



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

TRABAJO FINAL DEL

REALIZADO POR

TUTORIZADO POR

CURSO ACADÉMICO: 2019/2020

Título

Sistema electrónico portátil para la determinación de ácido ascórbico mediante transistores electroquímicos orgánicos

Resumen

El Ácido Ascórbico, comúnmente conocido como vitamina C, es un importante agente antioxidante hidrosoluble y una vitamina esencial para el cuerpo humano. Sin embargo, nuestro cuerpo no es capaz de sintetizarla y ha de ser introducida mediante la comida en nuestra dieta diaria. Por ello, su desarrollo es objeto de interés por campos como la medicina o la industria alimentaria. Los métodos clásicos utilizados para la detección de AA (cromatográficos, enzimáticos, titimétricos, técnicas electroanalíticas, etc.), conllevan la utilización de equipo y personal especializado, haciendo el proceso lento y dificultando así su uso diario. Por todo esto, el desarrollo de técnicas rápidas, simples, y de bajo coste para su detección es de gran interés. Una alternativa con la que se cumplirían estos requisitos es el uso de sensores basados en transistores electroquímicos orgánicos (OECT por sus siglas en inglés, organic electrochemical transistors). Concretamente, la simplicidad y economía de estos semiconductores orgánicos con respecto a otros sensores electroquímicos, los hace una opción válida para la detección rápida y de bajo coste de sustancias químicas. El principal objetivo de este trabajo ha consistido en el desarrollo de un equipo electrónico de medida portátil del ácido ascórbico en alimentos, mediante el uso del microcontrolador 32-bits SAM3X8E de Atmel.

Palabras Clave: Ácido Ascórbico, Transistores electroquímicos orgánicos, OECT, microcontrolador SAM3X8E de Atmel.

Title

Portable electronic system for the determination of ascorbic acid through organic electrochemical transistors

Summary

Ascorbic Acid, commonly known as vitamin C, is an important water-soluble antioxidant agent and an essential vitamin for the human body. However, our body is not able to synthesize it, and it has to be introduced into our daily. Therefore, its development is the object of interest for fields such as medicine or food industry. Classical techniques used for the detection of AA (chromatography, enzymatic and titrimetric methods or electro-analytical techniques) involve the use of specialized equipment and personnel, making the process slow and difficult to use on a daily basis. Due to all of this, the development of fast, simple and low-cost techniques for detection is of great interest. An alternative that would meet these requirements is the use of sensors based on organic electrochemical transistors (OECT). Specially, the simplicity and economy of these organic semiconductors in comparison to other electrochemical sensors, makes them a valid option for fast and low-cost detection of chemicals. The main objective of this work has been to develop a portable and electronic device for measuring ascorbic acid in food, using Atmel's SAM3X8E 32-bits microcontroller.

Key Words: Ascorbic Acid, Organic electrochemical transistors, OECT, Atmel SAM3X8E microcontroller.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a todo el GED-PS, por ofrecerme la posibilidad de trabajar en este proyecto y por el tiempo dedicado a enseñarme todos los procedimientos necesarios para llevar a cabo este trabajo. Especialmente quería agradecer a Rafa Masot Peris el haberse encargado de tutorizarlo.

En segundo lugar, quería agradecer a mi familia por el apoyo, especialmente en estos 4 años, porque hacen que todo sea más fácil.

Por último, me gustaría agradecer a todas y cada una de las personas que se han cruzado de algún modo u otro en mi camino durante estos 4 años, contribuyendo a que yo haya podido acabar este periodo de la mejor manera posible.

Índice general

Abreviaturas	7
Índice de figuras	10
Índice de Tablas	11
1. Introducción	12
1.1. Ácido ascórbico	13
1.1.1. Necesidad de su detección	14
1.1.2. Bioquímica	14
1.1.3. Distintos métodos para su detección	15
1.2. Transistores electroquímicos orgánicos	17
1.2.1. Utilización como sensores	20
1.2.2. OECTs	21
1.2.3. OECTs basados en PEDOT:PSS	23
1.3. Equipos de medida portátiles	33
1.3.1. Equipos para fines similares	34
1.3.2. Equipos portátiles para la detección de ácido ascórbico	37
2. Objetivo	40
3. Materiales y Métodos	41
3.1. Disoluciones	41
3.2. OECTs	41
3.2.1. Fabricación de OECTs basados en PEDOT: PSS	45
3.2.2. Caracterización de los OECT	45
3.3. Equipo de medida	46
3.3.1. Estudio de componentes y sus alternativas	47
3.3.2. Diseño y conexión del PCB de acondicionamiento de la señal	58
3.3.3. Conexión del dispositivo LCD a Arduino Due	61
3.3.4. Adquisición y visualización de datos	62
3.3.5. Programación del sistema portátil	71
4. Resultados y discusión de los resultados	77
4.1. Equipo portátil final por medio de simulación	77
4.2. Discusión de los resultados	87

5. Conclusiones	89
5.1. Líneas futuras	90
Referencias	90
Apéndices	97
A. Fabricación de OECT's	98
B. Diseño del PCB	101
C. Código para la adquisición y visualización de datos	104
C.1. Flujoograma	104
C.2. Matlab	107
C.3. Arduino	121
D. Resultados de la adquisición de datos mediante Matlab (I_{DS} vs V_{DS})	124
E. Estudio económico	135
F. Planos	138

Abreviaturas

AA Ácido Ascórbico

ADC Analog-to-Digital Conversion

BJT Bipolar Junction Transistor

CAN Controller Area Network

COTS Commercial Off The Shelf

CPU Central Processing Unit

DAC Digital-to-Analog Conversion

FET Field Effect Transistor

HPLC High-Performance Liquid Chromatography

I2C Inter-Integrated Circuit

LCD Liquid Crystal Display

LDC Límite de Cuantificación

LDD Límite de Detección

LED LightEmitting Diode

MIP Molecularly Imprinted Polymer

MOSFET Metal-oxide-semiconductor Field-effect Transistor

OECT Organic Electrochemical Transistors

OFET Organic Field Effect Transistors

OTFT Organic Thin Film Transistors

PCB Printed Circuit Board

PWM Pulse-Width Modulation

RAM Random Access Memory

ROM Read Only Memory

RX Recepción

SPI Serial Peripheral Interface

SRAM Static Random Access Memory

TFT Thin Film Transistors

TTL Transistor-Transistor Logic

TV Tierra Virtual

TWI Two Wire Interface

TX Transmisión

UART Universal Asynchronous Receiver-Transmitter

UJT Unijunction Transistor

USART Universal Synchronous/Asynchronous Receiver-Transmitter

USB Universal Serial Bus

UV Ultra Violeta

Índice de figuras

1.1.	<i>Ácido ascórbico y ácido dehidroascórbico. El ácido ascórbico es la forma reducida de la vitamina C. La forma oxidada, ácido dehidroascórbico puede ser reducida de nuevo a ácido ascórbico mediante glutatión (GSH)(2, 9) [HACISEVKÍ, 2009].</i>	15
1.2.	<i>Arquitecturas de contacto superior e inferior de un Organic Thin Film Transistor OTFT [Reese et al., 2004].</i>	18
1.3.	<i>Esquemático de un transistor de efecto de campo [Reese et al., 2004].</i>	19
1.4.	<i>Características I-V de un OTFT con $W=400\mu\text{m}$, $L=200\mu\text{m}$, $L_{ov} = 10\mu\text{m}$ [Zaki, 2015].</i>	20
1.5.	<i>Estructura química del poly(3,4-ethylenedioxythiophene) dopado con poly(styrene sulfonic acid)[Nikolou and Malliaras, 2008].</i>	24
1.6.	<i>Celda electroquímica bi-estable.</i>	25
1.7.	<i>Celda electroquímica.</i>	26
1.8.	<i>Esquema de un OECT de tres terminales [Nilsson, 2005].</i>	26
1.9.	<i>Curva característica de un OECT basado en PEDOT:PSS (Corriente drenador-surtidor vs Voltaje de drenador [Nikolou and Malliaras, 2008].</i>	27
1.10.	<i>Esquemático de un OECT basado en PEDOT:PSS con indicaciones de la distribución de carga en el electrolito después de aplicar un V_g positivo [Yaghmazadeh et al., 2011].</i>	28
1.11.	<i>Distribución de potencial entre el electrodo de puerta y el canal para dos geometrías [Yaghmazadeh et al., 2011].</i>	29
1.12.	<i>Curvas de salida de OECTs basados en PEDOT:PSS. Relación área de canal y puerta de 0.1 y 10 respectivamente [Yaghmazadeh et al., 2011].</i>	30
1.13.	<i>Respuestas simuladas de OECTs con distintas geometrías.</i>	31
1.14.	<i>Sensibilidad de un sensor enzimático basado en un OECT en función de su geometría para $V_g = 0,5V$ y $V_d = -0,2V$ [Yaghmazadeh et al., 2011].</i>	31
1.15.	<i>OECT modificado con una película MIP [Zhang et al., 2018].</i>	35
1.16.	<i>OECT basado en aptámeros [Saraf et al., 2018].</i>	36
1.17.	<i>Distintas geometrías para un OECT [Gualandí et al., 2018].</i>	37
1.18.	<i>Curva de calibración que muestra la intensidad del color azul de los sensores de papel de óxido de cerio como función indirecta de la concentración de AA [Sharpe et al., 2013].</i>	38
1.19.	<i>Prototipo final del potencióstato [Aznar-Poveda et al., 2018].</i>	39
3.1.	<i>OECT con arquitectura de canal múltiple empleado en el trabajo.</i>	41
3.2.	<i>Apariencia de un OECT de canal simple.</i>	42

3.3.	<i>I_{GS} en función de V_{GS} y la concentración de AA para OECTs con diferentes valores de γ y V_{DS} = -0,6V [Contat-Rodrigo et al., 2017].</i>	42
3.4.	<i>Geometrías de OECTs de canal múltiple. a) Normal. b) Electrodo de puerta cortado. c) Electrodo de puerta semi-tapado con dieléctrico. d) Un único electrodo de puerta.</i>	43
3.5.	<i>Corrientes de drenador normalizadas vs concentración de AA. (En negro OECT de canal simple).</i>	44
3.6.	<i>OECT con arquitectura de canal múltiple empleado en este trabajo.</i>	44
3.7.	<i>Proceso de caracterización de los OECTs.</i>	45
3.8.	<i>Caracterización de una disolución de AA 2 · 10⁻⁴M con el equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200.</i>	46
3.9.	<i>Alternativas de alimentación.</i>	47
3.10.	<i>Algunos ejemplos de las alternativas de tipología rectangular estudiadas.</i>	48
3.11.	<i>Algunos ejemplos de las alternativas de frontal inclinado estudiadas.</i>	48
3.12.	<i>Carcasa negra de ABS con frontal inclinado de dimensiones 138x190x47.5 mm.</i>	49
3.13.	<i>Conector de borde para el OECT.</i>	49
3.14.	<i>Imágenes de los microcontroladores Raspberry Pi y Arduino Due.</i>	50
3.15.	<i>Imágenes de los microcontroladores Arduino Mega y Arduino Zero.</i>	51
3.16.	<i>Imágenes de los microcontroladores PIC e Intel.</i>	51
3.17.	<i>Imágenes de los displays LCD 16x2 y 20x4.</i>	54
3.18.	<i>Modelo 1 de pantalla TFT LCD.</i>	55
3.19.	<i>Modelo 2 de pantalla TFT LCD.</i>	56
3.20.	<i>Modelo 3 de pantalla TFT LCD.</i>	56
3.21.	<i>Modelo 4 de pantalla TFT LCD.</i>	56
3.22.	<i>Mapa de conexiones del display LCD (compatible con el driver HD44780 Hitachi).</i>	57
3.23.	<i>Display LCD con módulo I2C incorporado.</i>	58
3.24.	<i>Esquema de la electrónica para el funcionamiento y acondicionamiento de la señal.</i>	59
3.25.	<i>Esquema del circuito electrónico realizado con [Proteus, 2019].</i>	60
3.26.	<i>PCB y su conexionado con Arduino Due.</i>	61
3.27.	<i>Conexionado del display LCD con módulo I2C a Arduino Due.</i>	62
3.28.	<i>Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab.</i>	63
3.29.	<i>Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab (Imagen 2).</i>	64
3.30.	<i>Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab (Imagen 3).</i>	64
3.31.	<i>Ejemplo de visualización de resultados en la interfaz gráfica de Matlab.</i>	66
3.32.	<i>I_{DS} vs V_{GS} con V_{DS} = -0.6V.</i>	67
3.33.	<i>I_{DS} vs log₁₀(C_{AA}) con V_{DS} = -0.6V y V_{GS} = 0.5V.</i>	68
3.34.	<i>I_{DS} vs log₁₀(C_{AA}) con V_{DS} = -0.6V y V_{GS} = 0.5V (Matlab y Arduino, Equipo Keithley).</i>	69
3.35.	<i>Aproximaciones polinómicas obtenidas con Matlab.</i>	70
3.36.	<i>Aproximación polinómica de 5º orden obtenida mediante el software [CalcMe, 2020].</i>	71

4.1.	<i>Conexión del LCD al dispositivo Arduino.</i>	78
4.2.	<i>Simulación del equipo portátil.</i>	82
4.3.	<i>Simulación del equipo portátil (Circuitos DAC y TV).</i>	82
4.4.	<i>Simulación del equipo portátil (Concentración muy alta).</i>	83
4.5.	<i>Simulación del equipo portátil (Ejemplo de concentración 1).</i>	83
4.6.	<i>Simulación del equipo portátil (Ejemplo de concentración 2).</i>	84
4.7.	<i>Simulación del equipo portátil (Concentración muy baja).</i>	84
4.8.	<i>Rectas de calibración para el cálculo del LDD y LDC.</i>	86
A.1.	<i>Esquemático de la técnica de serigrafía [Mannerbro and Ramlöf, 2007].</i>	98
A.2.	<i>Pantallas usadas para la serigrafía de los OECTs. A la izquierda matriz y a la derecha terminales del transistor.</i>	99
A.3.	<i>OECTs impresos sobre el sustrato.</i>	100
A.4.	<i>OECTs terminados.</i>	100
B.1.	<i>Buffers o seguidores de tensión.</i>	101
B.2.	<i>Divisor de tensión más buffer.</i>	102
B.3.	<i>Convertidor corriente-voltaje.</i>	102
B.4.	<i>Conexión final del PCB.</i>	103
D.1.	<i>I_{DS} vs V_{DS} solución PBS.</i>	125
D.2.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-1}M$.</i>	126
D.3.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-2}M$.</i>	127
D.4.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $3 \cdot 10^{-3}M$.</i>	128
D.5.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-3}M$.</i>	129
D.6.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $5 \cdot 10^{-4}M$.</i>	130
D.7.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $2 \cdot 10^{-4}M$.</i>	131
D.8.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-4}M$.</i>	132
D.9.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-5}M$.</i>	133
D.10.	<i>I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-6}M$.</i>	134

Índice de Tablas

3.1. Dimensiones de los OECTs y relación de áreas (γ)	43
3.2. I_{DS} vs V_{GS} (1)	67
3.3. I_{DS} vs V_{GS} (2)	67
3.4. Medidas de I_{DS} con el software Matlab y Arduino para las distintas concentraciones de AA	68
3.5. Medidas de I_{DS} con el software Matlab y Arduino, y el equipo Keithley para las distintas concentraciones de AA	69
3.6. Estudio de la aproximación polinómica	70
4.1. Estudio del resultado del equipo portátil	85
D.1. Resultados con solución PBS 1	124
D.2. Resultados con solución PBS 2	124
D.3. Resultados con disolución de AA 10^{-1} M 1	125
D.4. Resultados con disolución de AA 10^{-1} M 2	125
D.5. Resultados con disolución de AA 10^{-2} M 1	126
D.6. Resultados con disolución de AA 10^{-2} M 2	126
D.7. Resultados con disolución de AA $3 \cdot 10^{-3}$ M 1	127
D.8. Resultados con disolución de AA $3 \cdot 10^{-3}$ M 2	127
D.9. Resultados con disolución de AA 10^{-3} M 1	128
D.10. Resultados con disolución de AA 10^{-3} M 2	128
D.11. Resultados con disolución de AA $5 \cdot 10^{-4}$ M 1	129
D.12. Resultados con disolución de AA $5 \cdot 10^{-4}$ M 2	129
D.13. Resultados con disolución de AA $2 \cdot 10^{-4}$ M 1	130
D.14. Resultados con disolución de AA $2 \cdot 10^{-4}$ M 2	130
D.15. Resultados con disolución de AA 10^{-4} M 1	131
D.16. Resultados con disolución de AA 10^{-4} M 2	131
D.17. Resultados con disolución de AA 10^{-5} M 1	132
D.18. Resultados con disolución de AA 10^{-5} M 2	132
D.19. Resultados con disolución de AA 10^{-6} M 1	133
D.20. Resultados con disolución de AA 10^{-6} M 2	133

Capítulo 1

Introducción

El Ácido Ascórbico (AA) o vitamina C, es una vitamina que una gran variedad de organismos del reino animal y vegetal puede sintetizar. Sin embargo, los humanos no somos capaces de producirla y como consecuencia ha de ser introducida en nuestra dieta mediante los alimentos y así evitar su deficiencia en nuestros organismos [Nishikimi and Yagi, 1996].

El ácido ascórbico tiene un papel de gran importancia en los procesos metabólicos del ser humano. Su propiedad antioxidante es utilizada para prevenir y tratar el escorbuto o un resfriado común entre otras patologías. Además, esta capacidad antioxidante también es utilizada en la conservación de alimentos, comida animal o incluso aplicaciones cosméticas [Zhao et al., 2016]. Debido a esta importancia biológica y tecnológica los métodos para una correcta determinación son esenciales. Sin embargo, muchos de los métodos actuales para su detección, como titrimetría, voltametría, espectrofotometría o cromatografía líquida entre otros [Zhang et al., 2014] suponen un coste elevado o una maquinaria de complejidad cuyo uso puede resultar dificultoso para personal no especializado. Por ello la industria, principalmente la alimentaria, está en constante búsqueda de métodos más sencillos y económicos para su detección.

Como solución al problema, los sensores electroquímicos son una buena opción. La facilidad de uso que presentan con respecto a los métodos convencionales, su bajo coste y su sensibilidad los hacen ideales para esta aplicación [Pisoschi et al., 2014].

En concreto los Organic Electrochemical Transistors (OECT) son ideales como sensores para la detección de AA. Además de poseer las mismas características de los sensores electroquímicos, destacan por la posibilidad de operar en ambientes acuosos y dentro de los sensores electroquímicos, son los más económicos y con mayor sensibilidad [Xu et al., 2019]. Un OECT se compone de una capa de semiconductor orgánico, el canal y la puerta con sus electrodos correspondientes (surtidor, drenador y puerta), y un medio electrolito que une el canal y el electrodo de puerta. El funcionamiento básico de un OECT consiste en la modulación de la corriente de canal por medio de dopaje electroquímico o dopaje por electrodeposición cuando se aplican voltajes de puerta.

El uso de los OECT para la detección de AA nos acerca al concepto de conseguir un equipo portátil, de bajo coste y que pueda ser utilizado por personal no especializado. Este concepto de equipo portátil es cada vez mas popular en diferentes ámbitos y aplicaciones ya que permite un abaratamiento de las técnicas actuales, una simplificación de uso, y abre una ventana a nuevas oportunidades e ideas para la utilización de la tecnología en ámbitos como la medicina o industria alimentaria.

1.1. Ácido ascórbico

Se denomina vitaminas a las sustancias orgánicas imprescindibles en los distintos procesos metabólicos que tienen lugar en la nutrición de los seres vivos . No suponen aporte de energía pero sin su presencia, el organismo no es capaz de aprovechar los elementos constructivos y energéticos suministrados por la alimentación. No obstante, al no ser el cuerpo humano capaz de sintetizarlas deben ser aportadas a través de nuestra dieta. Existen vitaminas de dos tipos: las liposolubles (A, D, E y K), las que, tras un aprovisionamiento suficiente es posible subsistir una época sin su aporte, y las hidrosolubles (C,H,B), que al no ser almacenadas en el organismo sólo se puede prescindir de ellas durante algunos días [Martín et al., 2003].

Se consideran importantes fuentes de vitamina las semillas, frutas y hortalizas, levaduras y algunos órganos orgánicos como el hígado [Monzó and Segovia, 2006]. A pesar de ello, factores como el tiempo de cocción son variables que hay que tener en consideración, ya que pueden modificar las propiedades vitamínicas de ciertos alimentos. Por otro lado, cada vez es más común consumir alimentos purificados, refinados y con elementos añadidos para una mejor conservación, lo que altera el estado natural de las vitaminas y les hace perder gran parte de su valor nutricional. La mejor manera de consumir dichas vitaminas es en su estado natural [Chazi, 2005].

La vitamina C o ácido L-ascórbico (AA), es una vitamina hidrosoluble, sintetizada de manera química a partir de glucosa. Como ya sabemos, el ser humano no es capaz de sintetizarla por sí mismo [Gualandi et al., 2018]. Para el organismo, se considera uno de los mayores agentes antioxidantes y por consiguiente la vitamina C está considerada como esencial. En el cuerpo humano, se puede encontrar al AA concentrado en las glándulas suprarrenales y tiroideas y en otros órganos tales como el cerebro, ojo, bazo y el hígado [Serra and Cafaro, 2007].

El AA es un micro-nutriente vital para todas las funciones biológicas, incluyendo las reacciones enzimáticas y las antioxidantes, y es absorbido en el intestino delgado mediante un proceso activo dependiente del sodio [Serra and Cafaro, 2007]. Además, cumple funciones importantes, por ejemplo, se necesita para la síntesis de colágeno, lípidos, proteínas, serotonina...entre otros. También es fundamental en el tracto digestivo, al facilitar la absorción del hierro en este y al ser el encargado de la regulación de su distribución y almacenamiento. Por último, es capaz de regenerar la vitamina E y absorber rayos Ultra Violeta (UV), protegiendo de dichas radiaciones a los tejidos oculares gracias a su alta concentración en la córnea [Serra and Cafaro, 2007].

Las principales fuentes naturales donde hallar vitamina C son las frutas y vege-

tales frescos, en concreto la soja, el brócoli, los pimientos, el kiwi, el pomelo, la naranja y el tomate son los que presentan la mayor cantidad de esta vitamina [Serra and Cafaro, 2007].

Por otra parte, las verduras de raíz y las patatas contienen cantidades pequeñas pero a su vez útiles de AA. Los cereales germinados y las legumbres también contienen AA. Sin embargo, los productos de origen animal como lo son la carne, el pescado, la leche y los huevos tienen cantidades muy reducidas [Latham, 2002]. Finalmente, las cantidades necesarias de vitamina C difieren según la persona, pero aproximadamente son necesarios 25 mg diarios para adultos, 30 mg para adolescentes, 35 mg durante la gestación y 45 mg durante la lactancia [Latham, 2002].

1.1.1. Necesidad de su detección

Actualmente, hay un foco centrado en la detección de ácido ascórbico en los alimentos debido a que, como se ha mencionado previamente, se necesita una dosis diaria adecuada para ayudar a prevenir ciertas enfermedades y trastornos. Una de las enfermedades derivadas de la carencia grave de vitamina C y de las más conocidas es el escorbuto. Al ser el AA esencial para la adecuada formación y mantenimiento del material intercelular, con la falta de este, los capilares se vuelven frágiles, sangran y sufren hemorragias. Además, otros signos derivados del escorbuto lo son también una lenta cicatrización de las heridas, cansancio, hemorragias en gran parte del cuerpo, así como anemia [Latham, 2002].

Por otro lado, la no insuficiencia de vitamina C es indispensable para un buen funcionamiento del sistema inmunológico debido a su contribución en la actividad de los linfocitos, neutrófilos, fagocitos, anticuerpos y en la producción de interferón. Hoy se sabe que disminuye la formación de histamina, reduciendo la gravedad y permanencia de los síntomas alérgicos [HISTORICA, 2006].

Como se ha comentado en el inicio del capítulo 1.1, el AA es un factor potenciador para la absorción de hierro a nivel gastrointestinal [Cardero Reyes et al., 2009], actuando como una gran prevención de la anemia. En este capítulo también se ha hablado del colágeno, ya que el AA juega un papel de importancia en su síntesis y por esta razón, se considera muy relevante para la prevención de la artritis y artrosis [HISTORICA, 2006].

También, al participar en la metabolización de las grasas, es importante para ayudar a mantener los niveles adecuados de colesterol. Finalmente, al ser un gran agente antioxidante se cree que contribuye a disminuir el proceso de envejecimiento y degeneración de células [HISTORICA, 2006].

1.1.2. Bioquímica

La fórmula empírica del ácido L-ascórbico es $C_6H_8O_6$ con una masa molar de 176,12 g/mol. Además de ser hidrosoluble, presenta cualidades ácidas y altamente reductoras que se deben a su estructura enediol y a la capacidad de ionizar el hidro-

xilo situado sobre el carbono 3, que forma un anión estabilizado por resonancia [Serra and Cafaro, 2007].

El (2-oxo-Lthreo- hexono-1,4-lactone-2,3-enediol) es una lactona de seis carbonos del ácido 2-ceto-L-glucónico, químicamente hablando. Además, tiene semejanza estructural con la glucosa y otras hexosas. Presenta una agrupación endiol formada por dos grupos hidroxilo en los extremos de un doble enlace entre C2 y C3, y actúa como todos los endioles, de reductor energético [HISTORICA, 2006].

La forma natural de la vitamina es el isómero L que posee propiedades nutricionales, aunque el isómero óptico del carbono 4D- tiene cerca de 10 % de la actividad del isómero L- pero sin propósitos vitamínicos [Serra and Cafaro, 2007].

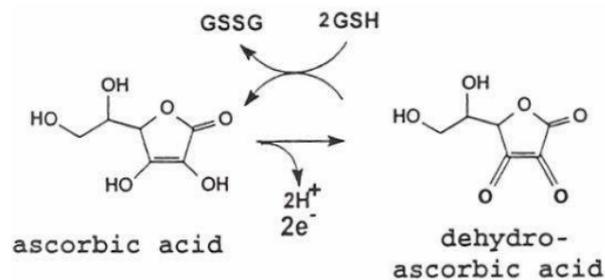


Figura 1.1: *Ácido ascórbico y ácido dehidroascórbico. El ácido ascórbico es la forma reducida de la vitamina C. La forma oxidada, ácido dehidroascórbico puede ser reducida de nuevo a ácido ascórbico mediante glutatión (GSH)(2, 9) [HACISEVKÍ, 2009].*

1.1.3. Distintos métodos para su detección

Debido a la importancia que tiene la vitamina C para el cuerpo humano, se está desarrollando un creciente interés en la búsqueda de métodos cuantitativos para su determinación, especialmente en los alimentos [Pisoschi et al., 2014]. Actualmente, los métodos tradicionales para la detección de AA incluyen técnicas enzimáticas, cromatografía líquida, espectrofotometría, quimiluminiscencia, electroforesis capilar y también métodos titrimétricos y amperométricos [Contat-Rodrigo et al., 2017].

