (Plata), DS110 (Carbón), se configuró un periodo de vuelta de 20s (*aplicación del barrido potencial*) para un total de 20 vueltas. Los voltamperograma resultantes se pueden observar en la Figura 28.

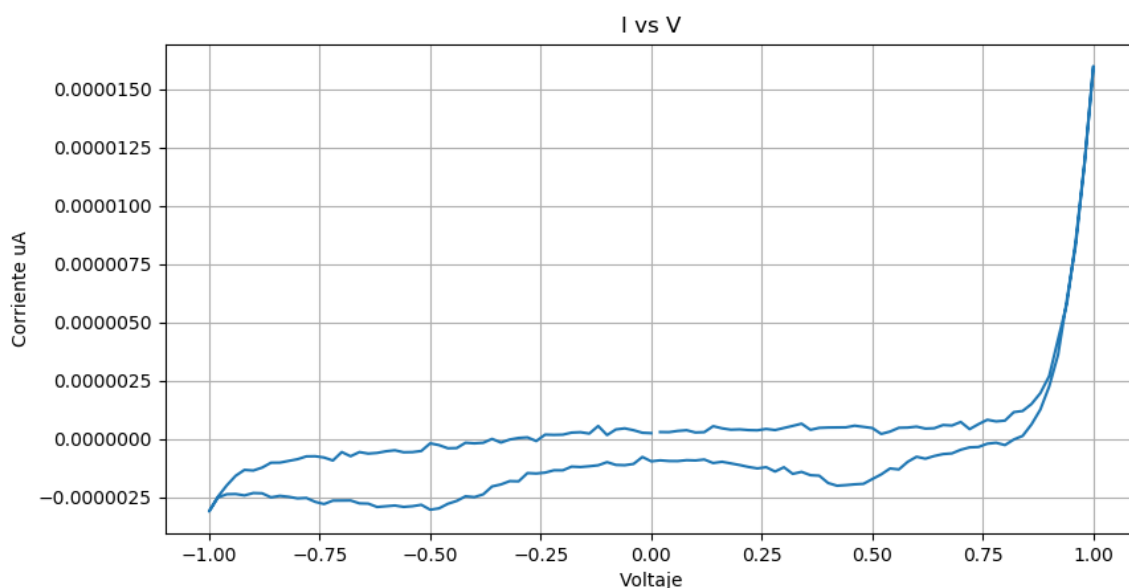


Figura 28. Voltagrama muestra NaCl

En la Figura 28 se puede observar el voltagrama resultante al aplicar a una muestra de agua con NaCl el barrido potencial de la Figura 27. La relación de la corriente registrada por el sensor en relación al potencial aplicado.

Interfaz Python

Utilizando el paquete de TkInter de Python se desarrolló la interfaz gráfica que se puede observar en la Figura 29 en donde se puede configurar el tipo de voltametría o barrido potencial que se le va aplicar al sensor, el número de vueltas o veces que se va aplicar el barrido, el tiempo por vuelta y finalmente el nombre que se le va asignar a la muestra que se va a analizar.





Figura 29. Interfaz gráfica del sistema de adquisición de datos.

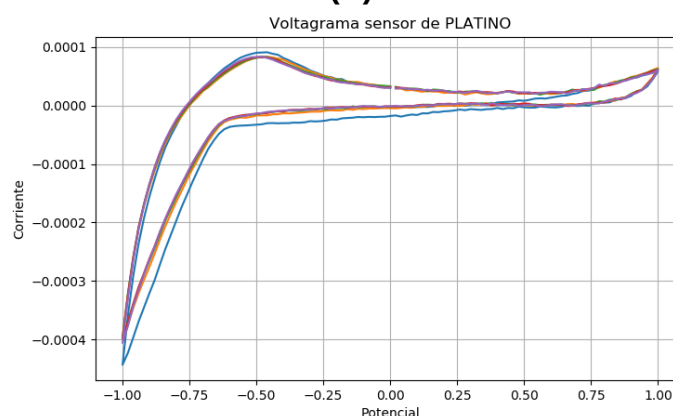
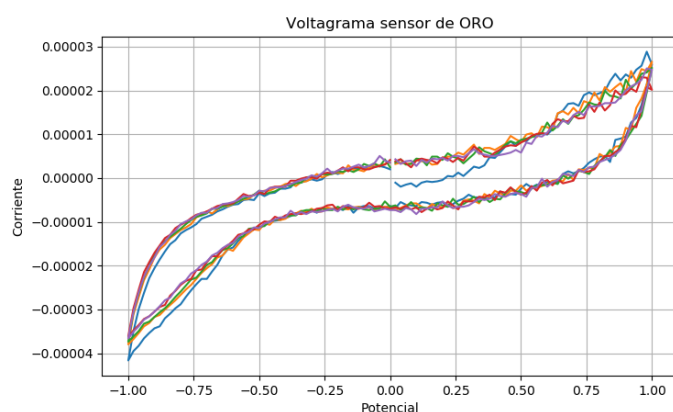
En la interfaz gráfica de la Figura 29 se pueden observar la funcionalidad de 5 botones los cuales se describen a continuación:

- **Botón Cargar:** Es el encargado de configurar los parámetros iniciales de acoplo del sistema embebido Raspberry Pi con la placa de adquisición de datos, además de configurar las dimensiones de los datos que se van a registrar.
- **Botón Visualizar:** El botón visualizar es el encargado de graficar en tiempo real los datos del potencial aplicado a la muestra y los datos de corriente que registra el sensor durante cada vuelta o barrido.
- **Botón Guardar:** El botón guardar es el encargado de guardar la matriz de datos de corriente resultado de aplicar el barrido potencial en cada vuelta en un archivo de texto dentro del sistema embebido.
- **Botón IvsV:** El botón IvsV es el encargado de visualizar el comportamiento de la corriente registrada vs el barrido potencial aplicado final.
- **Botón Salir:** El botón salir. Es el encargado de cerrar la interfaz de adquisición una vez finalizado en proceso de adquisición de datos.



Adquisición de datos

Durante el proceso de adquisición de datos se obtuvieron 25 muestras de orina de pacientes diagnosticados en tratamiento de diabetes y 25 muestras de orina de pacientes no diabéticos. La toma de las muestras se realizó inmediatamente después de despertarse, se descarta la primera porción de la orina recolectando la segunda porción directamente dentro del recipiente. Las muestras se mantuvieron refrigeradas mientras se realizó la prueba con el potenciostato. Haciendo uso del potenciostato desarrollado y configurando una voltametría cíclica de barrido potencial (ver Figura 27). Se realizó el registro de la corriente generada para los tres tipos de sensores serigrafiados disponibles (*oro*, *platino* y *carbón*) al ser sumergidos en las muestras de orina. Para la adquisición se realizaron dos repeticiones de 5 vueltas para cada una, descartando las dos primeras vueltas de cada repetición, generando así una matriz de datos de 6 vueltas (*Columnas*) por 200 muestras (*Filas*) por cada muestra de orina. Los resultados de los experimentos se aprecian en la Figura 30.



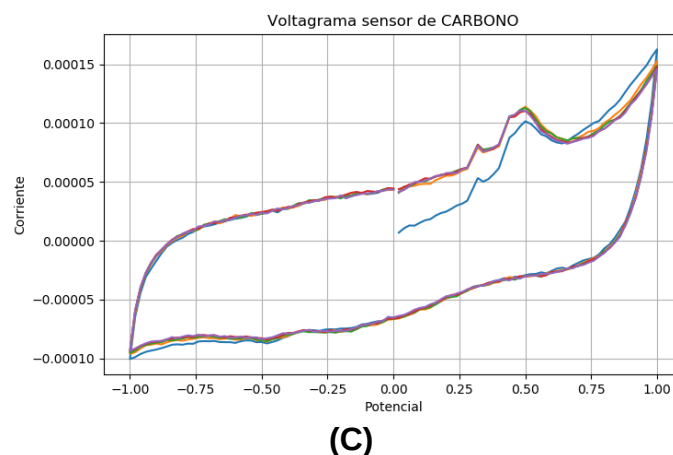


Figura 30. Voltagrama de orina (A) respuesta sensor de Oro (B) respuesta sensor Platino y (C) respuesta sensor Carbono