Los métodos enzimáticos, consisten en utilizar enzimas inmovilizadas y naturales para la determinación de sus sustratos pertenecientes al compuesto que se desea estudiar [Shekhovtsova et al., 2006]. Para el caso del AA, los métodos enzimáticos se basan en la determinación de ácido dehidroascórbico, que es producto de la oxidación del AA [Shekhovtsova et al., 2006]. Sin embargo, a pesar de que gracias a la inmovilización de enzimas se obtiene una alta especificidad y una cierta rentabilidad económica para estas técnicas [Arroyo, 1998], continúa teniendo inconvenientes como alteraciones con respecto de su estado nativo y una pérdida de actividad de la misma debido a la movilización [Arroyo, 1998].

Dentro del uso de enzimas para detectar AA, destacan los métodos amperométricos. Gracias al uso de estas, mejoran su selectividad y sensibilidad [da Silva et al., 2012]. Los sensores basados en dicho método, aprovechan la simplicidad de los transductores amperométricos y obtienen la selectividad gracias a la combinación con enzimas

de oxidación-reducción [Alegret et al., 2004]. La concentración de AA se obtiene mediante la diferencia de corriente entre antes y después de aplicar el tratamiento enzimático. Por otra parte, debido al elevado coste de las enzimas, el uso de las mismas se está reduciendo [da Silva et al., 2012].

La cromatografía líquida es uno de los métodos más conocidos y utilizados para la detección de AA, concretamente el High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). Con este método se obtiene mayor selectividad que con los enzimáticos, titrimétricos o espectrofotométricos y no requiere de derivatización [Nováková et al., 2008]. Dentro de la cromatografía líquida las alternativas más utilizadas en cuanto a AA se refiere son las UV o la detección electroquímica. Con esta última se obtiene la mayor especificidad, sensibilidad y reducción de posibles interferencias debido a otras sustancias, pero a su vez es un proceso lento [Nováková et al., 2008], debido al tiempo que lleva el acondicionamiento de las columnas y su alto precio [Galiana-Balaguer et al., 2001]. Con los métodos HPLC el mayor inconveniente es que cuanto mas sensibilidad o especificidad se requiera, menos económico y rápido será el método a utilizar.

Entorno al 39.4 % de los métodos empleados para la determinación de vitamina C son espectrofotométricos [Yebra-Biurrun, 2000]. No obstante, la principal desventaja de su uso en AA es la interferencia de otros compuestos orgánicos [Özyürek et al., 2007]. Otro método conocido es la quimiluminiscencia, cuya ventaja reside en utilizar equipo simple, pero a su vez, su sensibilidad es limitada debido a su poca intensidad [Dong et al., 2014]. También se han utilizado técnicas de electroforesis capilar, que consiste en una técnica de separación mediante inyección en volúmenes de nanolitros [Galiana-Balaguer et al., 2001] con el objetivo de la determinación de ácido ascórbico.

Por último, también existen métodos titrimétricos o de análisis volumétrico para la detección de AA. Concretamente, el método que utiliza yodo se caracteriza por su simplicidad y rapidez, además de ser barato y sin necesidad de tratamiento previo [Suntornsuk et al., 2002]. La principal desventaja reside en que el color interfiere en las medidas haciendo de este método una opción menos precisa, aunque más económica que los métodos cromatográficos [da Silva et al., 2017].

A pesar de todo, debido a que muchos de estos métodos son caros y requieren de personal e instrumentación de características complejas, no resultan fáciles de usar a diario [Contat-Rodrigo et al., 2017] y constantemente están en desarrollo nuevas técnicas con el objetivo de buscar la mayor rapidez, fiabilidad y sencillez, como por ejemplo sensores ópticos para detectar AA [May et al., 2019] o técnicas de detección fluorescente [Yan et al., 2019].

Por ello, es de tal interés para la industria alimentaria el desarrollo de soluciones rápidas y sencillas. Para ello, los sensores electroquímicos pueden ser una buena alternativa ya que se basan en procedimientos rápidos y sencillos [Pisoschi et al., 2014], y en concreto para el propósito de la determinación de AA los basados en semiconductores orgánicos son una alternativa bastante adecuada [Contat-Rodrigo et al., 2017].

1.2. Transistores electroquímicos orgánicos

Actualmente la investigación y el uso de sensores electroquímicos se encuentra en auge, se pueden tomar diversos caminos en lo que a su estudio respecta y es un área donde se ha producido un gran número de nuevas aportaciones en poco tiempo [Bakker and Telting-Diaz, 2002]. Gran parte de su popularidad en el mercado es debida a su simplicidad, además de a facilitar la reducción de tamaño de los equipos de instrumentación analítica que los contienen, que supone la posibilidad de realizar medidas fuera de un laboratorio y de su uso por parte de personal no especializado. Asimismo, su rango de aplicaciones abarca desde el control de parámetros clínicos hasta la seguridad y el confort doméstico o control de los alimentos entre otros [Alegret et al., 2004]. Consecuentemente, la industria está muy interesada, y se continúa trabajando en el abaratamiento y comodidad de utilización de estos dispositivos.

En 1977, el descubrimiento de los polímeros conjugados conductores por parte los científicos americanos Heeger y MacDiarmid [Heinze, 1990] supuso el nacimiento de lo que hoy denominamos *Electrónica Orgánica*, y la sustitución por parte de dichos polímeros de los semiconductores inorgánicos (especialmente el silicio) como base de la electrónica.

En 1947 William Shockley, John Bardeen y Walter H. Brattain revolucionaron la industria electrónica con la invención del transistor, que desde aquel entonces sería calificado como la base de la electrónica [Boylestad and Nashelsky, 2009]. Por ello, no es de extrañar que uno de los avances realizados dentro de la Electrónica Orgánica haya sido el desarrollo de transistores orgánicos basados en semiconductores orgánicos en lugar de en silicio, y cuya principal ventaja reside en un coste menor, mayor facilidad de fabricación y un tamaño inferior que el de los transistores convencionales.

De entre los transistores que se basan en silicio, se puede hacer una clasificación en tres grandes grupos: transistores uniunión UJT (Unijunction Transistor), bipolares o BJT (Bipolar Junction Transistor), y de efecto de campo o FET (Field Effect Transistor). Cronológicamente, la patente para los transistores BJT y FET fue solicitada por William Shockley en 1948 y 1951 respectivamente ([William, 1956], [William, 1951]) y más tarde, en 1960 Dawon Kahng y Martin Atalla construyeron los denominados transistores de campo metal-óxido-semiconductor o MOSFET (Metal-oxide-semiconductor Field-effect Transistor) [Dawon, 1963], que son los más utilizados en la industria actualmente [Ibarra et al., 2007].

Respecto a los transistores orgánicos, la primera publicación sobre los OTFTs fue en 1986 [Tsumura et al., 1986], aunque previamente ya había comenzado la investigación sobre los Organic Field Effect Transistors (OFET) cuya demostración de aplicación práctica no llegó hasta 1977 [Lin et al., 1997].

A pesar de que los transistores orgánicos no pueden alcanzar a los basados en silicio en términos de rendimiento o estabilidad para circuitos lógicos integrados, el alto precio del silicio y la posibilidad de miniaturización que ofrecen, explican la reciente popularidad de los Organic Thin Film Transistors. Mediante el uso de técnicas de

impresión se pueden conseguir unos transistores baratos y en sustratos flexibles [Kergoat et al., 2012].

La arquitectura de los OTFT, que está basada en su versión inorgánica, es decir los MOSFET, se compone de: electrodos de surtidor, drenador y puerta, una capa de dieléctrico, y una capa de semiconductor orgánico. Como se puede ver en la figura 1.2, hay dos tipos de configuraciones que varían según donde esté colocada la capa del semiconductor orgánico. No obstante, está demostrado que con una arquitectura de contacto superior se obtiene mejor resultado [Reese et al., 2004].

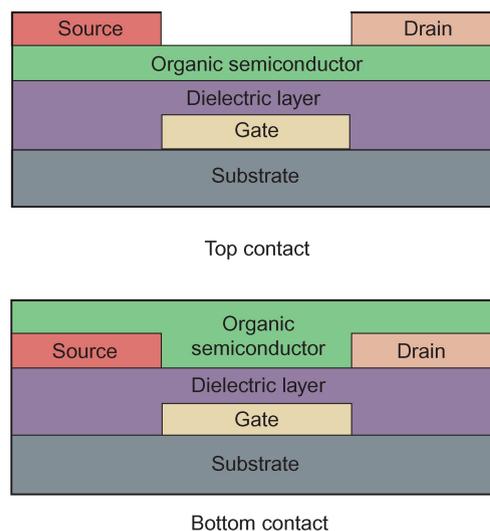


Figura 1.2: *Arquitecturas de contacto superior e inferior de un Organic Thin Film Transistor OTFT [Reese et al., 2004].*

Un OTFT funciona análogamente a su dispositivo inorgánico MOSFET. Es un dispositivo de tres terminales donde se aplica un voltaje a un electrodo llamado puerta, el cuál controla el flujo de la corriente entre los electrodos llamados drenador y surtidor. En la figura 1.3, podemos ver una representación esquemática en la que V_g y V_{ds} representan el voltaje de puerta y drenador-surtidor respectivamente.

En los dispositivos inorgánicos la capa del semiconductor activo suele estar formada generalmente por silicio ligeramente dopado o una combinación de elementos del grupo III-V.

En el caso de los transistores orgánicos, la capa activa está formada por una fina capa de pequeñas moléculas o polímeros altamente conjugados. En este caso, los materiales orgánicos pasan la corriente por los portadores mayoritarios y no se genera una capa de inversión [Reese et al., 2004].

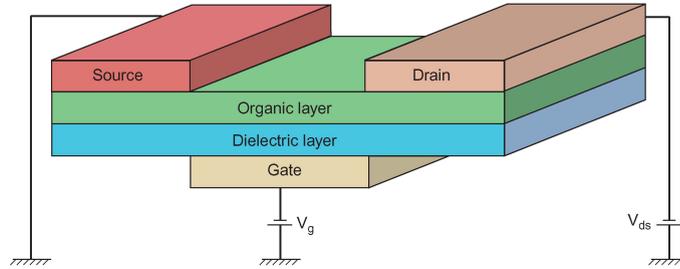


Figura 1.3: Esquemático de un transistor de efecto de campo [Reese et al., 2004].

Cuando se aplica un voltaje de puerta a estos materiales se produce una acumulación de portadores de carga en la superficie dieléctrica (electrones en una carga tipo p por ejemplo) llamado capa de inversión. Es en este espacio por el cual, los portadores que provienen de los electrodos de drenador y surtidor pasarán generando un flujo de corriente [Reese et al., 2004].

A partir del modelo simplificado de la corriente de drenador I_d de Borkan y Weimer [Borkan and Weimer, 1963] se puede derivar el modelo para los transistores con canal de tipo n (para tipo p se invierten los voltajes y las corrientes) quedando expresada de la siguiente forma:

$$I_d = \mu \cdot C_I \cdot \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{TH}) \cdot V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (1.1)$$

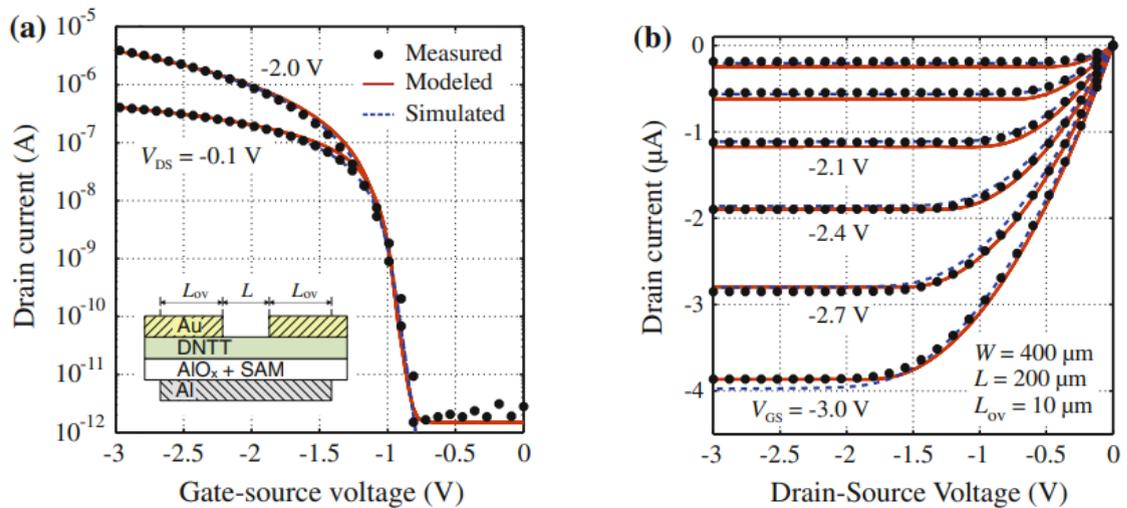
donde μ es la movilidad de los portadores de carga, C_i la capacitancia por unidad de área de la capa aislante, W el ancho de canal y L la longitud. V_{GS} y V_{DS} son la diferencia de potencial entre puerta-surtidor y drenador-surtidor respectivamente. V_{TH} es la tensión de umbral para la creación del canal conductor.

Según esta tensión de umbral podemos decir que el transistor está en alguno de estos modos. Si $V_{TH} > 0$ podemos decir que está en modo normalmente *OFF* mientras que si $V_{TH} < 0$ estará en modo agotamiento (normalmente *ON*).

Si $V_{GS} > V_{TH}$ entonces la expresión 1.1 puede ser aplicada. Aportando un voltaje V_{DS} pequeño los electrones pasarán del surtidor al drenador a través del canal mientras que el canal actúa como una resistencia, por tanto I_d es proporcional al voltaje de drenador. Esta será la *zona lineal* y se puede ver en la figura 1.4a.

Por otro lado, cuando V_{DS} llegue a su máximo, es decir, a su voltaje de saturación o también llamado *pinch-off-point* ($V_{DS,sat} = V_{GS} - V_{TH}$), la corriente I_d permanecerá constante como se puede ver en la figura 1.4b. A partir de este pinch-off-point estaremos en la *región de saturación* donde I_d será constante independientemente de un aumento en el voltaje de drenador. La expresión para esta corriente de saturación se obtiene sustituyendo en 1.1 V_{DS} por $V_{DS,sat}$, obteniendo:

$$I_{d, sat} = \mu \cdot C_I \cdot \frac{W}{2L} \cdot (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (1.2)$$



(a) Características de transferencia lineal y de saturación.

(b) Características de la respuesta.

Figura 1.4: Características I-V de un OTFT con $W=400\mu\text{m}$, $L=200\mu\text{m}$, $L_{ov} = 10 \mu\text{m}$ [Zaki, 2015].

1.2.1. Utilización como sensores

Los OTFTs están considerados como ideales para ser utilizados como sensores en distintas aplicaciones ya que son de bajo coste y fáciles de fabricar. Por ello, son adecuados para aplicaciones como dispositivos de un solo uso y además, al tratarse de materiales orgánicos suelen tener más posibilidades de compatibilidad con elementos de reconocimiento biológico (por ejemplo enzimas), lo que ayuda a conseguir sensores efectivos [Elkington et al., 2014].

Aunque con el término OTFT podemos referirnos a varios tipos de transistores orgánicos, los podemos clasificar en uno de estos grupos principales según como se consigue la modulación de corriente [Elkington et al., 2014]:

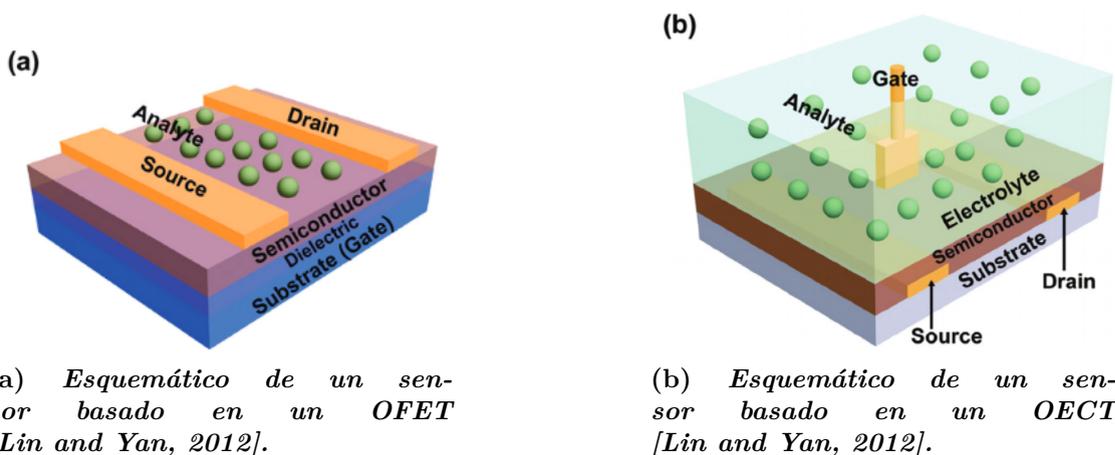
- **Organic Field Effect Transistors (OFET):** funcionan análogamente a los conocidos MOSFET o a los Thin Film Transistors (TFT), donde el campo eléctrico establecido a través de la capa de dieléctrico separa el electrodo de puerta de la capa de semiconductor [Elkington et al., 2014].

Cuando aplicamos un voltaje surtidor-drenador, tendremos una corriente de canal a través de la capa semiconductor debido al transporte de los portadores de carga. La modulación de corriente se producirá gracias al electrodo de puerta, debido al efecto de campo dopante generado cuando se aplica un voltaje de puerta a través de su aislante.

Como podemos observar en la figura 1.5a, en los sensores que se basan en OFET la exposición a los analitos de las capas de semiconductor activo permiten la modificación de la corriente de canal, gracias al dopaje de las cargas o a la captura debido a los analitos [Lin and Yan, 2012].

- **Organic Electrochemical Transistors (OECT)**: funcionan gracias a las reacciones de oxidación-reducción de las cuales dependerá I_D , debido a un voltaje aplicado en el electrodo de puerta. Muchas veces estos dispositivos se parecen a las células electroquímicas de tres terminales convencionales, pero hay otros tipos de OECTs más parecidos a los OFET en los que la modulación de corriente está facilitada por la reacción electroquímica que ocurre en la interfaz del semiconductor [Elkington et al., 2014].

Como podemos ver en la figura 1.5b, en un OECT se utiliza un medio electrolito entre semiconductor orgánico (canal) y electrodo de puerta en lugar de una capa aislante, y la corriente de canal puede ser modulada por dopaje o de-dopaje electroquímico desde el electrolito al aplicar diferentes voltajes de puerta [Lin and Yan, 2012].



Si comparamos estas dos alternativas, los OECT funcionan con un rango de voltaje que suele ser menor que 1V. Sin embargo, su fabricación es más sencilla ya que el electrodo de puerta y el canal del dispositivo están separados [Lin and Yan, 2012].

Por otra parte, la capacidad que poseen los OECT para operar en ambientes acuosos y también su alta sensibilidad dotan a este tipo de dispositivos de un mayor interés respecto a otro tipo de sensores electroquímicos de uso convencional [Lin and Yan, 2012][Mabeck and Malliaras, 2006]. Concluyendo, para este trabajo utilizaremos los transistores orgánicos basados en OECTs.

1.2.2. OECTs

Como ya hemos comentado en el apartado 1.2.1, el desarrollo de los OECTs en 1984, gracias al grupo de Mark Wrighton [White et al., 1984] supone un novedoso enfoque a la hora de tratar con sensores basados en transistores orgánicos. También se ha comentado que la principal diferencia respecto a otros tipos de OTFT es la sustitución de la capa dieléctrica por un medio electrolito.

La modulación de la corriente de canal I_{DS} , debido al dopaje o de-dopaje del semiconductor cuando se aplica un voltaje de puerta (1.2.1) se puede expresar de la siguiente forma:

$$I_{DS} = \frac{q \cdot \mu \cdot p_o \cdot t \cdot W}{L \cdot V_p} \cdot (V_p - V_g^{eff} + \frac{V_{DS}}{2}) \cdot V_{DS} \quad (1.3)$$

$$|V_{DS}| \ll |V_p - V_g^{eff}| \quad (1.4)$$

$$V_p = \frac{q \cdot p_o \cdot t}{C_i} \quad (1.5)$$

$$V_g^{eff} = V_G + V_{offset} \quad (1.6)$$

Donde V_p es el voltaje pinch-off, V_g^{eff} el voltaje efectivo de puerta, q la carga eléctrica, μ la movilidad de los huecos y p_o la densidad inicial de huecos en la capa del polímero conductor sin aplicar ningún voltaje de puerta. t es el grosor de la capa activa. W y L corresponden a la anchura y longitud del canal respectivamente. C_i es la capacitancia efectiva del transistor por unidad de área y V_{offset} el parámetro determinado por las caídas de potencial en el punto de contacto entre puerta electrolito y electrolito canal [Liao, 2014].

Para entender mejor el comportamiento de los OECTs debemos considerar que estos transistores tienen dos circuitos [Bernards and Malliaras, 2007]: el circuito iónico, donde los iones son transportados entre el electrolito y el canal, y el electrónico, donde los huecos son transportados en el canal [Khodagholy et al., 2013]. También podemos distinguir dos tipos distintos de régimen de operación [Lin and Lonergan, 2006]: uno farádico, donde el dopaje oxidativo que ocurre en el canal del polímero está conectado a una reducción en el electrodo de puerta, y un régimen no-farádico en el que este dopaje oxidativo está conectado a la carga de una doble capa iónica en el electrodo de puerta [Demelas et al., 2013].

Por otra parte, un parámetro importante y que será desarrollado con más profundidad en el apartado 1.2.3, es la geometría de estos sensores, concretamente la relación entre el área de canal y área de puerta, ya que muchos otros parámetros como su sensibilidad, o la menor concentración de analito detectable dependen de ella [Cicoira et al., 2010].

Finalmente, como la conductividad de la capa activa es modulable gracias al movimiento de los cationes que tiene lugar entre la capa de semiconductor orgánico y el electrolito cuando aplicamos un voltaje de puerta, se considera por sus características que los OECTs son sensibles a concentraciones de iones en el electrolito haciéndolos ideales sensores de iones [Lin et al., 2010].

1.2.3. OECTs basados en PEDOT:PSS

Los semiconductores orgánicos utilizados en los OECTs se pueden clasificar de diferentes maneras: en primer lugar según el tipo pueden ser p o n y la mayoría de estos tienen estructuras moleculares conjugadas, por lo que tienen propiedades similares a los semiconductores orgánicos [Liao, 2014].

Por otra parte, también los podemos clasificar en polímeros semiconductores o en pequeñas moléculas orgánicas semiconductoras, aunque en cuanto a bioelectrónica se refiere, los primeros son los más utilizados gracias a su habilidad de transporte iónico y electrónico. Algunos de ellos son [Liao, 2014]:

- Polyaniline (PANI): su utilización se debe a su alta conductividad eléctrica, una muy buena biocompatibilidad y una buena estabilidad en electrolitos. Son muy empleados en conductores transparentes, sensores químicos y biológicos, etc.
- Polypyrroles: son derivados de los polyacetylene y muestran una alta conductividad. Este material era usado en los primeros OECT fabricados en los 80.
- Poly (3-methylthiophene): es un tipo de material polythiophene bastante usado en electrónica orgánica con el que se consiguió incrementar la conductividad del polythiophene 3 o 4 veces cuando un grupo de methyl era introducido.
- Polycarbazole: gracias a su relativamente alta conductividad muestra potencial para aplicaciones de detección biológica.
- PEDOT: es uno de los polímeros conjugados más estudiados debido a su extremadamente alta conductividad, su gran disponibilidad en el mercado [Günes et al., 2007] y su gran estabilidad en un amplio rango de pH. Todas estas características lo posicionan como uno de los más utilizados para aplicaciones como por ejemplo Thin Film Transistors (TFT) [Sirringhaus et al., 2000], distintos tipos de sensores [Latessa et al., 2009], displays [Nardes et al., 2007], o memorias [Scott and Bozano, 2007].

PEDOT: PSS

El uso del polímero poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) como polímero conductor, surge de la necesidad de conseguir un funcionamiento en medios con un pH mayor que 5 o una mejor conductividad, debido a que el uso de otros polímeros como los explicados en 1.2.3, suponen ciertas limitaciones en estos aspectos. Además, a parte de ampliar el rango de pH en el que puede trabajar, muestra una alta estabilidad medioambiental [Nikolou and Malliaras, 2008].

Por otro lado, la conductividad del PEDOT con un dopaje de tipo p es del rango de $1-100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dependiendo de factores como la morfología de la capa entre otros. Así pues, el uso de poly (styrene sulfonic acid) (PSS), consigue mejoras en la conductividad de hasta $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ así como otras ventajas. Aunque el PEDOT es

insoluble, con el uso de PSS se consigue una suspensión estable y un aumento de su procesabilidad [Nikolou and Malliaras, 2008].

La estructura química del PEDOT:PSS es la siguiente (Figura 1.5):

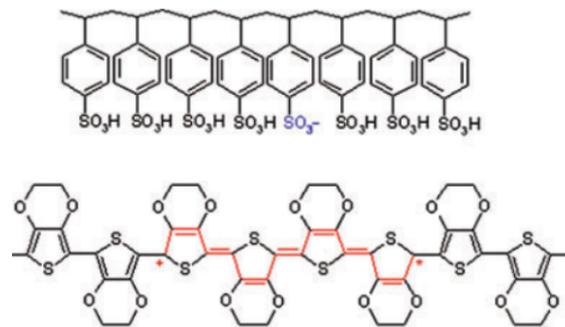


Figura 1.5: Estructura química del *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)* dopado con *poly(styrene sulfonic acid)* [Nikolou and Malliaras, 2008].

En un OECT basado en PEDOT:PSS, el PEDOT:PSS está en un estado impoluto en el que es altamente conductivo y sirve como material para los electrodos de surtidor, drenador y puerta del transistor. Con un voltaje de puerta en el transistor de 0 ($V_g = 0,0V$ con respecto a tierra), estamos en el estado "ON" en el que la corriente I_{DS} fluye a través del canal.

Cuando aplicamos un pequeño voltaje positivo en el electrodo de puerta, el transistor pasará a modo "OFF" y los cationes del medio electrolito son conducidos por el canal. Esto causa un de-dopaje electroquímico en el canal del PEDOT (el cuál no es uniforme), lo que producirá un decremento de la corriente I_{DS} [Nikolou and Malliaras, 2008].