Como se puede apreciar en las figuras Figura 30. Un voltagrama de una muestra de orina puede determinar o medir ciertas sustancias en dos procesos llamados oxidación y reducción los cuales son opuestos y ocurren al momento de aplicar el barrido potencial al sensor serigrafado. La oxidación se refiere a la pérdida de electrones por una sustancia durante una reacción química (*barrido potencial de valores negativos*) y la reducción, por otro lado, es el proceso opuesto, y se refiere a la ganancia de electrones por una sustancia durante una reacción química (*barrido potencial de valores positivos*). Visto de este modo las sustancias presentes en la orina se oxidan o se reducen dependiendo de su estado de oxidación y de la corriente eléctrica aplicada. Los cambios en la corriente eléctrica que se producen durante el proceso se registran en un gráfico llamado voltagrama. El voltagrama de orina se puede utilizar para detectar y medir una amplia variedad de sustancias en la orina, como aminoácidos, cetonas, glucosa y otros productos de metabolismo. También se puede utilizar para detectar la presencia de drogas o medicamentos en la orina.

DataSet muestras de orina

Realizado el proceso de adquisición de los voltamperograma en pacientes diabéticos y no diabéticos, se observó que el sensor de platino es el que mejor responde a este tipo de muestras, por tal motivo para la creación de este Data Set se desarrolló en respuesta solamente a este sensor al ser sumergido en las diferentes muestras de orina. Se creó un DataSet con las características más relevantes durante el proceso de adquisición de muestras teniendo como parámetros importantes los siguientes puntos.



1. Valor de amplitud de inicio del voltamperograma
2. Valor de amplitud máxima del proceso de ionización (Barrido del potencial positivo)
3. Valor de amplitud cuando el proceso de ionización es de cero.
4. Valor de amplitud máximo del proceso de oxidación (Barrido del potencial negativo)
5. Valor de amplitud cuando el proceso de oxidación es de cero.
6. Amplitud de los valles.
7. Enfermedad de la muestra.

En la Figura 31. Se puede observar en el DataSet que está compuesto de filas y columnas, las filas representan cada uno de los experimentos realizados a pacientes que tienen la enfermedad (*etiqueta de valor 1.0*) y de pacientes enfermos (*etiqueta de valor 0.0*) y cada columna hace referencia a los atributos y características de corriente de cada experimento.

	Unnamed: 0	inicio	maximo	...	minimo	final	enfermedad
0	0	0.000016	0.000219	...	-0.000103	0.000013	0.0
1	1	0.000016	0.000211	...	-0.000102	0.000013	0.0
2	2	0.000018	0.000208	...	-0.000099	0.000013	0.0
3	3	0.000017	0.000206	...	-0.000100	0.000013	0.0
4	4	0.000019	0.000199	...	-0.000099	0.000014	0.0
5	5	0.000017	0.000200	...	-0.000096	0.000013	0.0
6	6	0.000016	0.000202	...	-0.000094	0.000014	0.0
7	7	0.000012	0.000132	...	-0.000061	0.000011	0.0
8	8	0.000014	0.000133	...	-0.000063	0.000011	0.0
9	9	0.000013	0.000134	...	-0.000059	0.000011	0.0
10	10	0.000014	0.000134	...	-0.000059	0.000009	0.0
11	11	0.000015	0.000132	...	-0.000058	0.000010	0.0
12	12	0.000013	0.000133	...	-0.000059	0.000011	0.0
13	13	0.000014	0.000129	...	-0.000059	0.000009	0.0
14	14	0.000039	0.000154	...	-0.000109	0.000037	0.0
15	15	0.000037	0.000149	...	-0.000102	0.000038	0.0
16	16	0.000039	0.000146	...	-0.000101	0.000037	0.0
17	17	0.000037	0.000144	...	-0.000101	0.000038	0.0
18	18	0.000034	0.000144	...	-0.000101	0.000038	0.0
19	19	0.000040	0.000146	...	-0.000098	0.000036	0.0
20	20	0.000039	0.000142	...	-0.000095	0.000038	0.0
21	21	0.000018	0.000082	...	-0.001001	0.000026	1.0
22	22	0.000017	0.000099	...	-0.001059	0.000023	1.0
23	23	0.000023	0.000091	...	-0.001124	0.000031	1.0
24	24	0.000024	0.000093	...	-0.001237	0.000031	1.0

Figura 31. Ejemplo de datos del Data Set de muestras de orina.