La reacción de reducción por la que la forma altamente conductiva del $PEDOT^+$ (estado oxidado) pasa a su estado neutro, y a su vez su forma menos conductiva $PEDOT^0$, es reversible y ocurre de la siguiente forma 1.7:



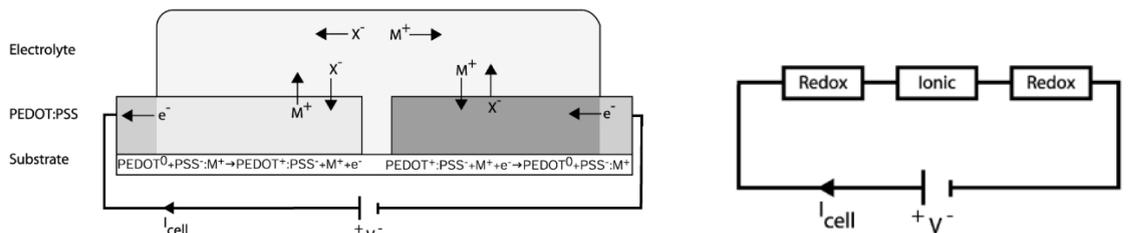
donde M^+ es el catión en el medio electrolito y e^- es un electrón del electrodo de surtidor. El traslado de los cationes M^+ en el canal causa la reducción de la capa de PEDOT:PSS mientras que los iones PSS^- son demasiado largos como para migrar. Cuando se elimina el potencial de puerta, los iones M^+ vuelven al medio electrolito restaurando la conductividad original de la capa activa. Este cambio de estado entre oxidado y neutro del canal de PEDOT:PSS puede hacer cambiar su conductividad varios órdenes de magnitud con solo aplicar unos pocos voltios [Nikolou and Malliaras, 2008].

El cambio de estados entre reducción y oxidación se puede demostrar con una celda electroquímica con 2 electrodos de PEDOT:PSS conectados por medio de un electrolito común. El esquemático se puede ver la figura 1.6a.

En su estado original, la capa de PEDOT:PSS está oxidada. Ya en la celda, por medio de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en los electrolitos, la

corriente del PEDOT:PSS se convierte en corriente iónica en el electrolito. Cuando ocurra la polarización, el PEDOT del ánodo se oxidará, necesitando para ello la migración de los cationes fuera de la capa o a su vez, la migración de los aniones a la capa de PEDOT:PSS manteniendo la electroneutralidad, implicando reacciones electroquímicas en los dos electrodos.

Una vez más, en la figura 1.6a podemos ver como ocurren las reacciones convenientes y los cationes migran entre la capa de PEDOT y el electrolito manteniendo así la electroneutralidad, mientras que el PSS^{-1} es demasiado grande para salir de la capa [Nilsson, 2005].



(a) Esquemático de una celda electroquímica bi-estable. El área sombreada representa el PEDOT reducido y las áreas de color claro el PEDOT oxidado [Nilsson, 2005].

(b) Circuito equivalente de la celda electroquímica [Nilsson, 2005].

Figura 1.6: Celda electroquímica bi-estable.

En cuanto al comportamiento dinámico de la celda electroquímica, lo podemos ver en la figura 1.7a. En ella se ve como una capa homogénea de PEDOT:PSS está cubierta con un electrolito común. Si aplicamos una diferencia de potencial en los dos extremos, se distribuirá un gradiente de potencial electroquímico a lo largo de la capa polimérica y en la superficie entre dicha capa y el electrolito. Debido a esto, cerca del extremo negativo ocurre la reducción de PEDOT mientras que cerca del positivo ocurre la oxidación. Dichas reacciones continuarán hasta que se alcance el equilibrio.

Después de esto, la corriente será transportada sólo por electrones y tendrá cierta dependencia lineal al potencial aplicado para voltajes pequeños hasta que alcance el llamado potencial pinch off y tenga un valor constante [Nilsson, 2005].

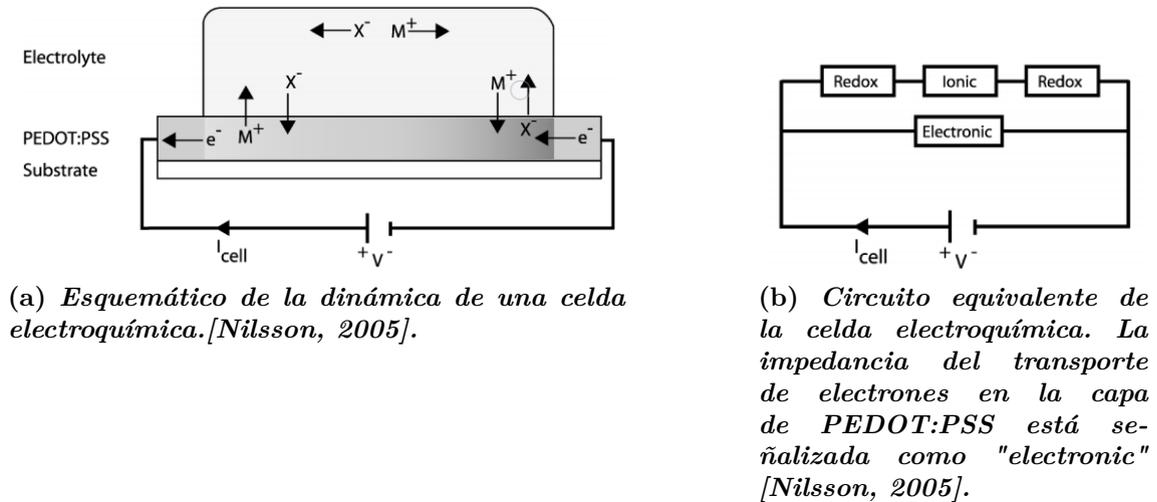


Figura 1.7: Celda electroquímica.

El PEDOT:PSS está comercialmente disponible y puede ser preparado de diferentes maneras [Contat-Rodrigo et al., 2017]. Mediante fotolitografía convencional [Tarabella et al., 2012] [Khodagholy et al., 2013], o mediante técnicas de procesamiento de soluciones como *inkjet-printing* [Nilsson et al., 2002] [Basiricò et al., 2012] o *screen-printing* [Gualandi et al., 2016] [Contat-Rodrigo et al., 2016].

Finalmente, como ya se ha dicho, el PEDOT:PSS ha sido el utilizado para la fabricación de los OECTs empleados en este trabajo.

OECT basados en PEDOT: PSS para la determinación de ácido ascórbico

Utilizando las dos configuraciones explicadas anteriormente en el apartado 1.2.3 se llega a un dispositivo de tres terminales, un OECT como el que se muestra en la figura 1.8 , donde G es el electrodo de puerta, y S y D son el surtidor y el drenador respectivamente [Nilsson, 2005].

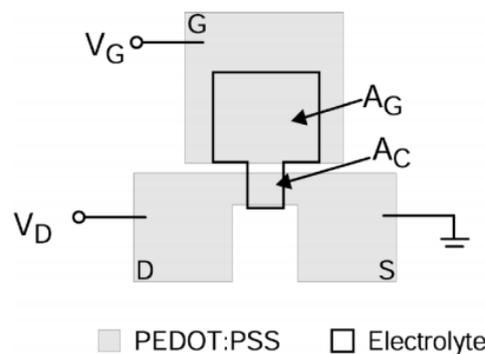


Figura 1.8: Esquema de un OECT de tres terminales [Nilsson, 2005].

Como podemos ver en la figura 1.9 el comportamiento de un OECT basado en PEDOT:PSS se puede dividir en cuatro cuadrantes.

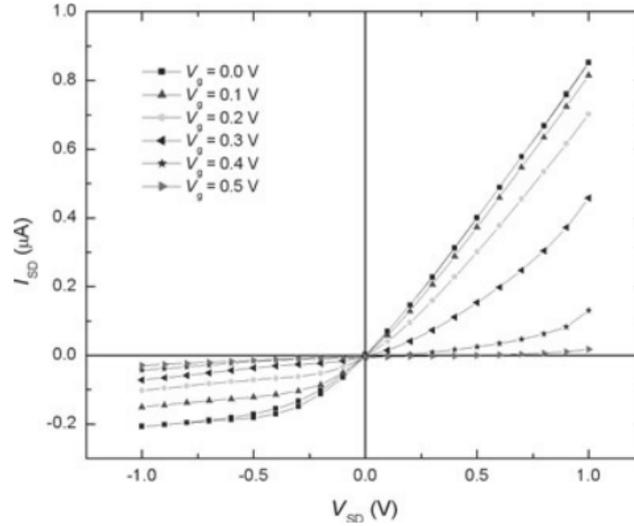


Figura 1.9: Curva característica de un OECT basado en PEDOT:PSS (Corriente drenador-surtidor vs Voltaje de drenador [Nikolou and Malliaras, 2008]).

En el primer cuadrante ($V_d > 0$) distinguimos dos regímenes de operación. En primer lugar, cuando $V_d < V_g$ ocurrirá el de-dopaje del PEDOT:PSS dando lugar a una corriente que se puede expresar de la siguiente forma (con una distancia de separación entre surtidor y drenador de L):

$$I = G \cdot \left[1 - \frac{V_g - 1/2 \cdot V_d}{V_p}\right] \cdot V_d \quad (1.8)$$

donde G es la conductancia de la capa de semiconductor orgánico, PEDOT:PSS en este caso, y que dependerá de parámetros como la movilidad, el ancho, largo y la profundidad del canal ($G = q \cdot u \cdot p_0 \cdot W \cdot T/L$), además del voltaje de pinch-off (V_p).

El segundo régimen ($V_d > V_g$) se describe mediante la expresión 1.9, y ocurrirá un de-dopaje en la región donde $V(x) < V_g$.

$$I = G \cdot \left(V_d - \frac{V_g^2}{2V_p}\right) \quad (1.9)$$

En este régimen la corriente será lineal con el voltaje de drenador a partir de que $V_d = V_g$.

En el tercer cuadrante ($V_d < 0$), es cuando se puede conseguir un de-dopaje completo de algunas partes de la capa orgánica si la densidad de los cationes inyectados iguala a la densidad dopante del material semiconductor. Esto ocurre cuando $(V_g - V_d \geq V_p)$, donde el voltaje de saturación se puede escribir como $V_d^{sat} = V_g - V_p$. Los huecos que han sido inyectados en esta región serán transportados al drenador.

Si V_d alcanza un valor por debajo de V_d^{sat} , esta disminuida región se moverá ligeramente hacia el surtidor. Sin embargo, para capas orgánicas lo suficientemente largas, la región disminuida mas cercana al surtidor no cambiará de localización de una manera muy apreciable y la corriente de canal saturará.

Como se puede observar, en dispositivos con poca distancia entre surtidor y drenador, si la región disminuida se mueve de manera apreciable con una variación de V_d , la corriente no saturará aunque seguirá aumentando. Para canales largos y $V_d \leq V_d^{sat}$ la corriente dependerá del voltaje de drenador en saturación para un voltaje de puerta concreto (Expresión 1.10) [Bernards and Malliaras, 2007]. Es en este cuadrante donde el transistor actuará como sensor, realizando su función amplificadora [Bernards et al., 2008].

$$I = -\frac{G \cdot (V_d^{sat})^2}{2V_p} \quad (1.10)$$

Son varios los parámetros que influyen en la calidad y un mejor rendimiento de los OECTs como sensores, por ejemplo los materiales o la arquitectura.

Estos parámetros además pueden variar según en qué regímenes estamos trabajando [Yaghmazadeh et al., 2011].

Los OECTs usados como convertidores ion-electrón funcionan de la siguiente manera. Cuando se aplica un voltaje positivo de puerta, en el electrolito se genera una corriente iónica de carácter transitorio. Los cationes del electrolito entran entonces a la capa del polímero conductor y lo de-dopan (como se puede ver en la figura 1.10), por lo que la corriente de drenador decrece, convirtiendo así la corriente iónica transitoria en un cambio en la corriente (electrónica de drenador).

Por otro lado, en los utilizados como sensores electroquímicos, son las reacciones de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de puerta las que cambian el potencial de dicho electrolito resultando en una variación de la corriente de drenador [Yaghmazadeh et al., 2011].

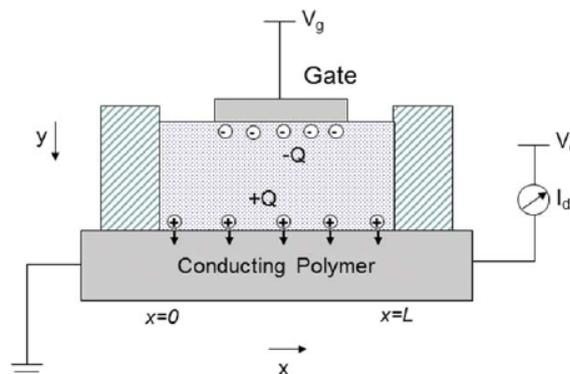


Figura 1.10: Esquemático de un OECT basado en PEDOT:PSS con indicaciones de la distribución de carga en el electrolito después de aplicar un V_g positivo [Yaghmazadeh et al., 2011].

Para hablar de los convertidores ion-electrón vamos a fijarnos en la figura 1.11, donde se asume que el canal está en potencial 0, cumpliendo que $V_d < V_g$. Por otro lado, el potencial del electrolito se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$V_{sol} = \frac{V_g}{1 + \frac{c_{ch} \cdot A_{ch}}{c_g \cdot A_g}} \quad (1.11)$$

donde c_{ch} y c_g son la capacitancia, por unidad de área, del canal y la puerta. También, asumimos que c_{ch} y c_g son iguales para centrarnos en el estudio de la geometría.

Esta aproximación es válida para cuando el electrodo de puerta y el polímero conductor son polarizables, por ello si se utiliza un electrodo no polarizable como por ejemplo Ag o AgCl como electrodo de puerta, no habrá caída de potencial en la interfaz entre puerta y electrolito y su distribución potencial será similar a la de la figura 1.11a, independientemente del área del electrodo de puerta.

Fijándonos en lo anterior, en el transistor con el electrodo de puerta largo el electrolito está casi al mismo potencial que la puerta, ocurriendo una caída de potencial entre el electrolito y el canal (Fig. 1.11a). Esto llevará a una fuerte modulación de la corriente de drenador. Por el contrario, la modulación de dicha corriente será débil con un electrodo de puerta pequeño.



Figura 1.11: *Distribución de potencial entre el electrodo de puerta y el canal para dos geometrías [Yaghmazadeh et al., 2011].*

Estas variaciones de modulación de corriente de drenador se pueden comprobar en la figura 1.12, donde es mayor para una puerta mayor (Fig. 1.12a). Dicha corriente, se puede expresar de la siguiente manera:

$$I_d = -G \cdot \frac{(V_g - V_p)^2}{2 \cdot V_p} \quad (1.12)$$

donde G es la conductancia del canal. A partir de esta expresión, podemos obtener la siguiente para un OECT con un electrodo de puerta grande en la que se puede ver como su respuesta depende de la conductancia del canal, que del mismo modo, es dependiente de la conductividad del polímero y de su factor geométrico ($W \cdot d/L$):

$$\frac{\partial I_d}{\partial V_g} \Big|_{V_g=0} = -G \quad (1.13)$$

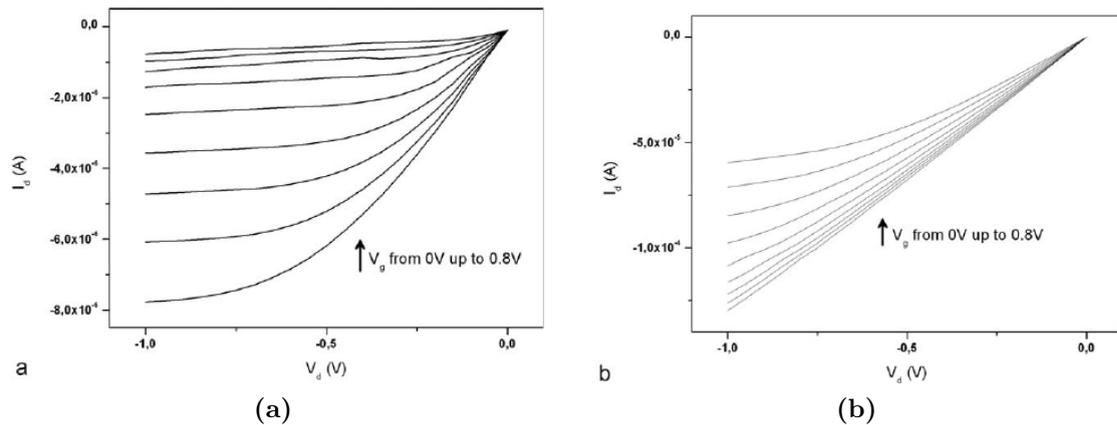


Figura 1.12: Curvas de salida de OECTs basados en PEDOT:PSS. Relación área de canal y puerta de 0.1 y 10 respectivamente [Yaghmazadeh et al., 2011].

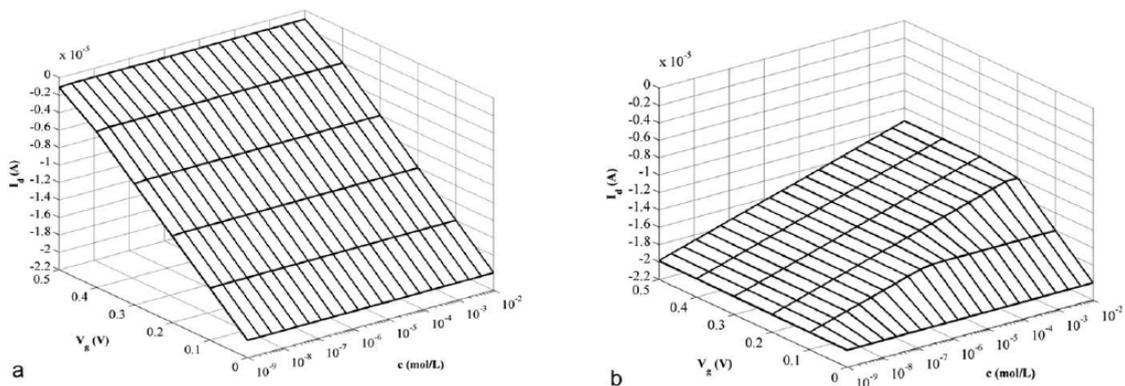
Cuando trabajamos con los OECTs como sensores electroquímicos, el electrodo de puerta se mantiene en un voltaje constante. El potencial del electrolito aumenta debido a la transferencia de carga entre el analito y el electrodo de puerta, representado mediante la siguiente expresión:

$$V_{analito} = \frac{k \cdot T}{2 \cdot e} \cdot \ln[C] + const., \quad (1.14)$$

donde k corresponde a la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, e la carga fundamental y C es la concentración del analito.

Consecuentemente, la adición del analito resulta en un decrecimiento de la caída de potencial en el electrodo de puerta y la interfaz del electrolito, pero un aumento en la caída de potencial entre la interfaz del electrolito y el canal. En respuesta, la corriente de drenador actúa frente al cambio de una manera en la que se relaciona con la concentración del analito.

Comparando las distintas respuestas de la figura 1.13, podemos ver que en un OECT con una puerta más grande (Fig. 1.13a) la corriente de drenador no cambia con la concentración de analito. Sin embargo, en un OECT de puerta pequeña la corriente de drenador tiene una buena respuesta (especialmente para altas concentraciones) al analito (Fig. 1.13b).



(a) Respuesta simulada de un OECT a un analito, con una geometría de $A_{ch}/A_g = 0,01$ y $V_d = -0,2V$ [Yaghmazadeh et al., 2011].

(b) Respuesta simulada de un OECT a un analito, con una geometría de $A_{ch}/A_g = 100$ y $V_d = -0,2V$ [Yaghmazadeh et al., 2011].

Figura 1.13: Respuestas simuladas de OECTs con distintas geometrías.

Si nos fijamos en la figura 1.14 se puede ver como la sensibilidad es un parámetro clave para el sensor. Se puede comprobar como para puertas pequeñas se obtiene mayor sensibilidad que para puertas grandes, aunque saturando para los dos límites de las dos relaciones de área: a cero para las puertas grandes, ya que la caída de potencial en la interfaz del electrodo de puerta y electrolito apenas varía cuando se añade el analito, y a un valor máximo para las puertas pequeñas, ya que el dispositivo alcanza su máxima sensibilidad cuando la caída de potencial en la interfaz del electrodo de puerta y el electrolito es comparable al voltaje de puerta aplicado.

Este valor de saturación, dependerá entre otros, del voltaje de drenador, y la capacitancia por unidad de área del electrodo de puerta y el canal. Cuanto mayor sea la capacitancia por unidad de área del canal, menor será el valor de saturación.

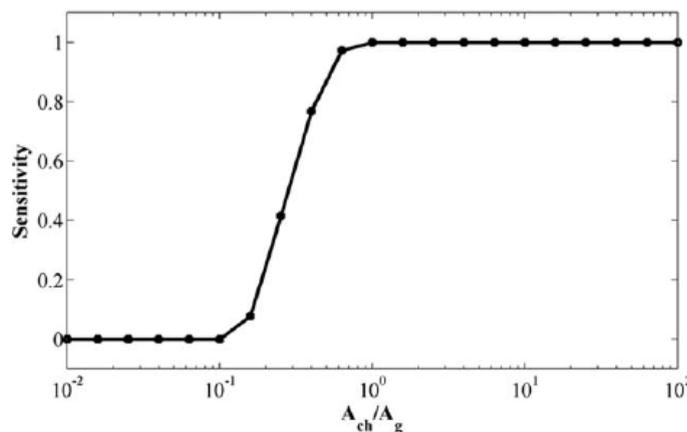


Figura 1.14: Sensibilidad de un sensor enzimático basado en un OECT en función de su geometría para $V_g = 0,5V$ y $V_d = -0,2V$ [Yaghmazadeh et al., 2011].

Para un OECT de puertas pequeñas, la corriente de drenador, la cual sigue un régimen lineal se puede expresar de la siguiente forma:

$$I_d = -G \cdot \left(1 - \frac{V_{sol}}{V_p} + \frac{V_d}{2 \cdot V_p}\right) \cdot V_d \quad (1.15)$$

de las ecuaciones 1.14 y 1.15 podemos obtener la de la sensibilidad:

$$\frac{\partial I_d}{\partial C} = G \cdot \frac{k \cdot T}{2 \cdot e} \cdot \frac{V_d}{V_p} \cdot \frac{1}{C} = \frac{k \cdot T}{2 \cdot e} \cdot \frac{1}{C} \cdot \mu \cdot \frac{W}{L} \cdot \beta \cdot c_{ch} \cdot V_d \quad (1.16)$$

donde μ es la movilidad de los huecos en el canal y β es la fracción de iones de la interfaz del electrolito y canal que penetran en el canal. Mediante esta expresión podemos ver que la respuesta de un OECT de puerta pequeña depende de la movilidad de los huecos en el polímero conductor y de su capacitancia por unidad de área [Yaghmazadeh et al., 2011].

En resumen, para funcionar como convertidor ion-electrón, se obtienen mejores resultados con un electrodo de puerta mucho mayor que el canal, que además es recomendable que tenga una conductancia alta, o uno hecho a partir de electrodos de puerta no polarizables. Para un OECT funcionando como sensor electroquímico, se consigue mayor sensibilidad si el electrodo de puerta es menor que el canal.

La respuesta aún puede ser mejorada si se aumenta la movilidad de los huecos y la capacitancia por unidad de área del polímero conductor. También mejora la respuesta al aumentar la habilidad de los iones del electrolito de entrar en la capa polimérica. Por último, para ambos casos es favorecedor una geometría que maximice el ancho de canal y minimice la longitud de este [Yaghmazadeh et al., 2011].

Como ya hemos comentado en el apartado 1.1, el AA o vitamina C es asunto de importancia debido a su capacidad antioxidante y como indicador de salud al ser esencial en el cuerpo humano, por ello es necesaria su detección. Además, se ha hablado del elevado coste y complicación de algunas de sus técnicas de detección (Apartado 1.1.3) y como una técnica low-cost y rápida para ello sería de interés para la industria.

Por último, hemos visto como los sensores electroquímicos serían una buena solución para ello, en concreto los OECT basados en PEDOT:PSS (Apartado 1.2.3), ya que su capacidad de operar en ambientes acuosos o su alta sensibilidad y facilidad de fabricación son características que les caracterizan. Por otro lado en la sección 1.2.3 se han comentado las ventajas de utilizar el PEDOT:PSS como polímero conductor para estos transistores y finalmente, también en el apartado 1.2.3, se ha comentado como los OECT basados en PEDOT:PSS pueden operar de dos maneras distintas: como convertidores ion-electrón y como sensores electroquímicos.

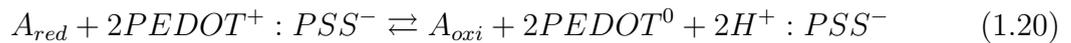
Para el caso de la detección de AA utilizaremos los OECT basados en PEDOT:PSS como sensores electroquímicos, ya que pueden ser usados para la determinación de sustancias redox activas (adrenalina, dopamina, AA, etc.) mediante la habilidad del PEDOT:PSS de oxidar electrocatalíticamente dichas moléculas en el electrodo de puerta. Es decir, sin necesidad de ningún medio enzimático o redox extra. Si añadimos AA a una solución de PBS, ocurre una reacción redox en el lado del ánodo. No obstante, si no se producen reacciones de este tipo en el cátodo, sería un

indicador de que el AA es oxidado por el PEDOT:PSS de manera electrocatalítica [Gualandi et al., 2015].

También se ha demostrado que si el PEDOT:PSS es oxidado lo suficiente experimenta una reducción del AA, lo que supone la base del modo de operación del OECT como sensor electroquímico [Gualandi et al., 2015]. En concreto el PEDOT oxida directamente al AA mediante la siguiente reacción [Contat-Rodrigo et al., 2017]:



Introduciendo al anión PSS, quedaría de esta manera:



1.3. Equipos de medida portátiles

Se considera portátil algo que es móvil y fácil de transportar [Española, 2001]. El desarrollo de equipos que resulten económicos, ligeros, y de bajo consumo a la vez que portátiles es cada vez una necesidad mayor.

Respecto a los componentes electrónicos que estos equipos requieren, son cada vez más los avances que permiten la reducción de tamaño, un bajo consumo e incluso una comunicación *wireless* fiable y funcional [Kyeremateng et al., 2017] de dichos componentes. La opción de poder emplear estos componentes ya supone partir con una gran ventaja a la hora de hacer de cualquier equipo su alternativa portátil.

En relación al área de la bioelectrónica y concretamente, a la de los biosensores, cada vez es mayor la investigación centrada en el campo de los aparatos portátiles. El principal objetivo es conseguir su flexibilidad, para conseguir interfaces biológicas adaptables a cualquier tipo de superficie ya sea irregular, curva o elástica [Xu et al., 2019]. En resumen, estos sensores están diseñados para que su uso no requiera infraestructuras dificultosas y que limiten su movilidad o peso [Xu et al., 2019]. Esto permite que su uso para las respectivas aplicaciones resulte más simple que sus métodos actuales.

Por otro lado, la búsqueda de esta movilidad y la implantación de estos sensores para realizar distintas mediciones es un área de estudio que ha experimentado una gran evolución estos últimos años. Estamos hablando de lo que se denomina sensores o dispositivos *wearables*. Con el creciente desarrollo de estos sensores, el progreso ha consistido en intentar conseguir una miniaturización de los sensores actuales, manteniendo su funcionamiento tradicional y haciéndolos cómodos y no invasivos en sus

respectivas aplicaciones [Heikenfeld et al., 2018]. No obstante, en diversos aspectos como la integración comercial o la especificidad de detección de estos dispositivos aún se necesita cierto desarrollo [Heikenfeld et al., 2018].

Gran parte de la popularidad de los biosensores, wearables y dispositivos portátiles reside en la infinidad de áreas en las que son aplicables. En el área de salud personal, se han desarrollado plataformas de diagnóstico de virus que son flexibles gracias al uso de biosensores [Karnaushenko et al., 2015] obteniendo un gran rendimiento. También, el desarrollo de transistores flexibles basados en polímeros permiten avances para una monitorización a largo plazo, e incluso prótesis biomédicas [Schwartz et al., 2013].

Por otro lado, al emplear este tipo de sensores ha sido posible monitorizar en tiempo real contaminantes en la comida y el medio ambiente [Van Dorst et al., 2010]. Para ello, han de ser robustos y adaptables a las distintas superficies para poder seguir todo el proceso de transporte de los alimentos. Gracias al progreso de este área, algunos de estos sensores podrían ser incluso potencialmente consumibles [Tao et al., 2012].

Finalmente, la existente implicación que hay en hacer de las técnicas actuales un modelo flexible, en miniatura y en definitiva portátil, está sentando un precedente futuro para la mejora y el desarrollo de sensores que cumplan las características necesarias [Heikenfeld et al., 2018], dotando a este campo de estudio de una gran importancia.

1.3.1. Equipos para fines similares

Adentrándonos en la industria alimentaria, se han realizado estudios para la detección de ácido ascórbico mediante distintos tipos de sensorización y bioelectrónica, (utilizando métodos tanto electroquímicos como no electroquímicos) ya que como se ha destacado en capítulos anteriores, la detección de vitamina C en los alimentos es clave para la salud humana [Pisoschi et al., 2014].

Dentro del campo de los electroquímicos, centrándonos en los sensores basados en transistores electroquímicos orgánicos, podemos destacar varios avances:

En la "School of Food Science and Engineering" de la "Hefei University of Technology (China)", han desarrollado un OECT con un polímero de impresión molecular Molecularly Imprinted Polymer (MIP) con el electrodo de puerta modificado para la detección de ácido ascórbico (Fig.1.15a). Este proceso de impresión molecular consiste en la copolimerización de monómeros funcionales y de enlace cruzado en presencia del objetivo analito, que actúa como plantilla (Fig.1.15c). Los monómeros funcionales forman un complejo con la molécula impresa y quitando esta después de la polimerización, se revelan sitios de unión complementarios. De esta forma, el polímero es capaz de volver a unir el analito con muy alta especificidad gracias a la memoria molecular que le ha sido introducida [Haupt and Mosbach, 2000].

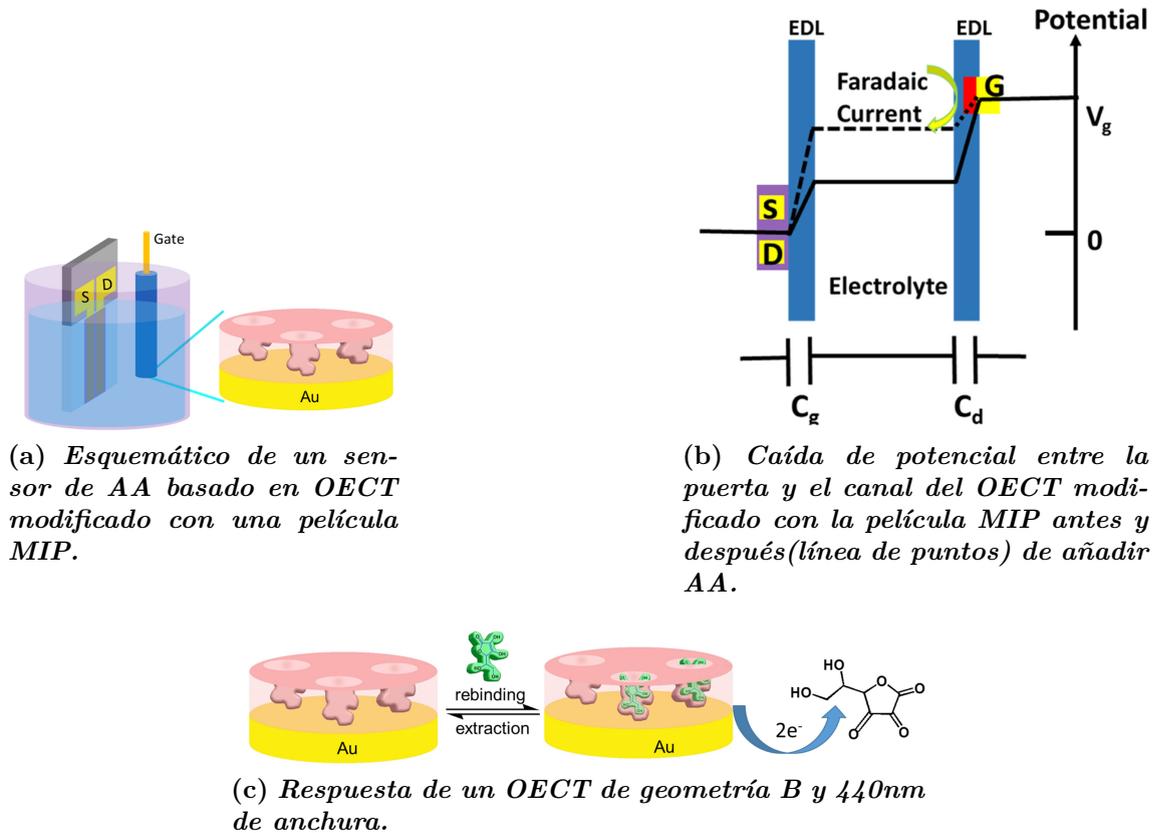
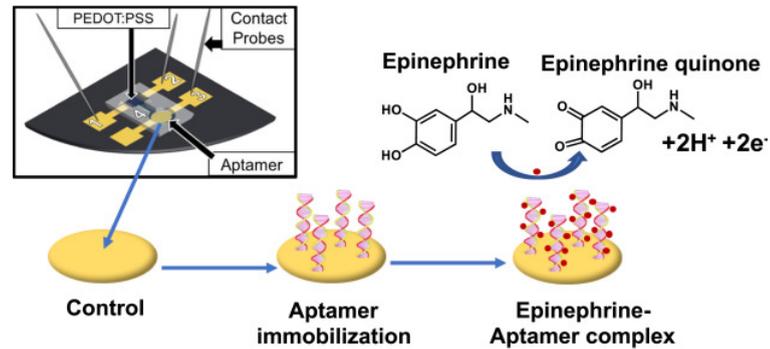


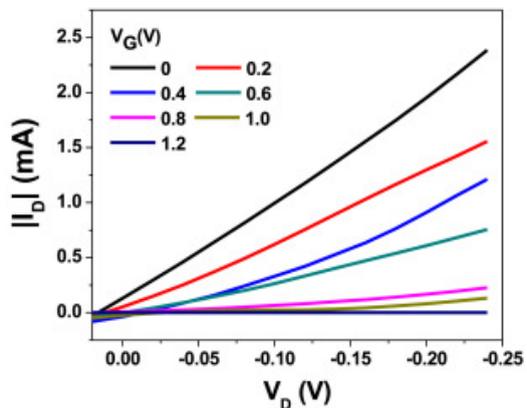
Figura 1.15: OECT modificado con una película MIP [Zhang et al., 2018].

Gracias a la utilización de películas MIP, estos sensores MIP-OECT han mostrado una gran especificidad reconociendo AA. Además, con esta combinación se ha conseguido mejorar la selectividad y sensibilidad ($75.3\mu\text{A}$) frente al cambio de concentración de AA (de $1\mu\text{M}$ a $100\mu\text{M}$) mostrando a su vez un nivel de detección mínimo de 10nM ($S/N > 3$) [Zhang et al., 2018]. Con este estudio, surge la oportunidad de mejorar el rendimiento de sensores del mismo tipo mediante el uso de películas MIP.

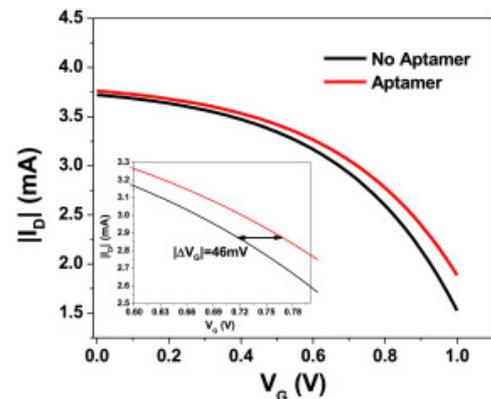
Por otro lado, un grupo de investigadores de la "Cullen College of Engineering-University of Houston", el "Department of Chemistry-University of Central Florida" y el "College of Medicine-University of Central Florida (USA)", han desarrollado un biosensor mediante OECTs basados en PEDOT:PSS y funcionalizado con aptámeros, pero para la detección de epinefrina (Fig.1.16a). Los aptámeros, son ácidos nucleicos de cadena sencilla (ADN o ARN) cuya estructura les permite unirse con alta especificidad a la molécula a reconocer [Hernández and Hincapié, 2012]. Gracias a estas características, son candidatos ideales para usos biotecnológicos.



(a) Ilustración esquemática del dispositivo OECT basado en aptámeros en una célula de silicio.



(b) Respuesta del dispositivo OECT basado en aptámeros medido con una solución PBS en ausencia de epinefrina.



(c) Función de transferencia del OECT medido en una solución PBS antes y después de la inmovilización de los aptámeros en el electrodo de puerta.

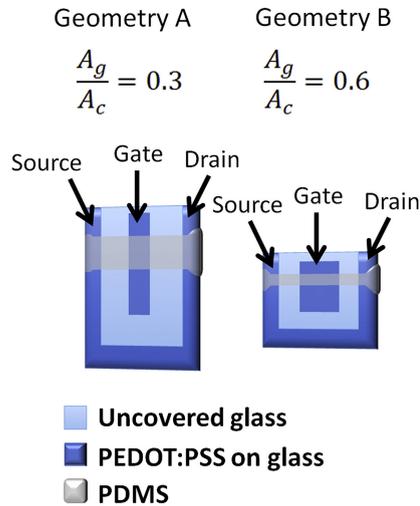
Figura 1.16: OECT basado en aptámeros [Saraf et al., 2018].

Mediante la inclusión de aptámeros se ha conseguido un aumento de la sensibilidad y una especificidad alta respecto a la molécula de epinefrina. No obstante, a pesar de haber encontrado una manera simple y rápida para la detección de epinefrina, en un futuro se quiere extender el uso de estos sensores para detectar distintas biomoléculas mediante el uso de varios aptámeros en un mismo equipo [Saraf et al., 2018].

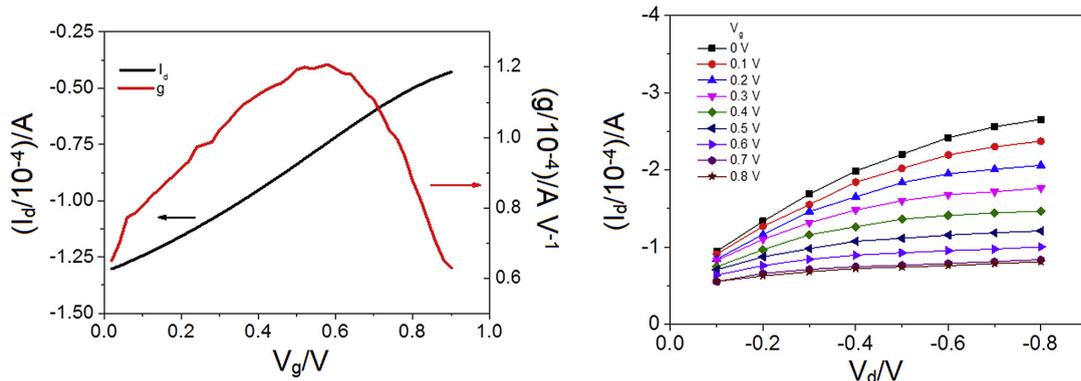
Por último, más relativo a nuestro ámbito de estudio, el "Dipartimento di Chimica Industriale 'Toso Montanari'", el "Dipartimento di Fisica e Astronomia" y el "Centro Interdipartimentale per la Ricerca Industriale e Meccanica avanzata e materiali" de la "Università di Bologna (Italy)", han concluido que la geometría afecta al rendimiento de los OECTs como sensores. Tras haber estudiado como reaccionan los OECTs basados en PEDOT:PSS ante el ácido ascórbico y tras haber desarrollado sensores con distintas geometrías y grosor (Fig.1.17a) de PEDOT:PSS, se ha comprobado el nivel de amplificación de corriente con el objetivo de realizar una comparación con sensores amperométricos.

Se ha podido comprobar que, con el uso de los OECTs la corriente de puerta se am-

plifica unas 100 veces debido a la oxidación del ácido ascórbico y que los dispositivos desarrollados con el menor ratio entre el área de puerta y canal son los que ofrecen mayor amplificación de corriente farádica, concluyendo que la geometría afecta a la respuesta de estos sensores, siendo también importante el grosor de la capa de PEDOT:PSS y el voltaje de puerta [Gualandi et al., 2018].



(a) Representación esquemática de los transistores en distintas geometrías.



(b) Función de transferencia para un OECT de geometría B y 440nm de anchura. (c) Respuesta de un OECT de geometría B y 440nm de anchura.

Figura 1.17: Distintas geometrías para un OECT [Gualandi et al., 2018].

1.3.2. Equipos portátiles para la detección de ácido ascórbico

Actualmente no es posible encontrar gran cantidad de proyectos similares al aquí expuesto en cuanto al desarrollo de un sistema portátil para la detección concreta de AA.

Podría decirse que Erica Sharpe, Thalia Frasco, Daniel Andreescu y Silvana An-

dreescu del "Department of Chemistry and Biomolecular Science, Potsdam (USA)" han encontrado una forma que podría ser considerada como equipo portátil para detectar AA de manera óptica. Su propuesta consiste en la utilización de nanopartículas de óxido de cerio cuya interacción con antioxidantes provocan reacciones redox y distintas reacciones químicas en la superficie.

Para la detección de antioxidantes como en este caso es el AA, han desarrollado y caracterizado un sensor de pequeño tamaño, similar a un parche con el que, monitorizando los cambios ópticos se puede detectar con cierta sensibilidad el antioxidante deseado [Sharpe et al., 2013].

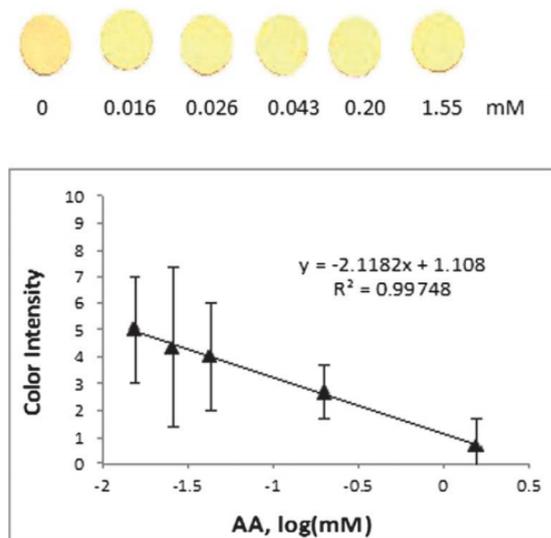
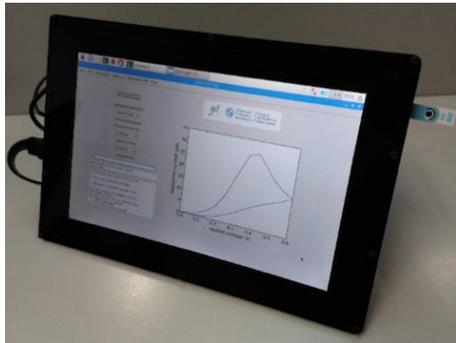


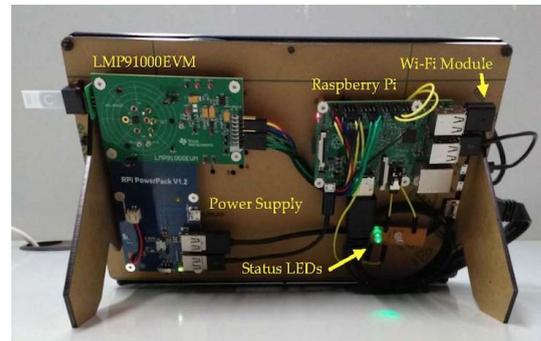
Figura 1.18: Curva de calibración que muestra la intensidad del color azul de los sensores de papel de óxido de cerio como función indirecta de la concentración de AA [Sharpe et al., 2013].

Por último, el proyecto encontrado que más se asemeja al objetivo de este trabajo se trata del siguiente, donde el "Department of Information and Communication Technologies (TIC)" y el "Center for Electrochemistry and Intelligent Materials (CEMI)" de la Universidad Tecnológica de Cartagena (España) proponen un equipo portátil, low-cost y flexible hecho mediante componentes electrónicos disponibles comercialmente, (también conocidos como Commercial Off The Shelf (COTS)), que utiliza una plataforma sensorial customizable basada en un potenciostato.

El potenciostato, controla la diferencia de voltaje entre dos electrodos (uno de referencia) contenidos en una celda electroquímica mediante la introducción de una corriente a través de un electrodo auxiliar. Con él, se pueden controlar las señales eléctricas de los sistemas de uno o varios electrodos y se pueden tomar medidas electroquímicas [Cruz et al., 2014].



(a) *Vista frontal.*



(b) *Vista trasera del dispositivo en un estado ideal (con todos los componentes etiquetados).*

Figura 1.19: *Prototipo final del potencioestado [Aznar-Poveda et al., 2018].*

Además, el sistema cuenta con un módulo wireless (Fig.1.19b) para la transmisión de datos y utilizan *open source* software con el objetivo de poder recoger los datos fuera del entorno de trabajo y de facilitar en todo momento el uso del equipo, ya sea a personal especializado o no.

En este caso la sustancia elegida para evaluar este equipo ha sido el ácido ascórbico. Habiendo elegido como sustancia a detectar el AA, se ha podido demostrar un correcto funcionamiento del equipo diseñado, validado gracias a un potencioestado de laboratorio como es el PGSTAT100, y cumplir los principales objetivos de que el equipo fuese portátil, de bajo coste, con la capacidad de transmitir datos remotamente y realizando medidas precisas. Sin embargo, la capacidad de reutilización de los sensores dependerán de la aplicación destinada y la precisión requerida para ella [Aznar-Poveda et al., 2018].

Capítulo 2

Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de un sistema electrónico portátil, y de bajo coste, que permita la detección rápida de ácido ascórbico en alimentos mediante el uso de OECTs basados en PEDOT: PSS.

Asimismo, otro de los objetivos es, que dicho equipo sea de pequeño tamaño y bajo peso, robusto, durable y de bajo consumo, siendo de fácil utilización para personal no especializado.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Disoluciones

- Solución PBS: la solución de Tampón Fosfato (PBS) 0.1M ha sido preparada disolviendo KH_2PO_4 (Scharlau, España) en agua Milli-Q. La solución tenía un ph de 4.8 medido con Eutech pH700 pHmetro.
- Disoluciones de ácido ascórbico: se han preparado disolviendo ácido ascórbico (Scharlau, España) en la solución PBS para conseguir diferentes concentraciones molares (de $10^{-6}M$, $10^{-5}M$, $10^{-4}M$, $2 \cdot 10^{-4}M$, $5 \cdot 10^{-4}M$, $10^{-3}M$, $3 \cdot 10^{-3}M$, $10^{-2}M$, $10^{-1}M$).

3.2. OECTs

El tipo de OECT utilizado en el trabajo es el denominado OECT de canal múltiple y se puede ver en la figura 3.1, aunque previamente se ha estudiado el posible uso de otras arquitecturas.

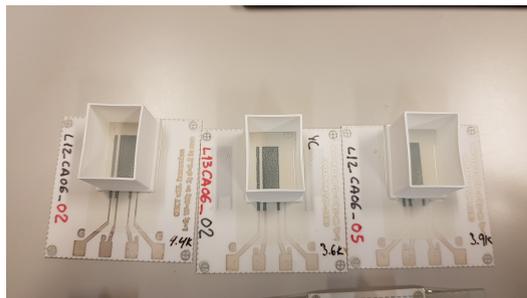


Figura 3.1: OECT con arquitectura de canal múltiple empleado en el trabajo.

Como ya se ha mencionado en el apartado 1.2.3, uno de los parámetros que influye en la salida de estos transistores es su geometría, en concreto la relación de área de canal y puerta cuya medida también estará influida por la modalidad en la que

se desee trabajar con el transistor, ya sea de convertidor ion-electrón o de sensor electroquímico [Yaghmazadeh et al., 2011].

Primeramente, se analizó la posibilidad de utilizar unos OECTs denominados de canal simple (Fig. 3.2) y se estudiaron diferentes relaciones de área, principalmente de $\gamma=0.5$ y $\gamma=2$. Respecto a las relaciones de área, quedó comprobado que para la detección de AA, los OECTs con una relación entre área de canal y puerta mayor presentaban una mejor modulación de corriente en respuesta a las diferentes concentraciones de AA [Contat-Rodrigo et al., 2017] (Fig. 3.3).

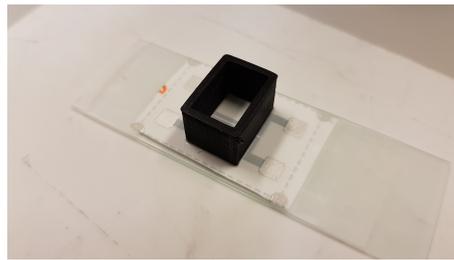


Figura 3.2: Apariencia de un OECT de canal simple.

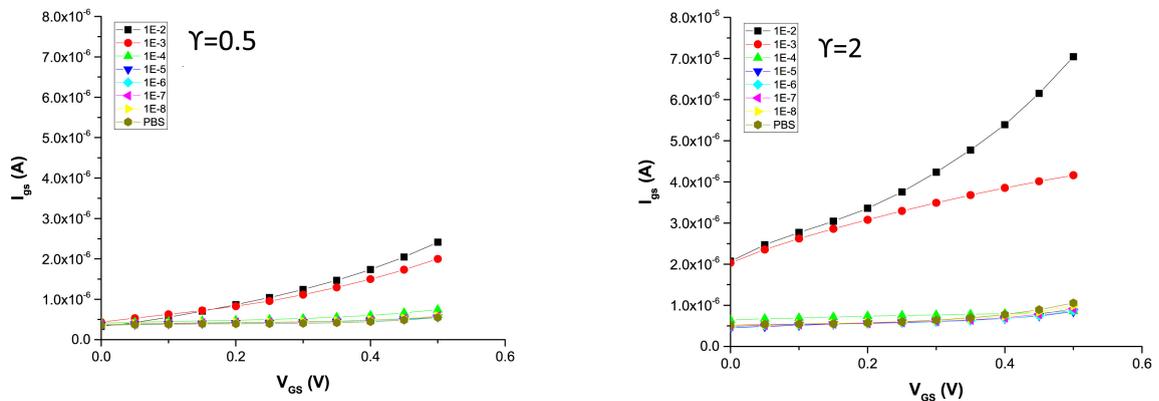


Figura 3.3: I_{GS} en función de V_{GS} y la concentración de AA para OECTs con diferentes valores de γ y $V_{DS} = -0,6V$ [Contat-Rodrigo et al., 2017].

Por otra parte, también se estudiaron distintas configuraciones para el OECT de canal múltiple, que incluyen: el uso o no de dieléctrico, distintas polarizaciones del electrodo de puerta (ya sea aislada o cortocircuitada), y finalmente las dimensiones y relación entre el área del canal y la puerta. Tras haber estudiado las arquitecturas de canal simple, se ha establecido el área de canal como el doble que el de puerta aproximadamente.

Las dimensiones se pueden observar en la tabla 3.1 y las representaciones de las distintas arquitecturas en la figura 3.4.

	OECTs
Longitud del canal	6 mm
Ancho del canal	18 mm
Espesor del canal	1 mm
Dist. puerta-drenador y puerta-surtidor	1.2 mm
Área del canal (A_{ch}):	108 mm^2
Área de la puerta (A_g):	56.88 mm^2
Relación entre áreas (γ)	1.898

Tabla 3.1: Dimensiones de los OECTs y relación de áreas (γ)

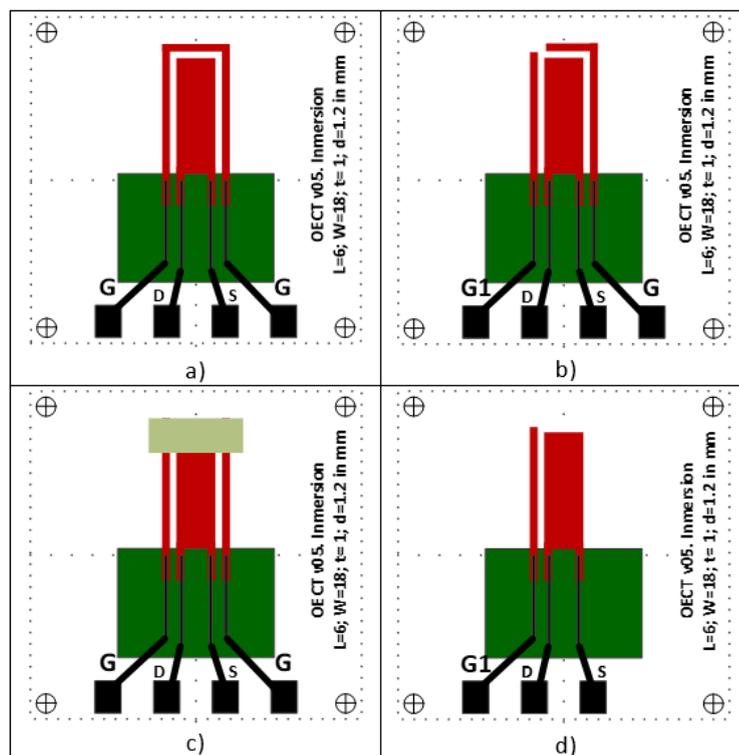


Figura 3.4: Geometrías de OECTs de canal múltiple. a) Normal. b) Electrodo de puerta cortado. c) Electrodo de puerta semi-tapado con dieléctrico. d) Un único electrodo de puerta.