Validación

Como se aprecia en la Tabla 5 relaciona el porcentaje de acierto de cada una de las técnicas de clasificación de datos implementadas tales como (*Kmeans*, *Base radial*, *Base radial exacta* y *regresión*) cada una de las técnicas aplicadas arrojan aciertos que pueden aumentar o disminuir dependiendo de cómo se comporte el



sistema de entrenamiento ante las señales como se describen en las filas de los tipos de datos utilizados.

Tabla 5. Porcentaje de clasificación

Porcentaje de clasificación (%)				
Técnica Tipos de datos	Kmeans	Base radial	Base radial exacta	Regresión
Señal cruda	100	86.67	86.67	100
Zona de interés	100	80.00	80.00	100
Zona 1	75.56	37.78	37.78	75.56
Zona 2	66.67	48.89	48.89	73.33
Zona 3	37.78	48.89	48.89	42.22
Zona 4	75.56	77.78	77.78	75.56
Derivada Total	97.77	97.77	97.77	97.77
Derivada en zona	95.56	97.78	97.78	95.56
Derivada en puntos	97.78	62.22	62.22	97.78
Amplitud de picos, valles	0.00	77.78	77.78	62.22
Energía	100	82.22	82.22	100
Entropía	100	82.22	82.22	100



CONCLUSIONES

Como conclusión general del proyecto, se logró construir un dispositivo de adquisición inteligente de bajo costo para señales provenientes de sensores serigrafiados de referencia RDP. Logrando visualizar el voltagrama resultante en un sistema embebido en tiempo real. para este caso el sistema embebido Raspberry Pi. Siendo así este modelo, un sistema adaptable a diferentes aplicaciones electroquímicas, el sistema embebido permite la implementación de técnicas matemáticas para el análisis de datos y ajuste de dimensionalidad como lo es el análisis de componentes principales - PCA como también, técnicas de inteligencia artificial para el proceso de extracción y reconocimiento de patrones implementadas en Python - Scikit – Learn

Por otro lado, con la red de sensores conformada por oro, platino y carbono, se ha logrado determinar hasta el momento que, el electrodo de platino (trabajo y auxiliar) y plata (referencia y contactos). Son los que hasta el momento han tenido una respuesta estable en la generación del voltamperograma en muestras de orina a diferencia de los electrodos serigrafiados de carbono y plata.

Se lograron realizar diferentes experimentos a pacientes sanos y enfermos de enfermedades de diabetes logrando generar una base de datos de señales de corriente para los tres tipos de sensores disponibles, logrando así, obtener un primer data set para el análisis inteligente de datos mostrando resultados relevantes de clasificación.

Este dispositivo es de bajo costo en relación a los dispositivos comerciales siendo este el primer prototipo de estas características desarrollado en el grupo de investigación – GIBUP logrando así tener un primer un primer estudio preliminar electroquímico de muestras de orina.



PRESUPUESTO

En la **Tabla 6**. Se puede observar el listado de componentes que hicieron parte del diseño del potencióstato y también del sistema embebidos utilizado para la adquisición de datos y el procesamiento.

Tabla 6 Presupuesto de dispositivos utilizados en el proyecto

Cant	Dispositivo	Valor
1	Raspberry Pi modelo 3B +	\$600.000
1	ADS7813P	100.000
1	MCP4725	30.000
1	OPA4131PA	20.000
1	TL082	10.000
1	7805	5.000
1	7905	5.000
1	C 0.1 μ F	500
1	C 2.2 μ F	500
1	C 0.33 μ F	500
1	C 1 μ F	500
2	C 104	1.000
1	C 10 μ F	500
5	R 10k Ω	1.000
4	R 1k Ω	1.000
2	R 2k Ω	500
2	R220 Ω	500
3	Borneras	5.000
2	Molex x3	3.000
4	Molex x2	4.000
5	Electrodos serigrafiados	100.000
5	Electrodos serigrafiados	100.000
5	Electrodos serigrafiados	100.000
1	Cable de sensor comercial	800.000