Para ver como se comportaban ambas arquitecturas frente a las concentraciones de AA se decidió comparar la respuesta de la arquitectura de canal simple con las arquitecturas A y D de canal múltiple (Fig. 3.5).

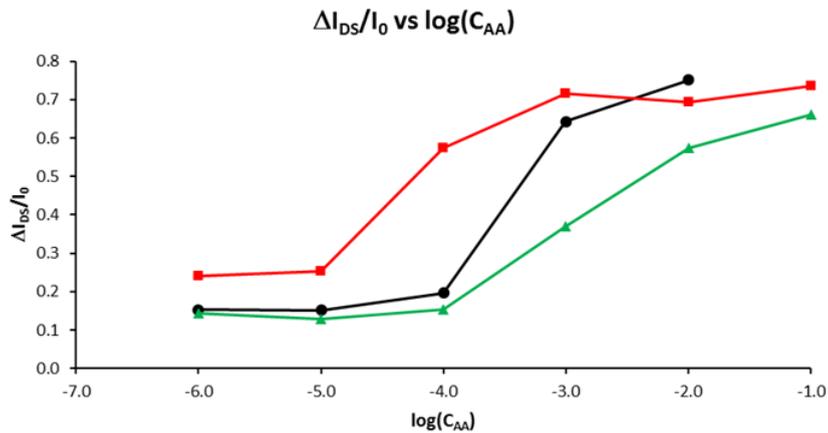


Figura 3.5: Corrientes de drenador normalizadas vs concentración de AA. (En negro OECT de canal simple).

Mediante esta comparativa, se puede obtener la conclusión de que mientras con un OECT de canal simple es posible conseguir una buena respuesta para concentraciones medias, los OECTs de canal múltiple muestran una mayor sensibilidad para las concentraciones más altas y bajas.

Por último, se descartó el utilizar un OECT de canal simple porque dificultaba el diseño del equipo portátil, ya que resultaría bastante complejo tomar las mediciones con un electrodo a cada extremo, a diferencia de un OECT de canal múltiple con todos los electrodos en el mismo lateral. Igualmente, teniendo en cuenta los límites de detección y el incremento de linealidad para concentraciones altas que presentan los OECT de canal múltiple, hacen que su arquitectura la adecuada para el objetivo de este trabajo.

De entre los OECTs de canal múltiple, el utilizado será la arquitectura de tipo d) con las dimensiones previamente detalladas en la tabla 3.1 y cuya apariencia final se puede ver en la figura 3.6. Las dimensiones incluyendo su soporte son de 46.8x52 mm aproximadamente.

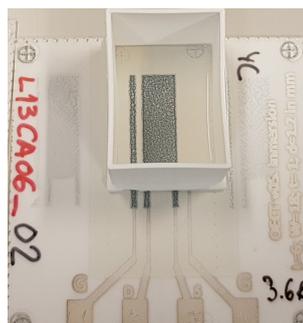


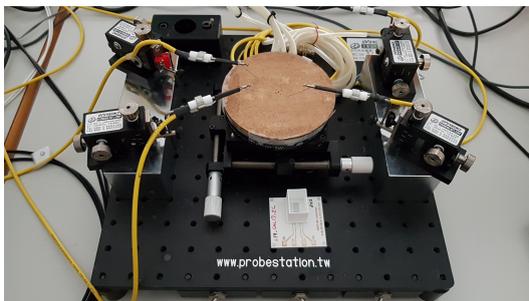
Figura 3.6: OECT con arquitectura de canal múltiple empleado en este trabajo.

3.2.1. Fabricación de OECTs basados en PEDOT: PSS

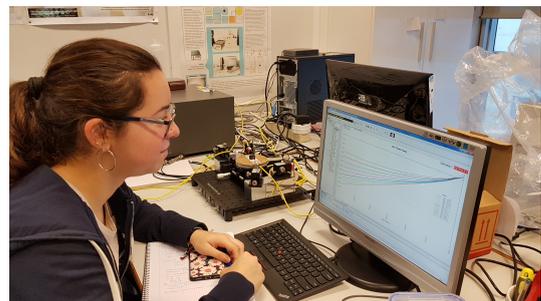
El proceso de fabricación de los OECT se encuentra explicado con más detalle en el Apéndice A, así como la tecnología empleada para ello. Cabe destacar, que el uso de OECT basados enteramente en PEDOT:PSS (con pasta de plata en los electrodos para una mejor caracterización) abarata su coste de fabricación y proporciona una mayor flexibilidad, entre otras características, que los OECT con un electrodo de puerta metálico [Gualandi et al., 2015].

3.2.2. Caracterización de los OECT

Para la caracterización de los OECTs y sus respectivas arquitecturas se ha empleado el equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200, con una mesa de puntas Probe Station de la empresa Everbeing conectada a él (Fig. 3.7a). Para la caracterización eléctrica de los OECTs se ha empleado una solución tampón de 150 μ l de 0.1M PBS y se ha medido la característica de salida, la de transferencia y la modulación en corriente.



(a) *Equipo de caracterización.*



(b) *Conjunto equipo de caracterización y ordenador.*

Figura 3.7: *Proceso de caracterización de los OECTs.*

Para poder estudiar la respuesta de este OECT respecto a las diferentes concentraciones de AA se ha caracterizado, mediante el equipo Keithley, la respuesta I_{DS} frente a los distintos valores de V_{DS} para cada valor de V_G y para todas las disoluciones de AA mencionadas en el apartado 3.1.

Las medidas de las concentraciones se han realizado desde las de valores inferiores hasta las superiores. Una vez realizada la medida (primero en el equipo Keithley y después en el dispositivo portátil) se seca el OECT y se introduce en el mismo la siguiente disolución.

Estos valores servirán para contrastar la respuesta, es decir, las mediciones de corriente del equipo portátil frente a las de un equipo fiable y preciso como es el Keithley 4200.

Un ejemplo de los resultados que se obtienen con el equipo de caracterización se puede ver en la figura 3.8. Además de generar un fichero .xls con los datos, el equipo

muestra mediante una gráfica las mediciones obtenidas.

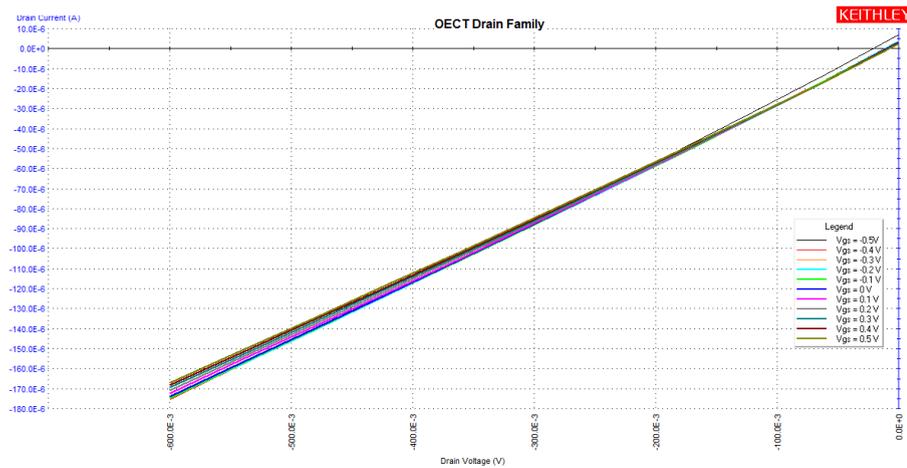


Figura 3.8: Caracterización de una disolución de AA $2 \cdot 10^{-4}M$ con el equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200.

Profundizaremos en estos resultados y su comparación con los obtenidos por parte del equipo diseñado en el Capítulo 4.

3.3. Equipo de medida

El equipo portátil de medida de AA está formado por los distintos elementos:

- Carcasa de ABS con frontal inclinado de dimensiones 138x190x47.5 mm.
- Conector de borde 36 contactos, 2 filas (49.78x15.49x9.35 mm).
- PowerBank 3600 mAh USB (26x97x23 mm).
- Placa de circuito impreso para el acondicionamiento de la señal (80.9x50.6 mm).
- Arduino Due con microcontrolador 32-bits SAM3X8E de Atmel + cable de conexión tipo Universal Serial Bus (USB) (101.52x53.3 mm).
- Display Liquid Crystal Display (LCD) 16x2 HD44780 compatible con Arduino Due. (80x36x9 mm).
- Jumpers 20cm Macho/Macho.

El equipo tiene unas dimensiones de 138x190x47.5 mm coincidiendo con la de la carcasa y un peso aproximado de 845 gramos.

3.3.1. Estudio de componentes y sus alternativas

Previamente a seleccionar los componentes descritos se tuvieron en cuenta otras opciones o alternativas para el equipo.

Alimentación

Teniendo en cuenta que se busca un equipo que se caracterice por ser portátil, se plantean dos alternativas principales para la alimentación del equipo.

Una es utilizar un *PowerBank* (Fig. 3.9a), que se puede conectar mediante un cable USB al Arduino Due proporcionando 5V, la alimentación que requiere la placa mediante conexión USB. Asimismo, puede ser recargada fácilmente mediante USB cuando sea necesario y se puede elegir la capacidad de esta de acuerdo a la autonomía que se busque.

La segunda alternativa es el uso de un portapilas con un conector determinado para la clavija *Jack* del Arduino Due (Fig. 3.9b). Dentro de esta opción también existen varias posibilidades aunque hay que tener en cuenta que el voltaje mínimo de dicha clavija es de 6V y el máximo de 12V, pudiendo dar problemas si se llega a estos extremos.

Por tanto, si queremos suministrar un voltaje medio de 9V podemos utilizar una pila de dicho valor, a pesar de que lo que ocurre es que su baja capacidad (500-600mAh) hace que se agote muy rápido. Como alternativa se pueden asociar en serie 6 pilas de 1,5V. Cada una que aportará mayor capacidad y los portapilas de este tipo también son fáciles de encontrar en el mercado.

No obstante, la necesidad de tener que recambiar las pilas continuamente incrementa el gasto económico además de dificultar el diseño del equipo.



(a) *Powerbank 3600 mAh.*



(b) *Portapilas.*

Figura 3.9: *Alternativas de alimentación.*

Por todo ello, a pesar de que inicialmente la alternativa de la PowerBank parece la más costosa acaba resultando la más cómoda y económica de las dos al evitar tener que recargar las distintas pilas. La empleada en este trabajo es una batería recargable mediante cable micro USB de 3600mAh, que proporcionará los 5V necesarios para

alimentar al Arduino a través de un cable de tipo USB.

Carcasa y disposición de los elementos

En cuanto a la carcasa, distintas alternativas fueron estudiadas antes de seleccionar la de frontal inclinado.

En primer lugar, una caja de tipo rectangular. Esta opción es factible por la facilidad de la disposición de los distintos elementos dentro de ella, habiendo además un amplio rango de dimensiones de entre las que elegir. Las opciones más económicas para este tipo eran las de material ABS, el cuál hay que tenerlo en cuenta a la hora de mecanizar la carcasa ya que resulta más sencillo y económico mecanizar las cajas fabricadas con este material que sus alternativas de aluminio.



Figura 3.10: Algunos ejemplos de las alternativas de tipología rectangular estudiadas.

Como segunda opción están las carcasas de frontal inclinado. Mediante esta opción, el equipo es visualmente más atractivo al facilitar la lectura del display LCD por lo que supone una mejor alternativa que la anterior. Además, también se pueden encontrar diferentes dimensiones.

Por otra parte el material más económico también es ABS, por lo que las dos alternativas presentan igualdad de condiciones en cuanto a la mecanización. Sin embargo, las carcasas de frontal inclinado resultan un poco más elevadas de precio. A pesar de ello y gracias a su atractivo visual se ha empleado este tipo para el trabajo.



Figura 3.11: Algunos ejemplos de las alternativas de frontal inclinado estudiadas.

Respecto a la disposición de elementos, y por dónde perforar la carcasa para poder introducir el OECT o recargar la batería se ha pensado en las dos principales alternativas: una para una carcasa con dimensiones más cuadradas y otra para la carcasa de frontal inclinado. Se han tenido en cuenta las dimensiones de ambas carcasas así como las de los distintos elementos. En el Apéndice F se puede ver un esquema de ambas alternativas.

Finalmente, y como ya se ha comentado, buscando una mejor visualización del dispositivo LCD se ha optado por utilizar la siguiente carcasa de frontal inclinado de material ABS de dimensiones 138x190x47.5 mm:



Figura 3.12: *Carcasa negra de ABS con frontal inclinado de dimensiones 138x190x47.5 mm.*

La caja consta de 2 piezas y como se puede ver tiene una superficie inclinada y rebajada.

Conector de borde

Para la conexión del OECT la opción más cómoda es utilizar un conector de borde. Aunque sólo necesitamos conectar 3 pines (drenador, surtidor y puerta), la opción que coincide en dimensiones es la de utilizar un conector de 36 pines (Fig. 3.13). Por sus dimensiones, este conector nos permitirá introducir sin problemas el OECT. Se utilizarán los contactos que de acuerdo a su geometría permitan colocarlo centrado en el conector y tener un contacto para drenador, surtidor y puerta.

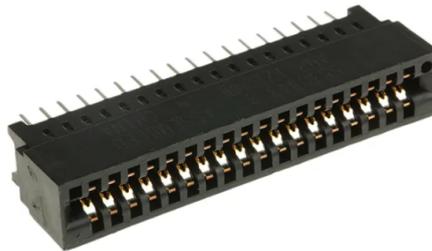


Figura 3.13: *Conector de borde para el OECT.*

Este conector de 36 contactos en 2 filas y con paso de 2.54mm tiene una anchura de 15.49mm, longitud de 49.78mm y una profundidad de 9.35mm. Los contactos están hechos de bronce fosforado y revestidos con oro sobre níquel.

Microcontrolador

Actualmente podríamos decir que entre los microprocesadores o microcontroladores más conocidos para aplicaciones de electrónica destacan: Arduino, que se basa en un microcontrolador y Raspberry Pi, que se basa en un microprocesador.

La Raspberry Pi (Fig. 3.14a) está pensada para utilizarse como microordenador funcional, por ello tiene más potencia de cálculo que un microprocesador de una placa Arduino. En cambio, no tiene tanta versatilidad ni facilidad para conectar

hardware como Arduino. Además, necesita su propio sistema operativo por lo que el inicio es más lento a diferencia de con una placa Arduino que ejecuta el programa de manera inmediata.

Otro aspecto, es que las placas Arduino que suelen utilizar la líneas Atmel AVR o ARM Cortex-M como microcontroladores poseen todo lo necesario para conectar periféricos y pueden ser programadas en cualquier sistema operativo. Por lo que para proyectos simples de electrónica es mucho más cómodo, eficaz y rápido el uso de Arduino (por ejemplo no se necesita una búsqueda de librerías específicas para controlar los puertos).

El Arduino Due (Fig. 3.14b), con su microcontrolador de 32 bits (a diferencia de los 64 bits de la Raspberry Pi) CortexM3 ARM, incrementa el poder de procesamiento respecto a otros tipos de microprocesadores Arduino, siendo el más poderoso de esta familia y con recursos de entrada y salida similares a los de un Arduino Mega. Tiene 54 pines digitales de entrada y salida, de los cuales 12 pueden utilizarse como salida Pulse-Width Modulation (PWM). También dispone de 12 pines de entrada analógica y 2 de salida (Digital-to-Analog Conversion (DAC)).

En cuanto a la Raspberry Pi, posee únicamente 40 pines y requiere de módulo externo para poder realizar conversiones analógico digital y viceversa lo que otorga al Arduino un punto a favor en cuanto a su uso en el marco de este trabajo.



(a) *Raspberry Pi.*



(b) *Arduino Due.*

Figura 3.14: *Imágenes de los microcontroladores Raspberry Pi y Arduino Due.*

Por último, hay que tener en cuenta que el voltaje de operación de este microcontrolador es de 3.3V y no de 5V como lo son la mayoría.

Dentro de la amplia gama de placas y controladores que ofrece Arduino, entre las alternativas viables para este proyecto están Arduino Mega (Fig. 3.15a) y Arduino Zero (Fig. 3.15b).

Mientras que Arduino Zero también tiene un voltaje de 3.3V el Mega trabaja con 5V. Los dos junto con el Due tienen características similares en cuando a los pines, especialmente Arduino Due y Mega. A pesar de ello, la velocidad de reloj del Due es bastante mayor, en concreto 84 MHz, dotándolo de una mayor capacidad de procesamiento que los otros como ya se ha comentado. Además, el Arduino Due posee 2 convertidores DAC haciéndolo ideal para esta aplicación.



(a) *Arduino Mega.*

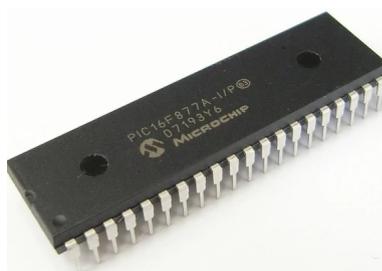


(b) *Arduino Zero.*

Figura 3.15: *Imágenes de los microcontroladores Arduino Mega y Arduino Zero.*

Otros microcontroladores bastante utilizados en la actualidad son el microcontrolador 8051 o 8408 de Intel (Fig. 3.16b) o la familia de controladores de Microchip PIC (Fig. 3.16a), que deben su popularidad a su amplia gama de opciones y posibilidad de combinación y en el caso de los microcontroladores PIC, por su bajo coste.

Por otra parte, el microcontrolador 8051 de Intel funciona con eficientes instrucciones de un byte. Son de los más empleados en la industria por la amplia información que se dispone sobre ellos o en el caso del 8051 de Intel, porque también es de bajo coste. Por todo ello, se utiliza en electrónica que se consume a grandes escalas y volúmenes como por ejemplo juguetería o televisiones. Sin embargo, a la hora de programar o teniendo en cuenta el conexionado con el hardware, los microcontroladores Atmel resultan más sencillos gracias al software y las placas Arduino. Por todo ello, son más empleados en el ámbito educativo estos últimos.



(a) *Microcontrolador PIC.*



(b) *Microcontrolador Intel.*

Figura 3.16: *Imágenes de los microcontroladores PIC e Intel.*

En cuanto a la opción más económica, centrándonos en el microcontrolador en sí, sería utilizar un PIC o uno de la gama Intel. No obstante, para la realización del proyecto lo más conveniente es utilizar una placa Arduino ya que sólo necesita el conexionado de los elementos y la programación.

Dentro de la gama Arduino, todas sus variantes tienen un precio similar y bastante inferior a la Raspberry Pi, y de las tres opciones de Arduino estudiadas la Due ofrece mejores prestaciones al mismo precio que las alternativas Mega o Zero.

En resumen, se ha considerado el Arduino Due con el microcontrolador 32-bits SAM3X8E de Atmel la opción más adecuada y económica al mismo tiempo.

Sus principales características más detalladas son las siguientes:

■ Dimensiones

El dispositivo tiene unas dimensiones de 101.52mm de longitud y 53.3 de anchura, y un peso de 36g.

■ Alimentación

Como ya se ha comentado anteriormente (Sección 3.3.1), Arduino Due se puede alimentar mediante conexión USB o utilizando una fuente de alimentación externa. Para el caso de la fuente de alimentación externa, se recomienda un voltaje de entre 7 y 12V aunque los límites son de 6 a 16V. Los pines de alimentación son los siguientes:

- Vin: tensión de entrada al Arduino Due utilizando una fuente de alimentación externa. Podemos proporcionar la tensión mediante este pin o acceder con este pin a la tensión suministrada mediante la toma de alimentación.
- 5V: pin que suministra una salida del regulador de la placa de 5V. Utilizar tanto ese como el pin de 3V3 como una entrada de alimentación podría dañar la placa ya que no pasa por el regulador.
- 3V3: pin que suministra una salida del regulador de la placa de 3.3V. Suministra energía al microcontrolador SAM3X y su máximo consumo de corriente es de 800mA.
- GND: conectores de tierra.
- IOREF: aporta la referencia de tensión mediante la cual funciona el microcontrolador. Correctamente configurado, un escudo puede leer la tensión de este pin y elegir la fuente de alimentación adecuada o habilitar en las salidas traductores de tensión para trabajar con 5V o 3.3V.

■ Entradas y Salidas

- E/S digitales (0 a 53): disponemos de 54 pines digitales que pueden ser utilizados como entrada o salida utilizando las funciones "*pinMode()*", "*digitalRead()*" y "*digitalWrite()*".

Dichos pines funcionan con 3.3V pudiendo proporcionar entre 3 y 15mA o recibir entre 6 y 9mA. Por otro lado, incorporan una resistencia pull-up de 100k Ω que está desactivada por defecto.

- 0 (RX) y 1 (TX): son utilizados para recibir (RX) y transmitir (TX) datos en serie TTL (3.3V). Estos pines están conectados a los del chip serie ATmega16U2 de USB a TTL.
- PWM (del 2 al 13): estos pines proporcionan salida PWM de 8 bits utilizando la función "*analogWrite()*". Dicha resolución puede ser modificada mediante la función "*analogWriteResolution()*".

- Entradas analógicas (A0 a A11): las 12 entradas analógicas de la placa Arduino Due son capaces de proporcionar 12 bits de resolución aunque por defecto se fija en 10 para una mejor compatibilidad con el resto de placas Arduino.
Esta resolución del Analog-to-Digital Conversion (ADC) se puede cambiar con la función "*analogReadResolution()*". Estos pines miden desde masa hasta 3.3V y la función "*analogReference()*" se ignora.
- DAC1 y DAC2: pines que proporcionan verdaderas salidas analógicas de 12 bits de resolución utilizando la función "*analogWrite()*".
- AREF: tensión de referencia para entradas analógicas utilizado con "*analogReference()*".
- SPI (Conector SPI): pines que admiten la comunicación Serial Peripheral Interface (SPI) que forman el conector de 6 pines central compatible físicamente con Arduino Uno, Leonardo y Mega2560. Este conector sólo permite su utilización para la comunicación con otros dispositivos SPI.
- CAN (CANRX y CANTX): pines que soportan el protocolo de comunicación Controller Area Network (CAN) aún no soportadas por las API Arduino.
- LED (13): este LightEmitting Diode (LED) conectado al pin digital 13 se ilumina con un valor alto y se apaga con uno bajo. Se puede regular ya que también es una salida PWM.
- TWI 1 (20 (SDA) y 21 (SCL)), TWI 2 (SDA1 y SCL1): Soporte de comunicación Two Wire Interface (TWI). SDA y SCL tienen resistencias de pull-up internas pero SDA1 y SCL1 no.
- Reset: con un valor bajo se reinicia el microcontrolador.

■ Memoria

El microcontrolador SAM3X8E de Arduino Due dispone de una memoria flash de 512 KB para almacenar código cuyo bootloader o cargador de arranque se almacena en una memoria Read Only Memory (ROM) especial para ello.

La memoria Static Random Access Memory (SRAM) de la que dispone es de 96 KB en una segunda caja contigua de 64 KB y 32 KB. Toda esta memoria Random Access Memory (RAM) y ROM se puede acceder de forma directa como un espacio de direccionamiento plano.

■ Comunicación

El Arduino Due es capaz de establecer comunicación con un ordenador, otros microcontroladores y Arduinos, así como con diferentes dispositivos gracias a sus instalaciones.

El microcontrolador de Arduino Due nos proporciona una instalación Universal Asynchronous Receiver-Transmitter (UART) hardware y tres Universal Synchronous/Asynchronous Receiver-Transmitter (USART), también hardware de comunicación serie para TTL (3.3V). Por otro lado, gracias a la conexión del puerto de programación con un ATmega16U2 (al cual también está conectado

la UART hardware) la placa proporciona un puerto COM virtual de software en un ordenador conectado al dispositivo.

Gracias al software [ARDUINO, 2020], un monitor serie permite a los datos de texto simple ser enviados hacia y desde la placa. Para la programación de la placa la comunicación serie a USB es proporcionada por los pines Recepción (RX) y Transmisión (TX) (0 y 1 respectivamente) que conforman el puerto serie 0.

En el caso de Arduino Due, cuenta con puertos series adicionales: puerto serie 1 (Pin 19 (RX) y 18 (TX)), puerto serie 2 (Pin 17 (RX) y 16 (TX)) y el puerto serie 3 (Pin 15 (RX) y 14 (TX)). Asimismo, el puerto USB nativo está conectado al SAM3X8E, permitiendo la comunicación serie a través de USB con el monitor serie u otras aplicaciones del equipo. Los LEDs RX y TX de la placa parpadearán cuando se produzca la transmisión de datos a través de la conexión ATmega16U2 y USB al ordenador.

Por último, el puerto USB puede funcionar como *host* para los periféricos conectados. Cabe destacar que el SAM3X8E también es compatible con la comunicación TWI o Inter-Integrated Circuit (I2C) y SPI.

Display LCD

Uno de los Liquid Crystal Display (LCD) más económicos y más utilizados en Arduino son los del modelo con controlador HD44780, de los que además podemos elegir entre las configuraciones: 16x2, con capacidad para mostrar 2 líneas de texto de hasta 16 caracteres o de 20x4, con 4 líneas de hasta 20 caracteres. Estas dos configuraciones se pueden ver en la imagen 3.17:

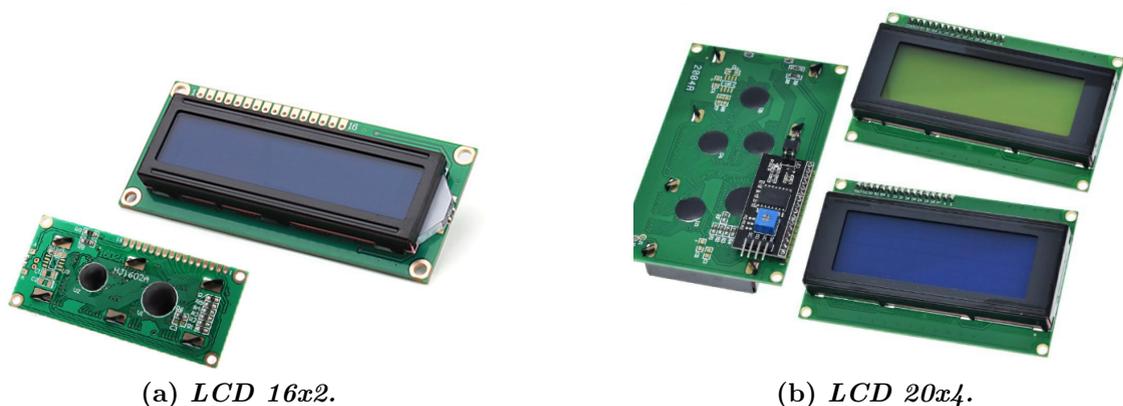


Figura 3.17: Imágenes de los displays LCD 16x2 y 20x4.

En Arduino, las comunicaciones en serie con los periféricos, como lo es un dispositivo LCD, se pueden hacer de distintas maneras: mediante el puerto UART, I2C o el SPI. Según el modelo de Arduino estos puertos varían de localización. El puerto UART es el que permite la comunicación de Arduino con el ordenador a través del puerto USB. En el caso de Arduino Due ya hemos visto que tiene 3 puertos extra.

Por otra parte, la comunicación I2C, permite conectar dispositivos de baja velocidad mediante tan sólo dos cables, reduciendo considerablemente el cableado respecto a la comunicación SPI pero también a menor velocidad que esta. Uno de los aspectos a favor de esta comunicación es que permite tener varios dispositivos conectados a la vez, ya que funciona con configuraciones de maestro y esclavo.

Todos los dispositivos conectados compartirán el mismo bus por lo que Arduino antes de transmitir los datos tendrá que seleccionar a qué dispositivo hacerlo. Para los LCD de 16x2 o 20x4 es necesario un módulo externo si se quiere que se comuniquen mediante el protocolo I2C. Dicho módulo se puede ver en la imagen 3.17b.

En el caso de Arduino Due, a parte de tener la línea de datos SDA1 y SCL1 junto al pin "ARef", tiene los pines extra de comunicación localizados en los pines 20 (SDA) y 21 (SCL).

También, para comunicarse con los periféricos se puede utilizar el protocolo SPI, comunicación en serie de nuevo. A diferencia del I2C, para utilizar los LCD se necesitaría un cableado mayor, e incorporar un pequeño circuito electrónico que suele constar de un potenciómetro y varias resistencias para controlar el contraste.

En cambio, no sería necesario un módulo adicional para ello. Como ventaja es mucho más rápido que el protocolo I2C pero solo permite tener un maestro controlando como mucho 4 dispositivos esclavos. Para Arduino Due y la comunicación maestro esclavo y esclavo maestro se utilizan los pines "SPI-4" y "SPI-1" respectivamente, y para el reloj "SPI-3".

Como alternativa a este tipo de pantallas podemos encontrar las llamadas TFT LCD, en multitud de tamaños, resoluciones y con función *touch screen* o no. TFT responde a Thin film Transistor y permiten mucho más juego que las pantallas clásicas.

No obstante, suelen dar más problemas a la hora de la programación. Otras de las características comunes de las TFT es que llevan un soporte para tarjetas micro SD y se pueden incluir imágenes para mostrarlas por pantalla. La mayoría de estas se comunican mediante el protocolo SPI aunque hay algunos modelos preparados para comunicarse mediante I2C. En el resto de casos se necesita un módulo externo para la comunicación I2C. Entre las alternativas cada una dota de distintas características.

Este modelo de resolución 400x240 pixels tiene una Central Processing Unit (CPU) más rápida y solo requiere un puerto serie para comunicarse lo que evita cableado.



Figura 3.18: Modelo 1 de pantalla TFT LCD.

Este segundo modelo de 3.5 pulgadas y resolución de 480x320 píxeles tiene un controlador LCD ILI9486 además de soporte hardware para la tarjeta SD y un circuito flash para la comunicación SPI.



Figura 3.19: *Modelo 2 de pantalla TFT LCD.*

El tercer modelo es de 2.4 pulgadas y de resolución 240x320. Posee una interfaz digital de 8 bits y un controlador Spfd5408 y además es el modelo más económico de todos.



Figura 3.20: *Modelo 3 de pantalla TFT LCD.*

Por último, tenemos este modelo de 2.8 pulgadas y 240x320 pixels que funciona con un controlador ILI9341. Además es compatible con fuentes de alimentación de 3.3V ya que lleva un estabilizador integrado.



Figura 3.21: *Modelo 4 de pantalla TFT LCD.*

Resumiendo, dado el principal objetivo en el que se centra este trabajo que es dar un dato de concentración de ácido ascórbico se empleará un display LCD 16x2. Es una de las elecciones más económicas y sencillas que dará menos complicaciones que un display TFT a la hora de su conexión y programación.

El Liquid Crystal Display elegido de 16x2 (compatible con el driver HD44780 Hitachi y que se puede ver en la figura 3.17a) tiene las siguientes características:

- Voltaje de funcionamiento de entre 4.7 y 5.3V.
- Consumo de corriente de 1mA sin luz de fondo.
- Módulo alfanumérico, es decir, muestra letras y números.
- Dos filas que pueden mostrar 16 caracteres cada una.
- Cada carácter se muestra en una caja de 5x8 pixels.
- Puede funcionar en modos de 4 u 8 bits.
- Puede mostrar caracteres personalizados que se hayan creado.
- Disponible con luz de fondo verde y azul.

El conexionado, si se pretende una comunicación SPI funciona acorde a los siguientes pines (Fig. 3.22):

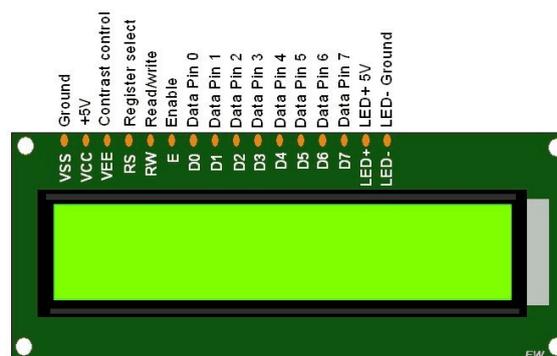


Figura 3.22: Mapa de conexiones del display LCD (compatible con el driver HD44780 Hitachi).

- (1) VSS: pin ground conectado al ground del sistema.
- (2) Vdd: proporciona el suministro de 5V al LCD.
- (3) VEE: decide el nivel de contraste del display. Conectado a ground se consigue el máximo contraste.
- (4) Register Select: conectado al microcontrolador para elegir entre el registro de comando o dato.

- (5) Read/Write: para elegir o leer datos. Conectado a ground se escribe, que es su uso más habitual.
- (6) Enable: conectado al microcontrolador. Su valor puede ser 0 o 1 para el reconocimiento de datos.
- (7-14) Pines de datos del 0 al 7: forman una línea de datos de 8 bits. Si funcionan en el modo 4 bits los pines del 4 al 7 estarán libres.
- (15) LED +: terminal positivo de la luz de fondo (5V).
- (16) LED -: terminal negativo de la luz de fondo (Ground).

En el caso de utilizar un módulo adicional I2C la reducción de cableado es bastante importante y tan solo son necesarias 4 conexiones. Además el control de contraste se hace con el potenciómetro que ya viene incorporado en el módulo.



Figura 3.23: *Display LCD con módulo I2C incorporado.*

Su conexionado funciona de la siguiente manera:

- (1) GND: pin ground conectado al ground del sistema.
- (2) VCC: proporciona el suministro de 5V al LCD.
- (3) SDA: pin para la comunicación I2C con el dispositivo Arduino.
- (4) SCL: pin para la comunicación I2C con el dispositivo Arduino.

3.3.2. Diseño y conexión del PCB de acondicionamiento de la señal

Para poder proporcionar al OECT con sus voltajes de surtidor y puerta y recibir la corriente de I_{DS} se va a emplear el microcontrolador Arduino Due. Para asegurar que

estos valores se suministren y se lean correctamente por parte del microcontrolador se ha diseñado un circuito electrónico para el acondicionamiento de la señal (Fig. 3.24).

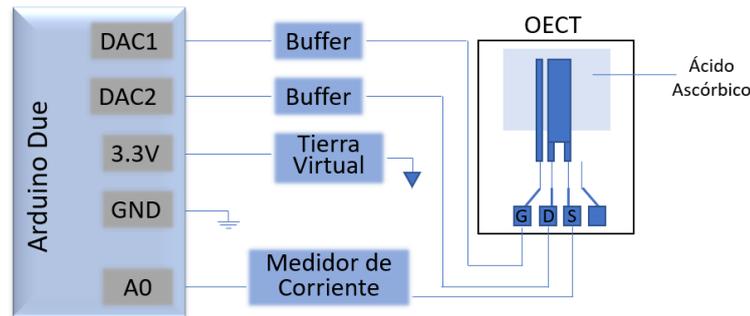


Figura 3.24: Esquema de la electrónica para el funcionamiento y acondicionamiento de la señal.

En este esquema, se puede ver que las salidas de los convertidores DAC del arduino se emplearán para proveer al electrodo de puerta y surtidor de sus voltajes V_G mediante DAC1 y V_D mediante DAC2, a través de un *buffer* o seguidor de tensión. Estos valores variarán entre un rango de -0.5 y $+0.5V$ en el caso de V_G y entre 0 y $-1V$ en el caso de V_D .

El propósito de la Tierra Virtual (TV) que se puede ver en la imagen conectada a los $3.3V$ es adaptar los rangos de voltaje a los que puede proporcionar y aceptar Arduino Due.

Como se puede ver en el Apéndice B la TV tiene un valor de $1.65V$. El rango de salidas de DAC1 y DAC2 en Arduino Due van desde 0.55 a $2.75V$. Teniendo en cuenta esta TV, los valores de V_G que van de -0.5 a $0.5V$ ahora pasarán a un rango de entre 1.15 y $2.15V$ siendo posible obtener estos valores de salida por los DAC del Arduino Due y que, teniendo de referencia $1.65V$ y no 0 la diferencia de potencial entre estos puntos permitirá obtener el rango deseado de entre -0.5 a $0.5V$.

Lo mismo ocurrirá con el rango de V_{DS} que de entre -1 a $0V$ pasa a ser de entre 0.65 a $1.65V$ siendo estos valores que puede proporcionar Arduino Due. En el caso de los DAC este valor de $1.65V$ se tendrá en cuenta a la hora de programar en el software [ARDUINO, 2020].

Respecto al bloque medidor de corriente, que se encuentra conectado al surtidor también hace uso de esta llamada TV. Este bloque, consiste en un convertidor de corriente a voltaje en el que una resistencia de $10k\Omega$ permite convertir la corriente de valores de microamperios a milivoltios y a su vez, gracias a la TV conectada al terminal no inversor de este convertidor, conseguir hacer que dicho valor alcance una magnitud de voltios, facilitando su lectura por el pin "A0" de Arduino Due, capaz de leer valores analógicos.

De esta forma, con un simple divisor de tensión conectado al suministro de $3.3V$ de la placa se ha obtenido este valor de TV que permite adaptar los rangos de voltaje a los límites del microcontrolador.

Para el acondicionamiento de estas señales se han utilizado amplificadores operacionales MCP621 de la marca Microchip. Estos tienen un rango de tensión de alimentación de 2.4 a 6.0V, por lo que pueden ser alimentados por los 3.3V del Arduino Due.

El esquema del circuito electrónico se puede ver en la figura 3.25 así como el resultado de la placa Printed Circuit Board (PCB) (Fig. 3.26) que han sido diseñados utilizando el software [Proteus, 2019]. En el Apéndice B se explica con más detalle cada elemento de este circuito electrónico.

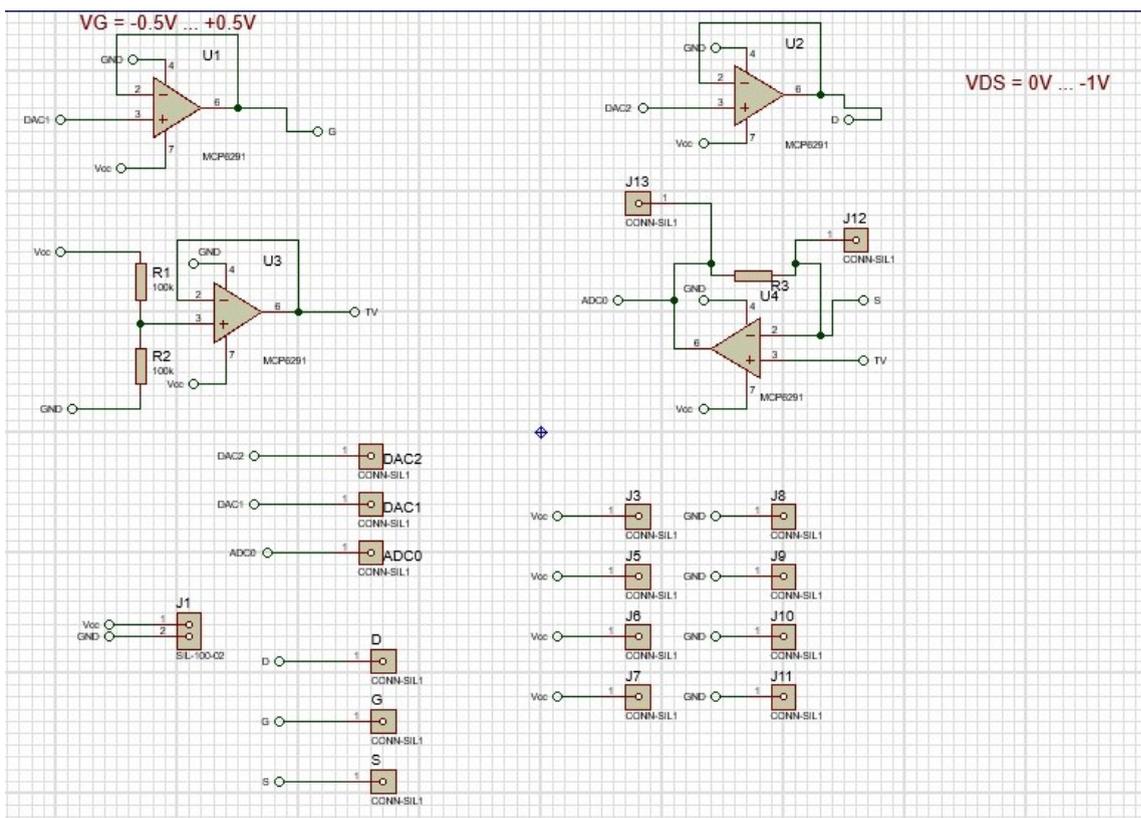


Figura 3.25: Esquema del circuito electrónico realizado con [Proteus, 2019].

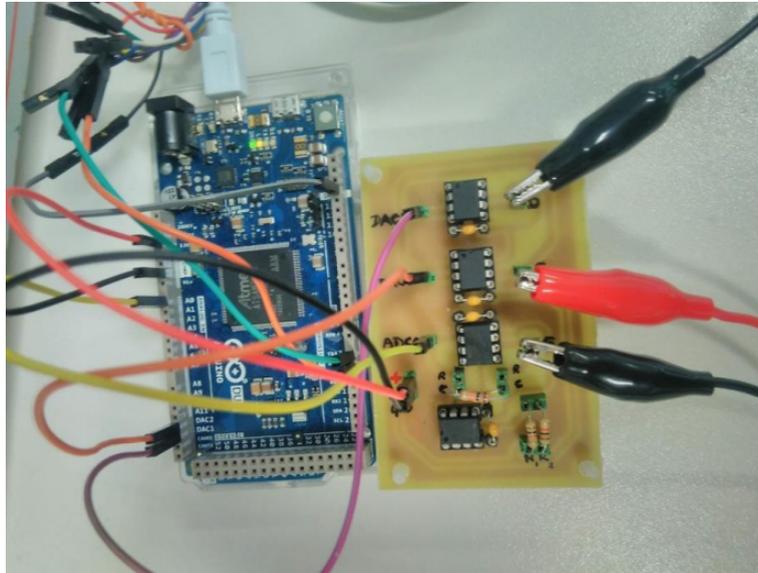


Figura 3.26: PCB y su conexión con Arduino Due.

3.3.3. Conexión del dispositivo LCD a Arduino Due

En el apartado 3.3.1 se ha explicado el propósito de cada pin del display LCD HD44780 para sus distintas comunicaciones. Con el objetivo de reducir el cableado del proyecto y evitar un cúmulo de cables dentro del equipo portátil, se ha optado por utilizar un dispositivo LCD basado en el controlador HD44780 con un módulo I2C (que puede estar ya integrado en el display LCD o como un componente individual). De esta manera el conexionado se realizaría de la siguiente forma (Fig. 3.27):

- GND: pin Ground Arduino Due.
- VCC: pin 5V Arduino Due.
- SDA: pin 20 (SDA) Arduino Due.
- SCL: pin 21 (SCL) Arduino Due.

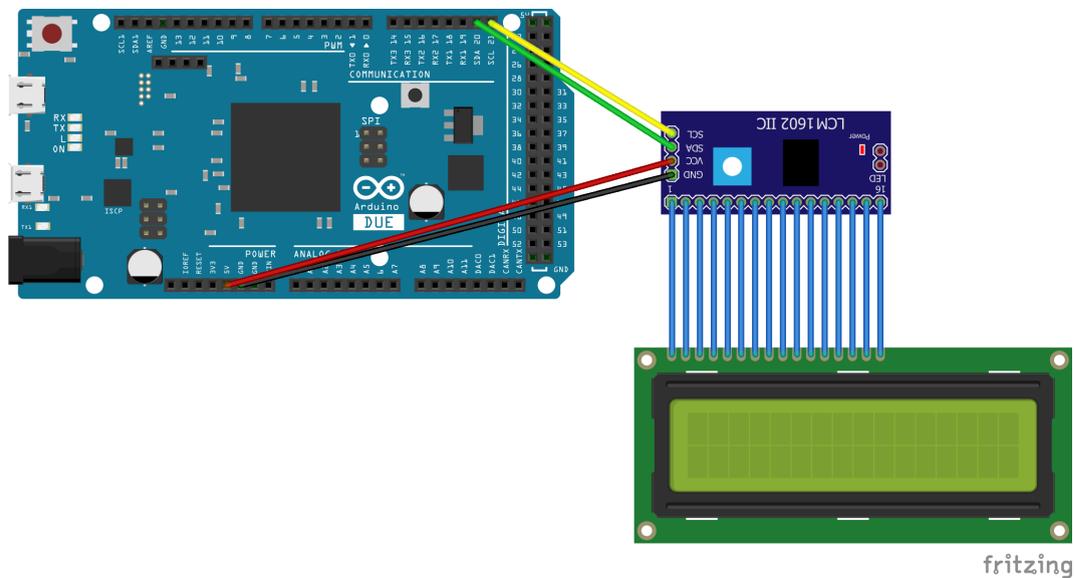


Figura 3.27: Conexión del display LCD con módulo I2C a Arduino Due.

3.3.4. Adquisición y visualización de datos

Primeramente, se necesitaba adquirir datos sobre cómo se comportaba el circuito de acondicionamiento de señal junto a Arduino Due y el nivel de exactitud que se obtenía en las mediciones de AA con respecto a un equipo fiable como es el Keithley 4200. Por ello, se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos utilizando la plataforma de software abierta [ARDUINO, 2020], siendo el algoritmo implementado propiedad del GED-PS.

Para la visualización de dichos datos se ha implementado otro algoritmo en el software [MATLAB, 2018]. Los algoritmos para la adquisición y para la visualización han sido programados en los lenguajes C ([ARDUINO, 2020]) y C++ ([MATLAB, 2018]) respectivamente.

El programa implementado en [MATLAB, 2018] consta de una interfaz gráfica para la introducción de ciertos parámetros y la visualización de los datos (Fig. 3.28). Por otro lado, el programa de [ARDUINO, 2020] se encargará del funcionamiento de los DAC y de las lecturas analógicas de la corriente.

Cabe destacar que a pesar de que en Arduino Due se le llama a los pines correspondientes a los DAC como "*DAC1*" y "*DAC2*" (nombre que se ha empleado en este trabajo), a la hora de la programación, el microprocesador SAM3X de Arduino Due los reconoce como DAC0 y DAC1. Por ello, tanto en el código de [MATLAB, 2018] y [ARDUINO, 2020] aparecerán con dicho nombre.

Por último, la comunicación entre el ordenador con el software de [MATLAB, 2018] y Arduino Due se ha realizado a través del puerto serie 3 de este último, utilizando los pines 15 y 14 como RX y TX respectivamente.

La interfaz gráfica es la siguiente:

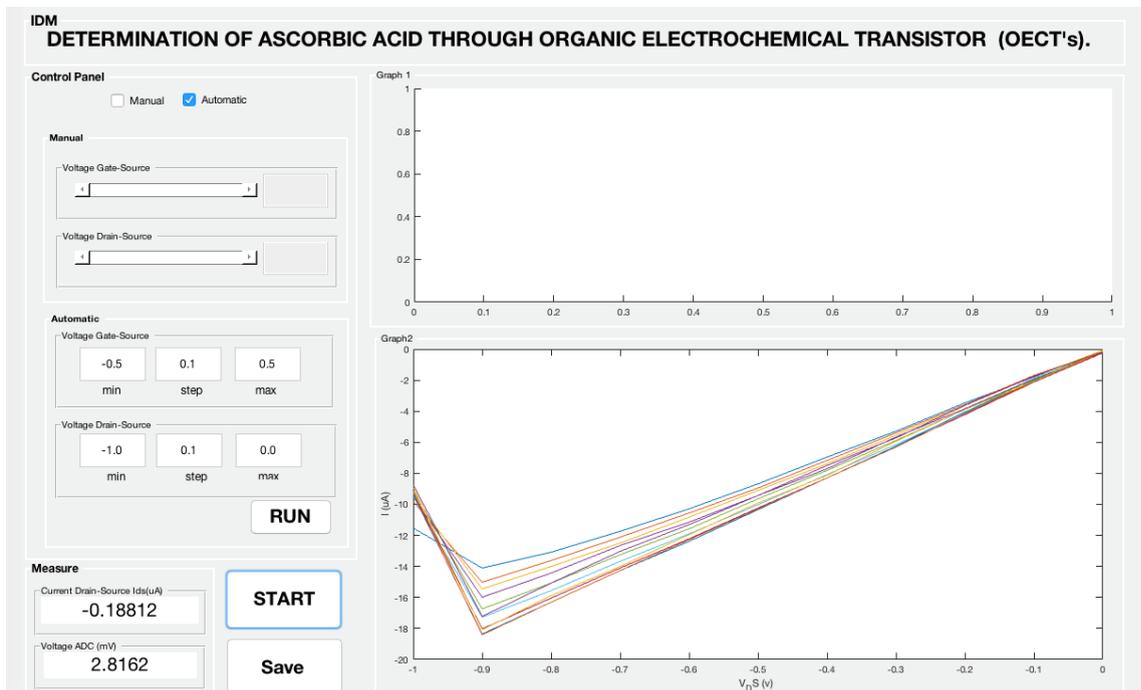


Figura 3.28: Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab.

La interfaz funciona de la siguiente manera.

En primer lugar, se puede elegir entre un modo manual o un modo automático. Las opciones de introducción de datos del modo que no se elija quedarán inhabilitadas. A su vez, cada modo tendrá una gráfica junto a su panel de control en la que se representarán los resultados. En el caso del modo manual, en el eje X se representará el número de muestra y en el Y la correspondiente corriente medida en μA . Para el modo automático, en el eje X se representarán los distintos valores de V_{DS} y en el eje Y su respectiva corriente medida, también en μA . Habrá una curva para cada valor de V_{GS} .

Si se selecciona el modo manual, se podrá introducir los valores de V_{GS} y V_{DS} deseados a través del cuadro de texto o usando los *sliders*, siempre en Voltios. En el caso del modo automático, como funciona de manera similar a un barrido, se introduciría el valor mínimo y máximo de V_{GS} y V_{DS} , y el step con el que irán aumentando dichos valores. Se recomienda un step de 0.1V y además los valores mínimos y máximos introducidos han de estar dentro del rango de entre -0.5 a 0.5V para V_{GS} y de entre -1 a 0V para V_{DS} .

Una vez introducidos los datos se presionaría el botón de "START". Si se ha seleccionado el modo automático, después de pulsar "START" se pulsaría "RUN" para comenzar. Es aquí cuando el programa comienza a funcionar y Arduino toma parte. Mientras tanto el botón de "START" pasará a mostrar la opción de "STOP" por si se desea pausar el proceso en algún momento (Fig. 3.29).

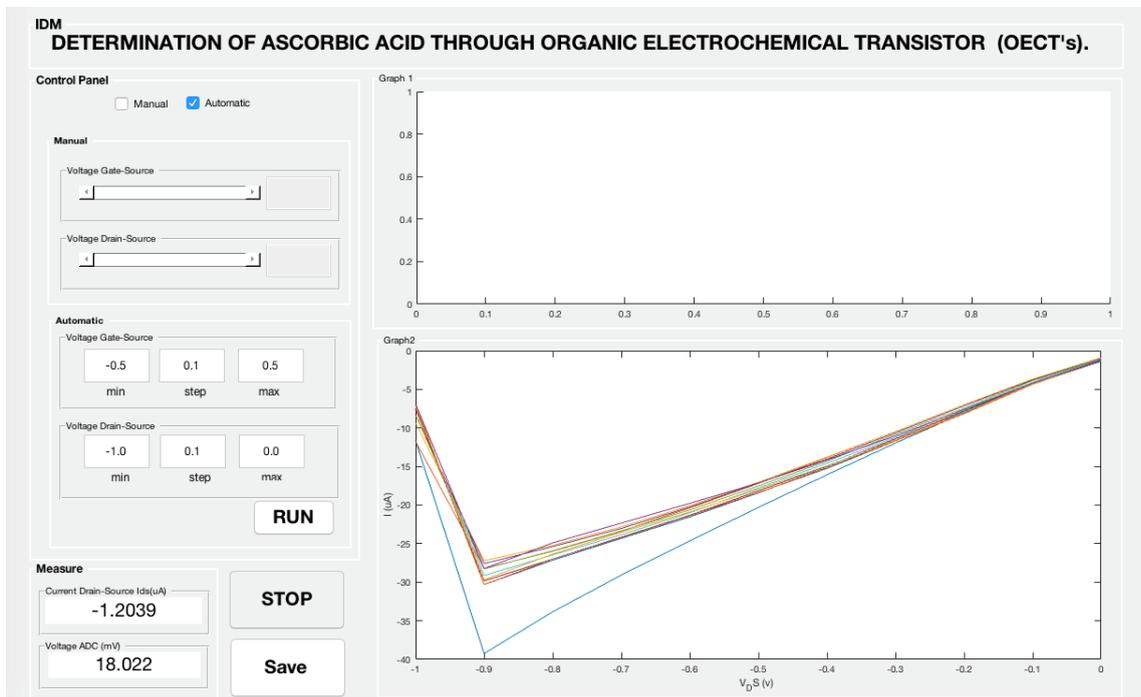


Figura 3.29: Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab (Imagen 2).