REFERENCIAS

- [1] A. M. Gómez Torres, P. A. Velez Angel, C. D. Ferrin, E. Correa Agudelo, L. E. Vélez y A. Ramirez, «Relevant aspects for the design of an electronic tongue,» *Scientia et Technica Año XXII*, vol. 22, nº 3, pp. ISSN 0122-1701, 2017.
- [2] C. M. DURAN ACEVEDO, A. L. JAIMES MOGOLLÓN y O. E. GUALDRON GUERRERO, «APLICACIÓN DE UNA LENGUA ELECTRÓNICA PARA LA CLASIFICACIÓN,» *REVISTA COLOMBIANA DE TECNOLOGÍAS DE AVANZADA*, vol. 2, nº 28, p. 6, 2016.
- [3] Y. Y. RIOS DÍAZ, C. M. DURÁN ACEVEDO y M. CUENCA, «MEADS DISCRIMINATION THROUGH AN ELECTRONIC TONGUE,» *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, vol. 1, nº 23, p. 8, 2014.
- [4] Á. Arrieta Almario y O. Fuentes Amín, «Portable electronic tongue for the analysis of raw milk based on PSoC (Programmable System on Chip) and Android technology,» *Revista chilena de ingeniería*, vol. 24, nº 3, pp. 445-453, 2016.
- [5] J. G. BARRERO PÉREZ, J. A. AMAYA PALACIO, A. R. ACEVEDO PICÓN, J. J. ACEVEDO RUEDA, G. E. GONZALEZ SUA y L. C. MORALES SUAREZ, «DISEÑO y CONSTRUCCIÓN DE UN PROTOTIPO DE POTENCIOSTATO GALVANOSTATO PARA EL LABORATORIO DE CORROSIÓN DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA,» *REVISTA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍAS FISIcomecánicas*, vol. 3, nº 1, pp. 29-40, 2004.
- [6] D. F. Gomez, A. Rosales Rivera y A. Gómez-Peña, «Diseño y construcción de un potencióstato para procesos de síntesis de materiales usando electrodeposición química,» *Revista de Física*, vol. 1, nº 43, p. 12, 2011.
- [7] B. Segura, F. Jiménez y L. R. Giraldo, «SciELO,» Print version ISSN 1909-8367, 19 June 2016. [En línea]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-83672016000100008. [Último acceso: 22 Octubre 2021].
- [8] S. Douglas A., W. Donald M. y F. James Holler, *Fundamentos de Química Analítica*, Barcelona : EDITORIAL REVERTÉ, 1997.
- [9] M. W. Zúñiga, L. F. Ruis Monsalve y M. Hernández Valdivieso, *Bioingeniería VI, Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes.*, Editorial Universidad de Antioquia, 2007.