Una vez finalizadas las correspondientes mediciones aparecerán las distintas gráficas así como el voltaje medido en mV y la corriente en μA . Para el caso del modo automático, si se pulsa tras la finalización de las medidas el botón "SAVE" se generará un fichero de extensión .xls con los resultados (Fig. 3.30).

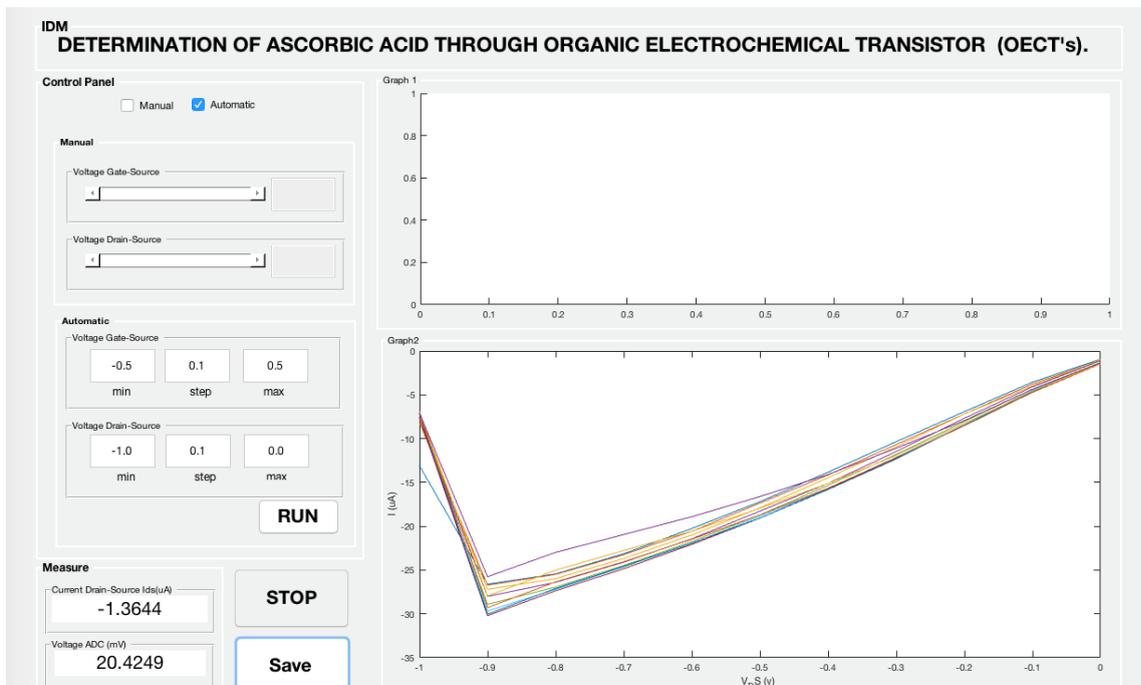


Figura 3.30: Interfaz gráfica de introducción y visualización de datos en Matlab (Imagen 3).

A continuación se explicará cómo se obtienen las mediciones. El código, tanto de [MATLAB, 2018] como de [ARDUINO, 2020] empleado para ello se encuentra en el Apéndice C. Ya sea en el modo manual, en el que se realiza una medición para un determinado valor de V_{GS} y V_{DS} o en el modo automático, que se realizan varias con distintos valores todas funcionan de la misma manera.

Una vez introducidos los datos en su panel de control correspondiente y haber pulsado "START" y también "RUN" en el caso del modo automático, a los valores establecidos se les suma la TV (1.65V) para que se encuentren dentro del rango aceptado por el microcontrolador. Además se les multiplica por 100 para obtener números enteros.

Después se envían a Arduino Due mediante el puerto serie con un dato numérico, 170 en este caso, para comprobar que la comunicación se ha realizado correctamente. Una vez en Arduino, gracias a que recibimos valores enteros, se puede emplear la función "map" para su conversión a digital. Para calcular a qué valores digitales corresponden los mínimos y máximos analógicos se ha utilizado la función de los convertidores DAC de Arduino Due (Expresión 3.1).

$$V_o = \frac{V_{CC}}{6} + V_{CC} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{D_{in}}{2^n - 1} \quad (3.1)$$

Como el voltaje de referencia en el Arduino Due es de 3.3V la expresión queda:

$$V_o = 0,55 + 2,2 \cdot \frac{D_{in}}{2^n - 1} \quad (3.2)$$

A lo largo del código de este trabajo se han utilizado los valores obtenidos con estas expresiones pero en el propio código aparecen comentados ciertos valores experimentales con los que se ha intentado mejorar las mediciones. Finalmente se ha continuado con los teóricos.

Ya obtenidos los valores digitales, son los que se envían por el DAC 1 y 2 del Arduino que corresponden a V_{GS} y V_{DS} respectivamente. Para medir la corriente I_{DS} se utiliza el pin analógico "A0" y se realizarán 10 medidas. Después, se calculará su media para obtener una medición más precisa. No obstante, debido al circuito de acondicionamiento que se ve en el apartado 3.3.2, lo que se medirá será voltaje.

Por último, se devolverá esta medida al programa de [MATLAB, 2018] a través de un algoritmo "Checksum". Mediante este, se realizan varias operaciones incluyendo los datos que se desean enviar además de enviar dichos datos. Posteriormente, en el programa [MATLAB, 2018] se comprueba que las operaciones realizadas con los datos enviados coinciden con el Checksum y por tanto se valida la comunicación serie.

Una vez recibidos los datos de la lectura en [MATLAB, 2018] se revierten los cálculos hechos a causa del algoritmo "Checksum" y se convierte el voltaje obtenido a un valor analógico de nuevo de acuerdo a la expresión 3.3. Para finalizar, se le resta el valor de la TV para obtener la medición real y en mV.

$$V_o(mV) = V_{FS} \cdot \frac{D_{in}}{2^n} = \frac{3300}{2^n} \cdot D_{in} = 0,8056640625 \cdot D_{in} \quad (3.3)$$

Para obtener el valor de la corriente en μA simplemente se deshacen los cálculos que se han hecho para la conversión de corriente a voltaje, es decir, se multiplica por -1 y se divide entre la resistencia de $10k\Omega$.

Una vez obtenidos estos valores, se mostrarán en los recuadros inferiores de la interfaz gráfica destinado a ello y se procederá a realizar las gráficas con dichas medidas (Fig. 3.31).

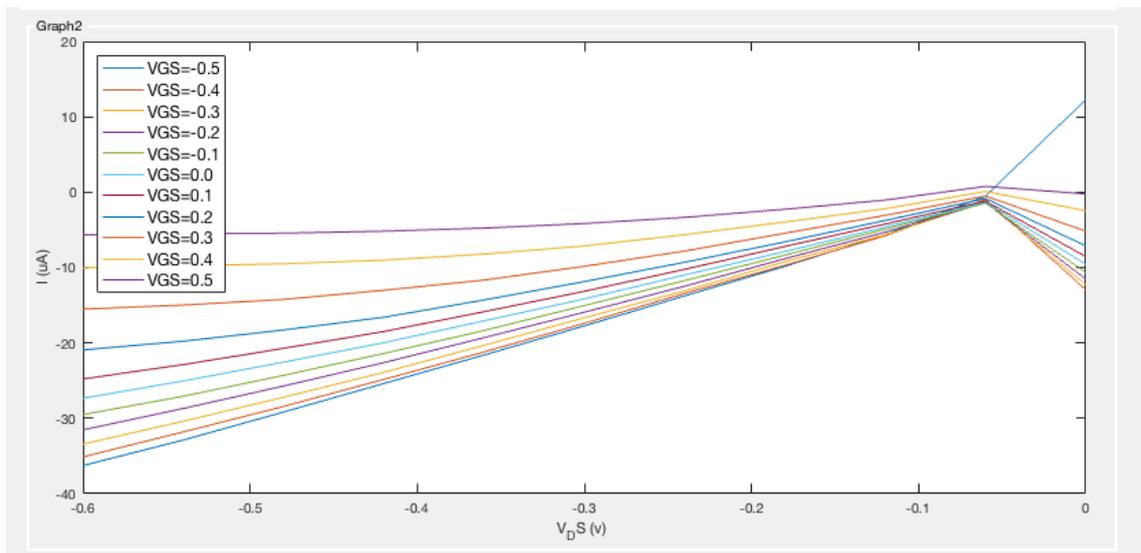


Figura 3.31: Ejemplo de visualización de resultados en la interfaz gráfica de Matlab.

Resultados de la adquisición de datos

Los datos obtenidos sobre las medidas de las distintas concentraciones de AA así como su representación gráfica se han trabajado en Excel (2004). Las tablas con los distintos datos y su respuesta en forma de gráfica se pueden ver en el Apéndice D.

Con estos datos, se ha podido observar que de todo el rango de V_{GS} las respuestas más dispares al resto se obtienen con un valor de $-0.5V$. Por otro lado, respecto al valor de V_{DS} , se puede ver que con los valores cercanos al 0 todas las respuestas son similares en cuanto a valor de corriente I_{DS} . Lo mismo ocurre incluyendo algunas inestabilidades cuando el valor de V_{DS} es cercano a $-1V$.

Para poder analizar como varía la corriente I_{DS} respecto a las distintas concentraciones de AA, se ha graficado la respuesta I_{DS} vs V_{GS} para cada concentración y tomando como V_{DS} $-0.6V$, ya que como se ha podido observar en el Apéndice D, supone uno de los valores en los que para cada valor diferente de V_G , la corriente I_{DS} está más estabilizada en las diferentes concentraciones.

$V_{GS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-1} M)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-2} M)$	$I_{DS}(\mu A)(3 \cdot 10^{-3} M)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-3} M)$	$I_{DS}(\mu A)(5 \cdot 10^{-4} M)$
-0.5	-37.00904	-43.9715	-47.6217	-53.2322	-56.7472
-0.4	-33.02086	-38.2258	-43.0927	-49.3116	-52.9618
-0.3	-30.99297	-35.9951	-40.9296	-47.3513	-51.2719
-0.2	-29.10028	-34.7784	-39.5101	-45.4586	-49.4468
-0.1	-26.8696	-33.2912	-38.0906	-44.446	-48.6356
0	-24.50373	-31.331	-36.5359	-43.4983	-48.1624
0.1	-23.55738	-30.2494	-35.2515	-42.214	-46.8781
0.2	-22.27305	-29.5735	-34.6432	-41.6732	-46.8105
0.3	-20.85353	-28.4243	-33.4264	-40.5241	-45.8642
0.4	-20.17756	-26.8696	-32.2097	-39.5101	-45.1882
0.5	-17.7441	-25.3825	-30.8578	-37.8878	-44.8502

Tabla 3.2: I_{DS} vs V_{GS} (1)

$V_{GS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(2 \cdot 10^{-4} M)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-4} M)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-5} M)$	$I_{DS}(\mu A)(10^{-6} M)$	$I_{DS}(\mu A)(PBS)$
-0.5	-56.95	-56.4768	-56.2064	-50.6635	-54.7193
-0.4	-53.3673	-53.2998	-52.9618	-47.2837	-51.1367
-0.3	-51.3395	-51.8802	-51.2043	-45.6614	-49.6496
-0.2	-50.0551	-50.7311	-50.2579	-44.377	-48.5004
-0.1	-49.6496	-49.582	-49.3116	-43.4307	-47.5541
0	-48.23	-49.244	-48.9736	-42.6871	-46.8105
0.1	-48.5004	-48.3652	-48.0948	-42.0112	-45.9994
0.2	-47.4865	-48.0948	-47.7569	-41.876	-45.8642
0.3	-47.5541	-47.5541	-47.2837	-41.4704	-45.5938
0.4	-47.0133	-47.3513	-46.4725	-40.862	-44.9854
0.5	-46.2021	-47.0133	-46.2021	-40.4565	-44.5798

Tabla 3.3: I_{DS} vs V_{GS} (2)

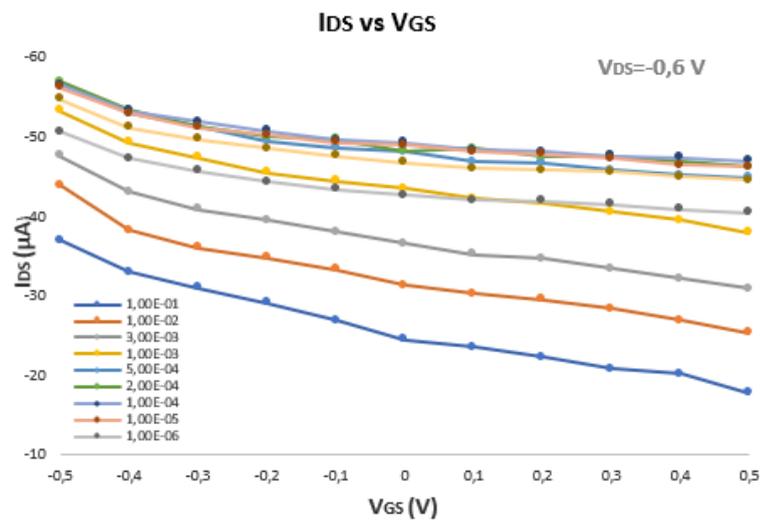


Figura 3.32: I_{DS} vs V_{GS} con $V_{DS} = -0.6 V$.

Con esta gráfica se puede observar mejor la diferenciación entre concentraciones a pesar de que las más pequeñas siguen respondiendo con valores muy similares, dificultando su diferenciación. Por otra parte, parece que ningún valor de V_{GS} resulta muy inestable, aunque teniendo en cuenta la respuesta de la gráfica, con $-0.5V$ se produce muy poca diferenciación.

Finalmente, tomando como referencia en relación a los resultados anteriores el valor de $V_{DS}=-0.6V$ y de $V_{GS}=0.5V$, se ha obtenido la variación de la corriente I_{DS} en función de la concentración de AA.

[AA](M)	$\log_{10}([AA])$	$I_{DS}(\mu A)$
10^{-1}	-1.00	-17.7441
10^{-2}	-2.00	-25.3825
$3 \cdot 10^{-3}$	-2.52	-30.8578
10^{-3}	-3.00	-37.8878
$5 \cdot 10^{-4}$	-3.30	-44.8502
$2 \cdot 10^{-4}$	-3.70	-46.2021
10^{-4}	-4.00	-47.0133
10^{-5}	-5.00	-46.2021
10^{-6}	-6.00	-40.4565

Tabla 3.4: Medidas de I_{DS} con el software Matlab y Arduino para las distintas concentraciones de AA

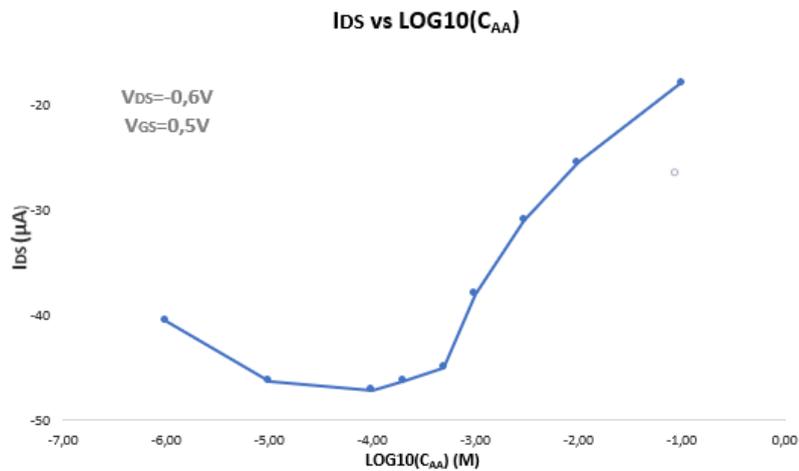


Figura 3.33: I_{DS} vs $\log_{10}(C_{AA})$ con $V_{DS}=-0.6V$ y $V_{GS}=0.5V$.

Para estas concentraciones de AA también se han tomado medidas de corriente con el equipo Keithley 4200 y la comparativa entre ambas ha quedado de la siguiente manera:

[AA](M)	$\log_{10}([AA])$	$I_{DS}(\mu A)$	Equipo Keithley(μA)
10^{-1}	-1.00	-17.7441	-62.2119
10^{-2}	-2.00	-25.3825	-89.1249
$3 \cdot 10^{-3}$	-2.52	-30.8578	-103.9459
10^{-3}	-3.00	-37.8878	-133.1402
$5 \cdot 10^{-4}$	-3.30	-44.8502	-158.545
$2 \cdot 10^{-4}$	-3.70	-46.2021	-167.114
10^{-4}	-4.00	-47.0133	-164.0234
10^{-5}	-5.00	-46.2021	-160.827
10^{-6}	-6.00	-40.4565	-162.4467

Tabla 3.5: Medidas de I_{DS} con el software Matlab y Arduino, y el equipo Keithley para las distintas concentraciones de AA

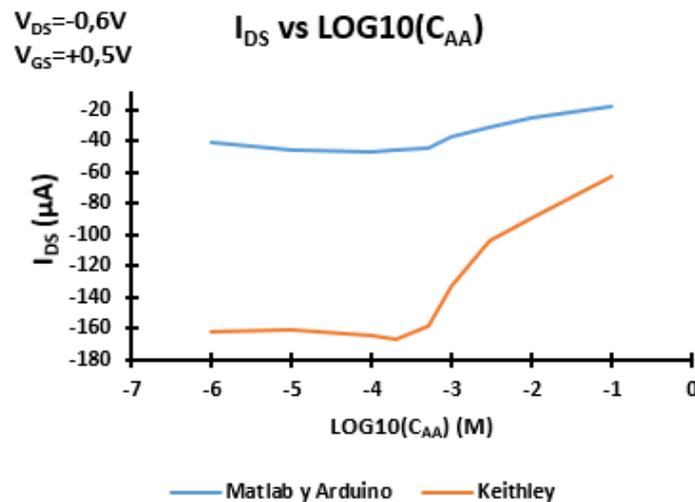


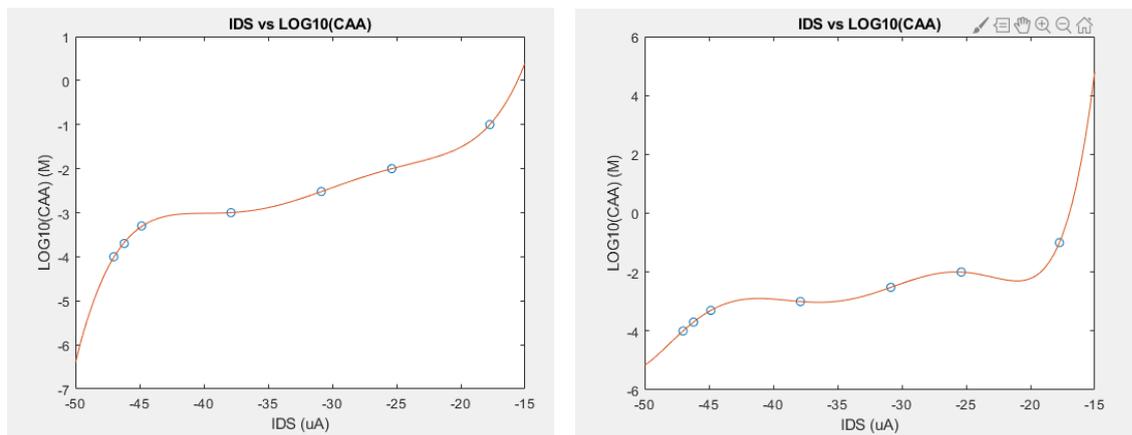
Figura 3.34: I_{DS} vs $\log_{10}(C_{AA})$ con $V_{DS} = -0.6 V$ y $V_{GS} = 0.5 V$ (Matlab y Arduino, Equipo Keithley).

Entre el equipo Keithley y los resultados obtenidos de la adquisición se ve un importante offset en las medidas y menor pendiente, por lo que como se puede comprobar numéricamente la diferenciación entre distintas concentraciones es menor. Sin embargo, la tendencia es bastante similar a la del equipo Keithley por lo que se ha continuado trabajando con estos datos.

Una vez obtenido el modelo de respuesta se ha buscado una aproximación polinómica a partir de este, que sirva como función para aplicar a cualquier lectura de corriente y poder obtener su concentración de AA correspondiente. Para ello, no se han tenido en cuenta los datos para las concentraciones de $10^{-5} M$ o $10^{-6} M$.

Observando los resultados de la adquisición (Tabla 3.4) se ve como la corriente aumenta de manera negativa, es decir, disminuye conforme disminuye el nivel de concentración. En cambio, para las concentraciones por debajo de $10^{-4} M$ apenas hay una variación de corriente respecto a la de concentración, lo que se podría considerar como respuesta plana. Por ello, el modelo se ha obtenido para las concentraciones de entre $10^{-1} M$ y $10^{-4} M$.

Por tanto, con los valores de los puntos restantes se ha graficado el modelo para obtener el logaritmo en base 10 de la concentración de AA en función de la corriente, ya que el objetivo final es que introduciendo en la ecuación del modelo el valor de la corriente en μA se obtenga su logaritmo en base 10 de la concentración. Para hallar dicho modelo, se han conseguido distintas aproximaciones polinómicas con la herramienta "polyfit" de [MATLAB, 2018] (Fig. 3.35).



(a) Aproximación polinómica de orden 5 (b) Aproximación polinómica de orden 6

Figura 3.35: Aproximaciones polinómicas obtenidas con Matlab.

La aproximación que presenta menos variación de valores gráficamente es la de 5^o orden. Sin embargo, el polinomio obtenido por [MATLAB, 2018] presentaba un error bastante importante respecto a las medidas que se querían conseguir. En consecuencia, para obtener una aproximación más precisa se ha recurrido a una interpolación polinómica teórica realizada mediante el software [CalcMe, 2020], donde se ha conseguido un modelo con un error del 0.91 % (Tabla 3.6):

$$y = 3,1554 \cdot 10^{-6} \cdot x^5 + 4,9475 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 + 0,030348 \cdot x^3 + 0,91119 \cdot x^2 + 13,49 \cdot x + 77,534 \quad (3.4)$$

Corriente (μA)	Concentración $\log_{10}([AA])$	Aproximación polinómica $\log_{10}([AA])$	Error absoluto	Error relativo (%)
-17.7441	-1.00	-0.9953	0.0047	0.47
-25.382	-2.00	-1.9912	0.0088	0.44
-30.8578	-2.52	-2.5093	0.0135	0.54
-37.8878	-3.00	-2.9792	0.0208	0.69
-44.8502	-3.30	-3.2638	0.0372	1.13
-46.2021	-3.70	-3.6231	0.0759	2.05
-47.0133	-4.00	-3.9571	0.0429	1.07
			Media error	0.91

Tabla 3.6: Estudio de la aproximación polinómica

La representación gráfica del modelo (Fig. 3.36), confirma el poco error que se ha obtenido. Por todo ello, se utilizará dicho modelo para la programación del equipo portátil.

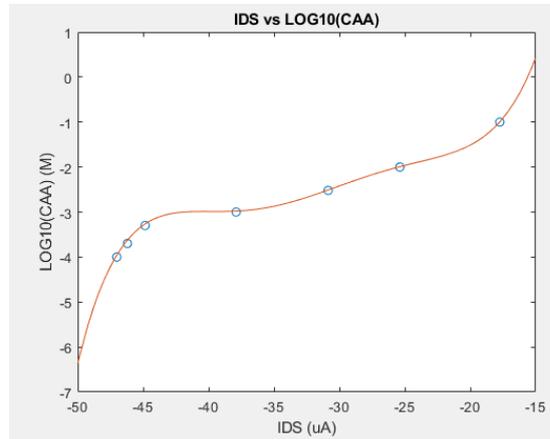


Figura 3.36: Aproximación polinómica de 5º orden obtenida mediante el software [CalcMe, 2020].)

3.3.5. Programación del sistema portátil

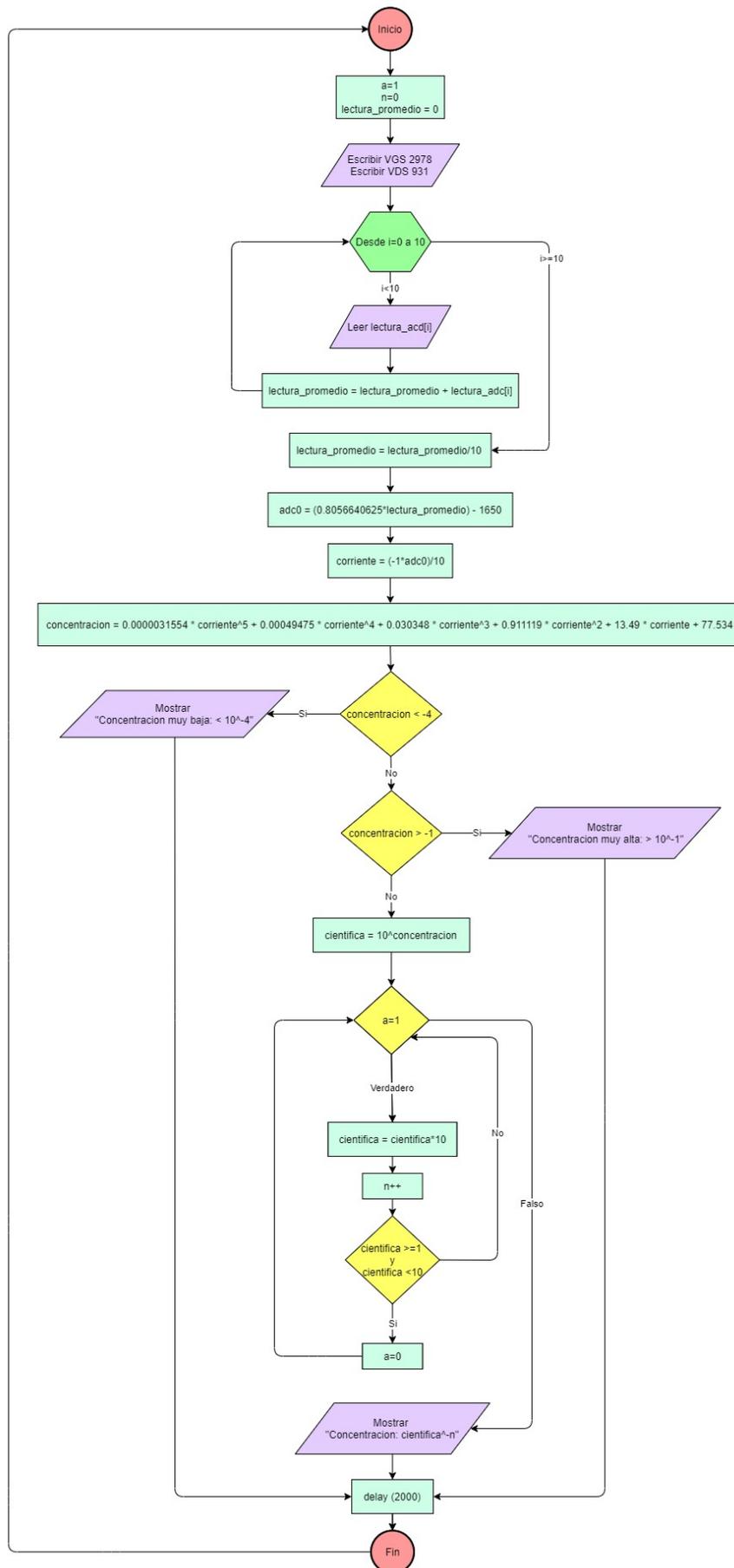
Tras la adquisición de datos y sus resultados se ha preparado un algoritmo mediante el software [ARDUINO, 2020] para identificar las distintas concentraciones de AA según el valor de corriente que se obtenga.