- [1] L. G. Sánchez, G. A. Osorio y J. F. Suárez, «Introduction to Kernel PCA and other Spectral
0] Methods Applied to Unsupervised Learning,» *Revista Colombiana de Estadística*, vol.
Volumen 3, nº 1, p. pp. 19 a 40, 2008.
- [1] Schölkopf B., Smola A. y Müller K. R., «Nonlinear Component Analysis as a Kernel
1] Eigenvalue Problem, Technical Report 44, Max-Planck-Institut für biologische
Kybernetik.,» 1996.
- [1] Y. L. J. Y. D. Z. y Jiren Liu, «"Computer aided detection of lung nodules based on voxel
2] analysis utilizing support vector machines," 2009 International Conference on Future
BioMedical Information Engineering (FBIE),» nº doi: 10.1109/FBIE.2009.5405784., pp. pp.
90-93, 2009, .
- [1] L. Jiménez, «Al Interior de una máquina de soporte vectorial,» *Revista de Ciencias*.
3] *Unversidad del Valle. Cali*, Octubre 19 de 2010..
- [1] G. Pajares , «Aprendizaje Automático. .,» *Ediciones de la U. Colombia. 2011*, nº ISBN. 978-
4] 958-8675-62-6,.
- [1] «Raspberrt Pi,» [En línea]. Available: <https://www.raspberrypi.org/downloads/>. [Último
5] acceso: 01 09 2014].
- [1] «Texas Instrument,» september 2005. [En línea]. Available:
6] <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads7813.pdf>. [Último acceso: 22 octubre 2021].
- [1] «microchip,» 2007. [En línea]. Available: [https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-
7\] pdf/view/233449/MICROCHIP/MCP4725.html](https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/233449/MICROCHIP/MCP4725.html). [Último acceso: 22 octubre 2021].
- [1] G. de Arriba de la Fuentea, M. Torres Guineaa y T. Parra Cidb, «Estudio físico-químico de
8] la orina,» *PROTOCOLOS DE PRÁCTICA ASISTENCIAL*, vol. 1, nº 1, pp. 1 -3, 2010.
- [1] G. Campuzano Maya y . M. Arbeláez Gómez, «El uroanálisis: Un gran aliado del médico,»
9] *Urología Colombiana*, vol. 1, nº 1, p. 26, 2017.
- [2] «Metrohm - DropSens,» [En línea]. Available: <https://www.dropsens.com/enlaces.html>.
0] [Último acceso: 23 octubre 2021].
- [2] A. L. Jaimes Mogollón, C. M. Durán Acevedo y O. E. Gualdron Guerrero, «APPLICATION OF
1] ELECTRONIC TONGUE FOR CLASSIFICATION OF,» *Revista Colombiana de*, Vols. %1 de
%2ISSN: 1692-7257 - Volumen 2, nº Número 28, 2016.
- [2] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and*
2] *Applications*,
[https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/38527272/Allen_J._Bard__Larry_R._Faulkner.pdf?
1440093083=&response-content-
disposition=inline%3B+filename%3DAllen_J_Bard_Larry_R_Faulkner.pdf&Expires=163503
1720&Signature=BKkUxe-YxAXnbXFaEcRDNNKZdkglkz939j68kE9Zi29E8B](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/38527272/Allen_J._Bard__Larry_R._Faulkner.pdf?1440093083=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DAllen_J_Bard_Larry_R_Faulkner.pdf&Expires=1635031720&Signature=BKkUxe-YxAXnbXFaEcRDNNKZdkglkz939j68kE9Zi29E8B).



- [2] J. L. Calabozo Sánchez y X. Vilanova Salas, Realización de un Potenciostato, Universitat
3] Rovira I Virgili, 2004.
- [2] S. G. WAXMAN, «DOMINANCIA CEREBRAL,» de *Neuroanatomía clínica*, Mc Graw Hill 26°
4] edición, 2011, p. 263.
- [2] J. A. Gutiérrez Calderón, E. . N. Gama Melo, D. Amaya Hurtado y O. F. Avilés Sánchez,
5] «Universidad Distrital Francisco Jose de Caldas,» [En línea]. Available:
<http://tecnura.udistrital.edu.co/ojs/index.php/revista/article/view/634>. [Último acceso:
17 04 2015].
- [2] . C. Jorgensen, «NASA,» 16 04 2004. [En línea]. Available:
6] http://www.nasa.gov/centers/ames/spanish/news/releases/2004/04_18AR_span.html.
[Último acceso: 17 05 2015].
- [2] M. Frank H. Netter, «Atlas de Anatomía Humana,» Barcelona, España, Elsevier-Masson 4
7] EDICION, 2007.
- [2] C. G. Irving Aaron , «DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA LA DETECCIÓN DE
8] SEÑALES ELECTROMIOGRÁFICAS,» Merida, 2010, p. 110.
- [2] «SENIAM,» [En línea]. Available: <http://www.seniam.org/>. [Último acceso: 10 03 2015].
9]
- [3] Savant, Roden y Carpenter, Diseño Electrónico, Circuitos y sistemas, ADDISON-WESLEY
0] IBEROAMERIANA.
- [3] «Texas Instrument,» [En línea]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ina129.pdf>.
1] [Último acceso: 14 02 2014].
- [3] «Texas Instrument,» [En línea]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads7813.pdf>.
2] [Último acceso: 17 02 2015].
- [3] «Advanced-IP-scanner,» 13 05 2015. [En línea]. Available: [http://www.advanced-ip-](http://www.advanced-ip-scanner.com/es/)
3] [scanner.com/es/](http://www.advanced-ip-scanner.com/es/).
- [3] «win32diskimager,» 24 02 2015. [En línea]. Available:
4] <http://sourceforge.net/projects/win32diskimager/>.
- [3
5]
- [3] R. F. Coughlin y F. F. Driscoll, de *Amplificadores Operacionales y Circuitos Integrados*
6] *Lineales*, PRENTICE - HALL HISPANOAMERIA, S.A, 1993, p. 303.
- [3] J. Bosch y M. Carmona, Intrumentación Electrónica Avanzada, Instrumentación
7] Inteligente, Barcelona, España, 2012.



- [3] A. Oyarce, Guía del Usuario, XBee Series 1, Santiago de Chile, 2010.
8]
- [3] «MAXIM,» [En línea]. Available: <http://www.maximintegrated.com/en.html>. [Último
9] acceso: 17 Noviembre 2014].
- [4] G. A. Betancourt, «Las Maquinas de Soporte Vectorial,» *Scientia et Technica Año XI*, nº N°
0] 27, p. 6, 2005.
- [4] D. M. Ballesteros Larrotta, «Aplicacion de la Transformada Wavelet Discreta en el Filtrado
1] de Señales Bioelectricas,» *Umbral Científico Fundacion universitaria Manuela Beltran*,
Vols. %1 de %2pp92 - 98, nº numero 005, p. 8, 2004.
- [4] J. D. & M. L. E. Ramírez-Corzo, «Dual silent communication system development based on
2] subvocal speech and Raspberry Pi.,» *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 25, nº 43, pp.
111-121., 2016.



ANEXOS

Configuración inicial del sistema operativo de Raspberry Pi

Para poder usar la tarjeta Raspberry Pi se requieren los siguientes accesorios para la instalación del sistema operativo y configuraciones iniciales, estos accesorios son:

- Una memoria SD (mínimo de 8 GB)
- Monitor con entrada HDMI o un televisor con entrada de video
- Teclado y mouse USB
- Cable Ethernet
- Cargador con entrada micro USB
- Cable HDMI o RCA

Estos accesorios no vienen incluidos al momento de adquirir la Raspberry Pi. Por ende, hay que comprarlos o hacer uso de los que se tengan a disposición en el momento. Los pasos necesarios para configurar el dispositivo y poder trabajar con él son los siguientes:

- 1) Descargar la imagen del sistema operativo que queramos utilizar, disponible en su página oficial. La distribución de Raspbian “Wheezy” basada en Debían, es el sistema operativo más utilizado y tiene como base la mayoría de proyectos.
- 2) Descargado el archivo con extensión .zip, se procede a descomprimir y montar la imagen contenida allí en una memoria SD para conectarla a la Raspberry PI y ser ejecutada. Para ello, debemos insertar la memoria SD a un ordenador y con la ayuda del programa win32diskimager cargar la imagen en la memoria SD desde Windows.



- 3) Ejecutado el programa win32diskimager se direccionará la imagen .img del sistema operativo Raspbian, además, la unidad de destino de la tarjeta SD donde se va a cargar la imagen.
- 4) Una vez cargada la imagen en la memoria, la tarjeta SD esta lista para ser insertada en la Raspberry Pi.

Iniciando la Raspberry Pi

Para dar inicio al entorno gráfico del sistema operativo Raspbian se deben conectar; un cable RCA desde la salida de video de la tarjeta hacia la entrada de video de una TV, Conectar un cable Ethernet a un ruteador con acceso a internet, además de, un teclado y un mouse a los dos puertos USB y finalmente energizar la tarjeta conectando un cargador micro USB desde el adaptador de voltaje. Energizada la Raspberry Pi, se empieza inmediatamente a cargar el sistema operativo ya instalado en la SD. Cargados todos los directorios se debe iniciar sesión ingresando; el *Login* (usuario) que es '*pi*' y el *Password* (contraseña) que es '*raspberrypi*'. Echo esto, el último paso para lanzar el escritorio de Raspbian se debe ejecutar el siguiente comando seguido de la tecla enter.

Pi@raspberrypi ~ \$ Startx

Para poder acceder remotamente al escritorio de la Raspberry Pi se debe instalar el servidor de escritorio remoto "*XRDP*". Esta aplicación permitirá acceder desde Linux, Windows o Mac al entorno Raspbian de Raspberry, para ello se accede al *LXTerminal* de la tarjeta y se ejecuta el siguiente comando seguido de la tecla enter.

Pi@raspberrypi ~ \$ sudo apt - get install xrdp

Finalizado el proceso de instalación, es debe reinicia la Raspberry con él comando:

Pi@raspberrypi ~ \$ sudo reboot



Finalizada la instalación, la Raspberry Pi ya está lista para acceder remotamente desde cualquier sistema operativo anteriormente mencionado.

Acceso remoto a la Raspberry Pi desde Windows 10

Los pasos para acceder desde Windows al entorno gráfico de la Raspberry Pi son los siguientes:

1. Configurar el uso compartido de internet a través de ordenador.
2. Identificar la IP asignada a la Raspberry pi usando el programa *Advanced IP Scanner*.
3. Con ayuda de la aplicación de Windows llamada (Conexión a Escritorio remoto) que se encuentra en: *inicio \ todos los programas \ accesorios \ Conexión a Escritorio remoto* \. Se ingresará la dirección IP de la Raspberry Pi y conectar.
4. Una vez conectado accedemos al entorno gráfico de la Raspberry Pi. En la cual aparecerá la aplicación XRDP instalada anteriormente, en ella se ingresa el usuario (*pi*) y contraseña (*raspberrypi*).
5. Finalmente se accede al entorno del sistema operativo Raspbian de Raspberry Pi.

Actualización de paquetes

Para actualizar los paquetes y programas instalados a la última versión disponible de Raspbian, se debe ingresar a la *LXTerminal* de Raspbian desde el sistema Raspberry y ejecutando el siguiente comando:

Pi@raspberrypi ~ \$ sudo apt – get – y update && sudo apt – get – y upgrade

Instalación de paquetes para Python



Finalmente, se deben instalar los paquetes necesarios de Python para el Desarrollo del algoritmo de extracción de patrones que son:

- Paquete de Wavelet (*pywt*).
- Paquete de máquinas de soporte vectorial (*sklearn*).
- Paquete de Transmisión serial (*serial*).
- Paquete manejo de gráficos (*matplotlib*).
- Paquete manejo de ficheros (*numpy*).

Para instalar todos lo paquete antes mencionados. Se debe ejecutar la siguiente línea en una Terminal.

```
Pi@raspberrypi ~ $ sudo apt - get install python python - matplotlib python  
- numpy python - serial python - sklearn python  
- pywt python python - pygame
```

Pines de propósito general de entrada y salida - GPIO

Los puertos de señales de propósito general GPIO de Raspberry Pi del modelo B disponen de 26 a diferencia de los 40 que dispone el modelo B+, como se observa en la Figura 32 Nótese la descripción de cada uno de los pines de cada uno de los dos modelos y sus protocolos de comunicación de bajo nivel (*SPI*, *I2C* y *UART*).

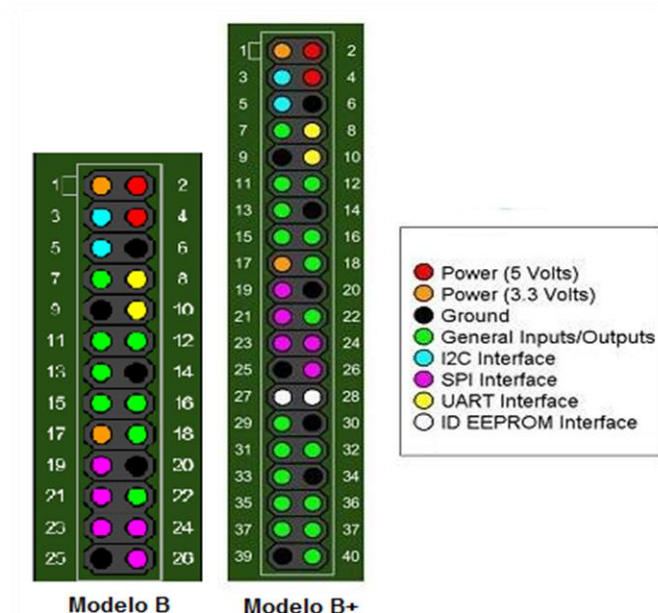


Figura 32. Descripción de pines GPIO modelo B y B+ de Raspberry Pi