Como el objetivo final es conseguir un equipo totalmente portátil, se ha de evitar la necesidad de una comunicación serie con [MATLAB, 2018]. Por ello, se han tomado como referencia los valores de corriente medidos para unos valores de $V_{GS} = 0,5V$ y $V_{DS} = -0,6V$. Dicha decisión se discute en la sección 3.3.4.

El equipo portátil funcionará de una manera en la que no será necesario introducir datos. Simplemente una vez conectado el equipo a la PowerBank, cuando se introduzca el OECT con una disolución de AA el equipo realizará la medición de corriente y mostrará en un display LCD la concentración en función de dicha corriente.

Debido a que las respuestas de corriente para concentraciones mayores que $10^{-1}M$ o menores que $10^{-4}M$ apenas varían en función de la concentración, el equipo portátil se limitará a medir las concentraciones de AA siguientes: $10^{-4}M$, $2 \cdot 10^{-4}M$, $5 \cdot 10^{-4}M$, $10^{-3}M$, $3 \cdot 10^{-3}M$, $10^{-2}M$ y $10^{-1}M$. Cuando el valor que se obtenga esté fuera de este rango, también se indicará en el LCD.

El algoritmo que se encargará de identificar las distintas concentraciones y su flujo-grama se pueden ver a continuación:



```
//NOTA: las salidas de DAC en el DUE, van desde 0.55V a
    2.75V
// (2.75-0.55)/4096=0.537mV Rango de resolución

//VALORES EXPERIMENTALES
5 // VG = -0.5      + 0.5    ---> DAC1 (1.15--1140)    ----
    (2.15---3020)
// VDS= - 1      0        ---> DAC2 (0.65--200)    ----
    (1.65---2075)

//VALORES TEÓRICOS
// VG = -0.5      + 0.5    ---> DAC1 (1.15--1117)    ----
    (2.15---2978)
10 // VDS= - 1      0        ---> DAC2 (0.65--186)    ----
    (1.65---2048)

//VALORES FIJOS
//VGS=0.5 --> +TV= 2.15 -->2978
//VDS=-0.6 -->+TV= 1.05 -->931
15
#include <LiquidCrystal_I2C.h> //Incluir librería
//Definimos los valores digitales de VGS y VDS (+TV)
#define VGS 2978
#define VDS 931
20
//Configuración de LCD (dirección módulo I2C y dimensiones)
LiquidCrystal_I2C lcd(0x3f,16,2);

//Declaración de variables
25 long lectura_adc[11]={}; //array 10
float lectura_promedio=0;

void setup()
{
30 Serial.begin(115200); //Comunicación a maxima velocidad
    por puerto serie (0(RX),1(TX))
    pinMode (A0, INPUT); //Entrada analógica, medidor corriente

//Establecemos una resolución de 12 bits para la lectura y
    escritura analógica
    analogWriteResolution(12);
35 analogReadResolution(12);

//Iniciamos DAC a 0
    analogWrite(DAC0,0);delay(10);
```

```
40 analogWrite(DAC1,0);delay(10);
//Inicializamos el display LCD de dimensiones 16x2
lcd.init();
lcd.backlight(); //Encendemos la iluminación de la pantalla
//Establecemos un mensaje inicial
45 lcd.setCursor(0,0);
lcd.print("Introduce");
lcd.setCursor(0,1);
lcd.print("la disolucion");
delay(1000);
50 }

void loop()
{
//Declaración de variables
55 float adc0;
float corriente;
float concentracion;
int n=0;
int a=1;
60 //Mandamos los valores de VGS y VDS (+0.5V y -0.6V)
analogWrite(DAC0,VGS);
analogWrite(DAC1,VDS);

65 lectura_promedio=0; //Inicializar promedio a 0

for (int i=0; i<10; i++) //Bucle para medir adc 10
veces y calcular su media
{
70 lectura_adc[i]= analogRead(A0);

lectura_promedio += lectura_adc[i];
}
75 lectura_promedio = lectura_promedio/10; //Media de las
lecturas de voltaje

//Convertimos el dato digital a analógico y le restamos
la tierra virtual
//para obtener el valor de voltaje leído en mV
adc0=(0.8056640625*lectura_promedio)-1650;
80 //Obtenemos el valor de la corriente en uA
corriente=(-1*adc0)/10; //R=10k
```

```
//Cálculo de la concentración a partir del modelo
concentracion=0.0000031554*pow(corriente,5)+0.00049475*
    pow(corriente,4)+0.030348*pow(corriente,3)+0.911119*
    pow(corriente,2)+13.49*corriente+77.534;

85 //Mostramos el valor de la concentración o indicamos
    que no puede ser leída por el equipo

lcd.clear(); //Limpiamos cualquier mensaje anterior
if(concentracion<-4){
    lcd.print("Concentracion");
90    lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print("muy baja <10^-4M");
}else if(concentracion>-1){
    lcd.print("Concentracion");
    lcd.setCursor(0,1);
95    lcd.print("muy alta >10^-1M");
}else{
    //Se obtiene la concentración aplicando la definición
    de logaritmo
    float cientifica=pow(10,concentracion);
    //Se muestra el valor en notación científica
100    while(a==1){
        cientifica*=10;
        n++;
        if((cientifica>=1)&&(cientifica<10)) a=0;
    }
105    lcd.print("Concentracion:");
    lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print(cientifica,2);
    lcd.print("*10^");
    lcd.print(-n);
110    lcd.print("M");
}
//Esperamos 2 segundos
    delay(2000);

115 }
```

El algoritmo está basado en el sistema de adquisición de datos y reutiliza parte de su código, así como su funcionamiento.

La primera parte del código se corresponde con las inicializaciones. Cabe destacar que la dirección del módulo I2C para el display LCD puede ser distinta de la que se muestra. Por ello, ante una implementación física sería conveniente comprobar que dicha dirección es la correcta. Tras las inicializaciones, el algoritmo funcionará de la siguiente manera.

En primer lugar se enviará a los DAC1 y DAC2 (DAC0 y DAC1 en el código) los valores de V_{GS} y V_{DS} , que tras pasar por el circuito de acondicionamiento proporcionarán el voltaje deseado a la puerta y el drenador respectivamente. En este caso y como ya se ha comentado, serán siempre $+0.5V$ y $-0.6V$.

Mediante la instrucción "*analogWrite*" y teniendo en cuenta la suma de la TV de $1.65V$ estos valores serán enviados a los DAC utilizando el valor digital correspondiente a dichos voltajes. El valor digital se ha calculado teniendo en cuenta la expresión 3.2, que corresponde a los convertidores DAC de Arduino Due.

Seguidamente tras haber pasado por el circuito convertidor de corriente a voltaje, se realizarán 10 lecturas del pin "*A0*" y se calculará la media. Una vez obtenido este valor de voltaje que proviene del terminal surtidor del transistor, se obtendrá su valor analógico siguiendo la expresión 3.3, y se le restará el valor de la TV en milivoltios. De esta manera, se obtiene el valor final de voltaje medido en el terminal surtidor en milivoltios. Por último, invirtiendo los cálculos del convertidor corriente-tensión (Expresión B.2) se obtendrá el valor final de la corriente medida en μA .

Una vez conseguido el valor de la corriente, se establecerá a qué concentración de AA pertenece dicho valor. Para ello se introduce el valor leído en la ecuación polinómica obtenida anteriormente (Expresión 3.4). El valor que se consigue es el logaritmo en base 10 de la concentración.

Una vez obtenido ese valor, en el caso de que la concentración sea mayor que $10^{-1}M$, se indicará que es muy alta para ser leída correctamente por el equipo. Por el contrario, si la concentración es menor que $10^{-4}M$ se indicará que es muy baja para ser leída correctamente por el dispositivo.

En cambio, si la concentración de AA si que puede ser determinada por el equipo se obtendrá su valor aplicando la definición de logaritmo y se mostrará en el LCD utilizando la notación científica.

Todo este proceso se repetirá cada dos segundos mientras el equipo esté siendo alimentado, sabiendo en todo momento que concentración de AA está siendo determinada.

Capítulo 4

Resultados y discusión de los resultados

4.1. Equipo portátil final por medio de simulación

Para poder mostrar el funcionamiento del equipo portátil se ha realizado una simulación mediante el software [Proteus, 2019]. No obstante, debido a las limitaciones de este software se han producido algunas modificaciones.

En primer lugar, se ha utilizado Arduino Mega 2560 Rev R3 (que funciona con el microcontrolador ATmega 2560) en lugar de Arduino Due. Dentro de la gama Arduino y de los dispositivos que [Proteus, 2019] permite simular este era uno de los más similares a Arduino Due en cuanto a dimensiones y número de pines.

Sin embargo, Arduino Mega tiene 16 entradas analógicas con una resolución de 10 bits, no alcanzando a la resolución de 12 bits de Arduino Due y no posee ningún pin de salida analógica, es decir, no tiene ningún DAC. Por otro lado, su voltaje de operación es de 5V y no de 3.3V como el Due.

Respecto al LCD, para poder representar su funcionamiento mediante simulación, funcionará mediante comunicación SPI. También, se ha indicado entre paréntesis las diferencias en relación a cómo sería la conexión para una comunicación SPI en una implementación real.

- VSS: Ground.
- Vdd: 5V.
- VEE: no conectado en simulación (en la implementación física se conectaría a Ground para un máximo contraste o a un potenciómetro para regular dicho contraste).
- Register Select: Pin 12.
- Read/Write: Ground.

- Enable: Pin 11.
- D0-D3: no conectados (sólo necesitamos 4 pines de datos).
- D4-D7: Pines del 5 al 2.
- LED +: 5V en la implementación física.
- LED -: Ground en la implementación física.

La conexión de dichos pines a Arduino se ha producido de la siguiente manera (Fig. 4.1):

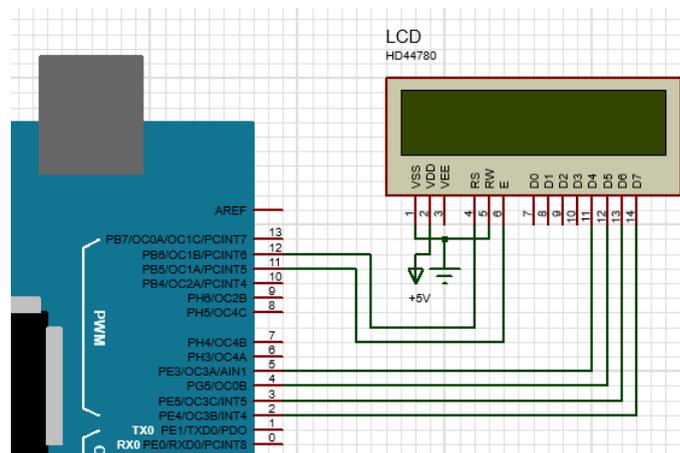


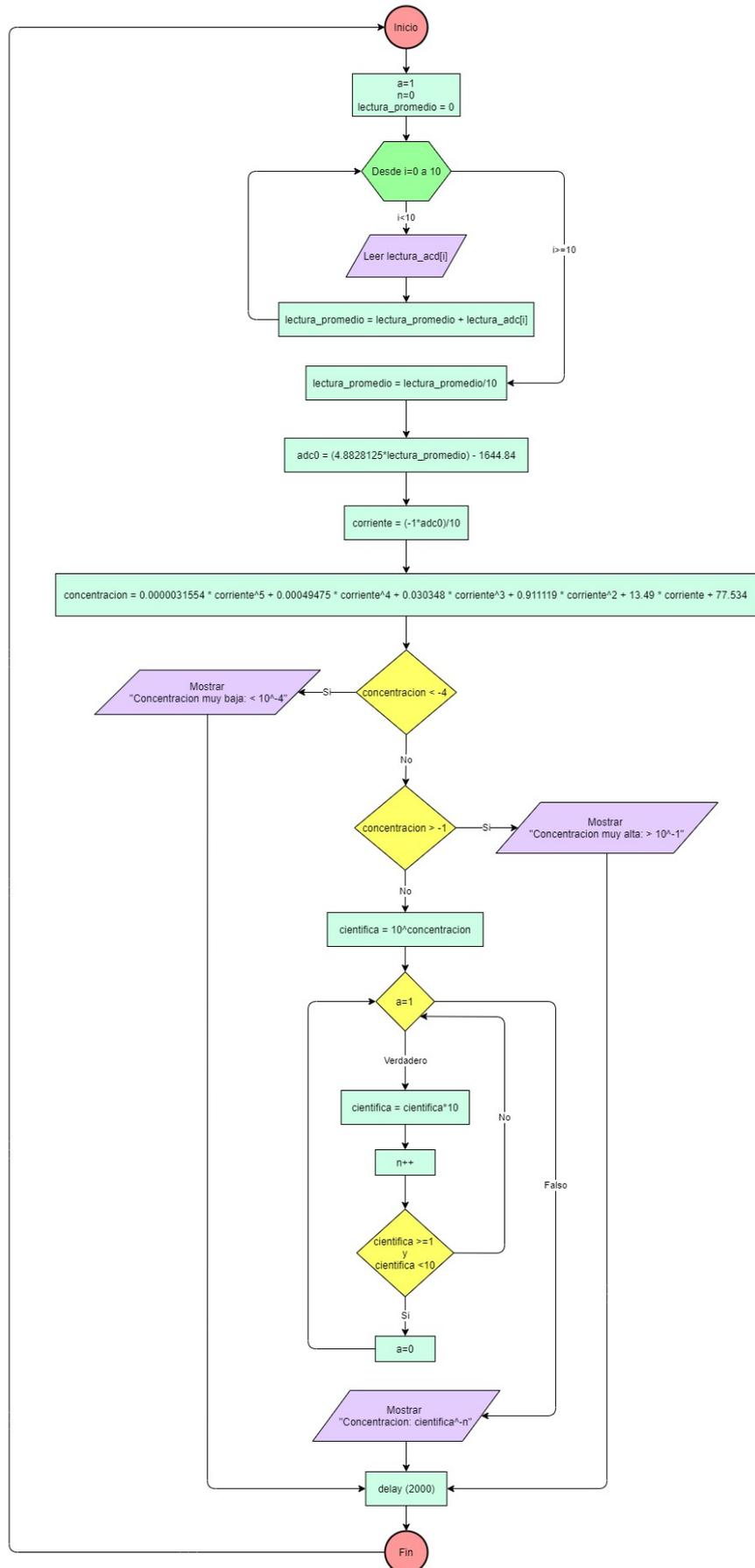
Figura 4.1: *Conexión del LCD al dispositivo Arduino.*

Debido a estas modificaciones, el código utilizado para la simulación también ha sufrido unos pequeños cambios respecto al que se ha visto en el apartado 3.3.5.

Se ha eliminado la parte correspondiente a la escritura de los DAC ya que Arduino Mega no permite esa posibilidad. Por otra parte, se ha cambiado la librería del display LCD ya que ahora no está funcionando mediante comunicación I2C. En consecuencia, algunas funciones de inicialización han cambiado.

Finalmente, al realizar la lectura analógica se ha tenido en cuenta que ahora la resolución es de 10 bits y el voltaje de funcionamiento de 5V. Por tanto, la expresión que permite obtener el valor analógico de la medida (Expresión 3.3) ha cambiado respecto a la original que se podía ver en la sección 3.3.4.

Además, se ha considerado como TV el valor exacto que se obtiene en la simulación (Fig. 4.3) que es de 1.64484V en lugar de 1.65V, con el objetivo de evitar errores debido a esta diferencia. El código empleado para la simulación y el nuevo flujograma con las distintas modificaciones incorporadas se pueden ver a continuación:



```
#include <LiquidCrystal.h> //Incluir librería

LiquidCrystal lcd(12,11,5,4,3,2); //Configurar pines para
    la comunicación con el lcd
//(rs,enable,d4,d5,d6,d7)
5 long lectura_adc[11]={}; //array 10
float lectura_promedio=0;

void setup()
{
10 Serial.begin(9600);
    pinMode (A0, INPUT); //Entrada analógica, medidor corriente

    lcd.begin(16,2); //Inicializamos la pantalla de dimensiones
        16x2
    lcd.print ("Introduce");
15 lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print ("la disolucion");
    delay(1000);
}

20 void loop()
{
    //Declaración de variables
    float adc0;
    float corriente;
25 float concentracion;
    int n=0;
    int a=1;

    lectura_promedio=0; //Inicializar promedio a 0
30
    for (int i=0; i<10; i++) //Bucle para medir adc 10
        veces y calcular su media
    {

        lectura_adc[i]= analogRead(A0);
35
        lectura_promedio += lectura_adc[i];

    }
    lectura_promedio = lectura_promedio/10; //Media de las
        lecturas de voltaje
40 //Obtención del valor analógico leído (Resolución
        Arduino Mega=10bits, V=5V)
```

```
adc0=(4.8828125*lectura_promedio)-1644.84;
//Conversión del valor a corriente
corriente=(-1*adc0)/10;
//Cálculo de la concentración a partir del modelo
45  concentracion=0.0000031554*pow(corriente,5)+0.00049475*
    pow(corriente,4)+0.030348*pow(corriente,3)+0.911119*
    pow(corriente,2)+13.49*corriente+77.534;

//Muestra del resultado en el LCD
lcd.clear(); //Limpiamos cualquier mensaje anterior
//Mostramos el texto que indica la concentración o si
    no puede ser leída por el equipo
50  if(concentracion<-4){
    lcd.print("Concentracion");
    lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print("muy baja <10^-4M");
}else if(concentracion>-1){
55  lcd.print("Concentracion");
    lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print("muy alta >10^-1M");
}else{
    //Obtenemos la concentración aplicando la definición
        de logaritmo
60  float cientifica=pow(10,concentracion);
    //Se muestra el valor en notacion científica
    while(a==1){
        cientifica*=10;
        n++;
65  if((cientifica>=1)&&(cientifica<10)) a=0;
    }
    lcd.print("Concentracion:");
    lcd.setCursor(0,1);
    lcd.print(cientifica,2);
70  lcd.print("*10^");
    lcd.print(-n);
    lcd.print("M");
}
//Esperamos 2 segundos
75  delay(2000);
}
```

El resultado de la simulación se muestra a continuación:

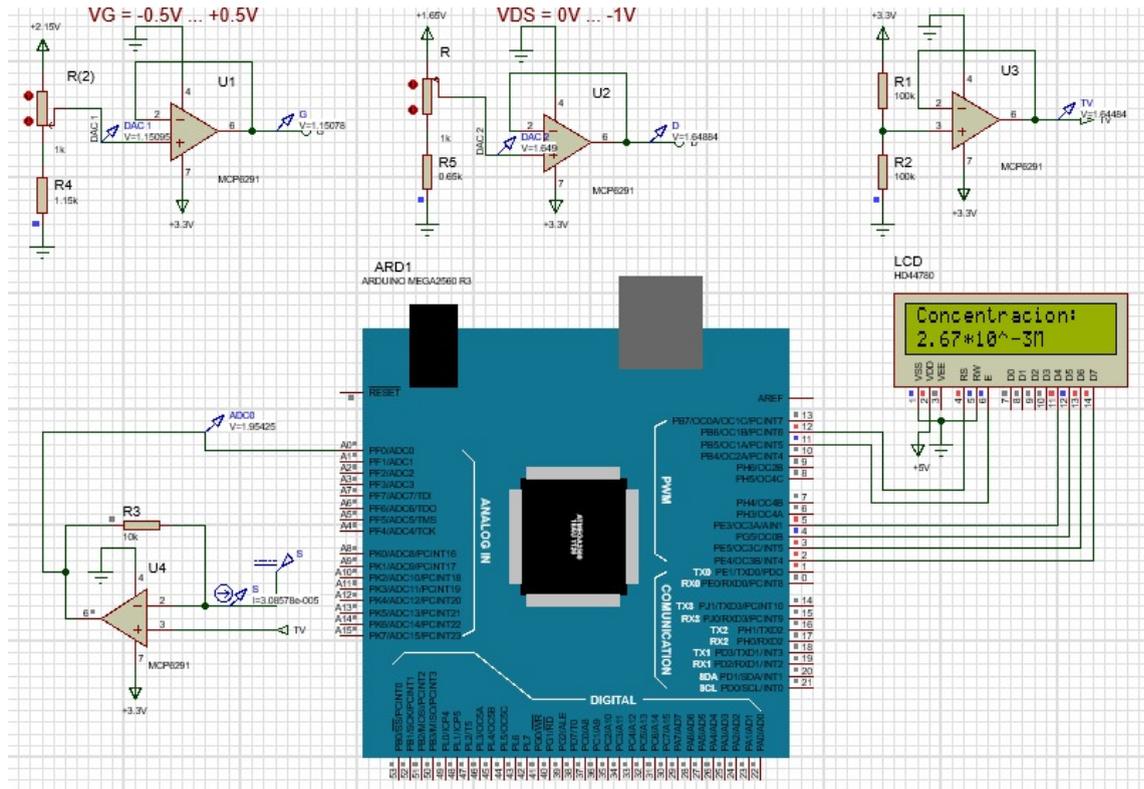


Figura 4.2: Simulación del equipo portátil.

Primeramente, podemos ver los circuitos correspondientes a lo que serían las salidas de los DAC de Arduino Due. Se han implementado dos potenciómetros para simular su rango de salida y se han fijado en los valores establecidos de $V_G = 0,5V$ y $V_{DS} = -0,6V$ (siempre teniendo en cuenta la suma $+1,65V$ de TV).

Como se puede comprobar, con los circuitos de acondicionamiento los valores que se obtienen de las salidas de los DAC llegan íntegros a los terminales de drenador y puerta. Por otro lado se ve el circuito de la obtención de la TV con el que se consigue el valor deseado (Fig. 4.3).

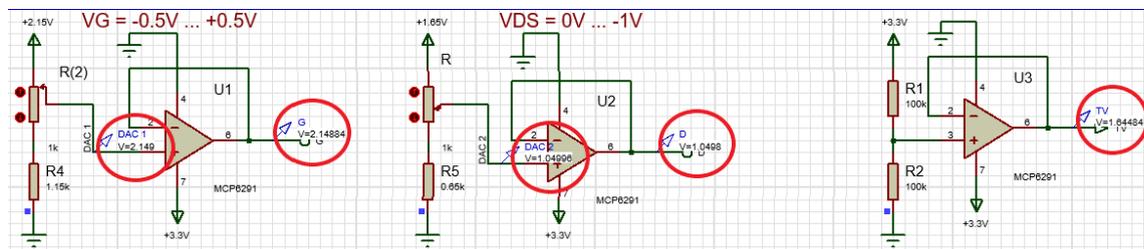


Figura 4.3: Simulación del equipo portátil (Circuitos DAC y TV).

Y por último, se puede ver cómo proporcionando al terminal surtidor distintos valores de corriente, simulando un posible comportamiento del OECT, el display LCD

muestra diferentes mensajes según las concentraciones calculadas. También se puede observar que la conversión de corriente a voltaje que se realiza es bastante precisa y el valor que se lee por el pin "A0" es prácticamente el que se obtiene si se aplica la expresión B.2.

A continuación se muestran distintos valores de corriente introducidas y sus respuestas de concentración de AA, pudiendo ver que el resultado se aproxima al valor deseado. Primero, la concentración que se obtiene está por encima del rango de medida del equipo (Fig. 4.4). Segundo, para los distintos valores medidos les asigna su concentración (Fig. 4.5 y 4.6). Por último cuando el valor de corriente leído es muy pequeño produce una concentración que no se incluye en el rango de medida del equipo (Fig. 4.7).

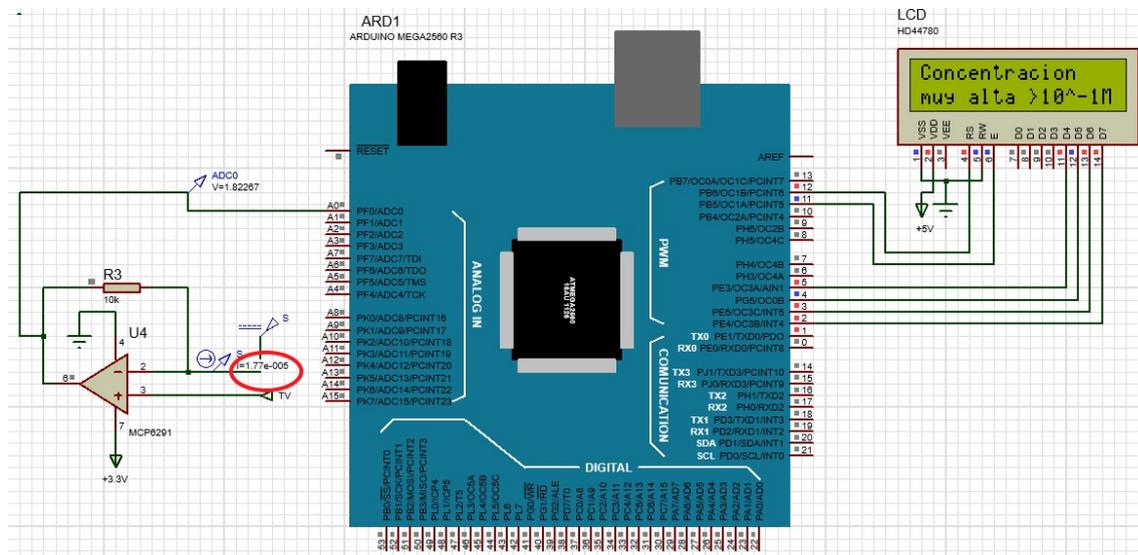


Figura 4.4: Simulación del equipo portátil (Concentración muy alta).

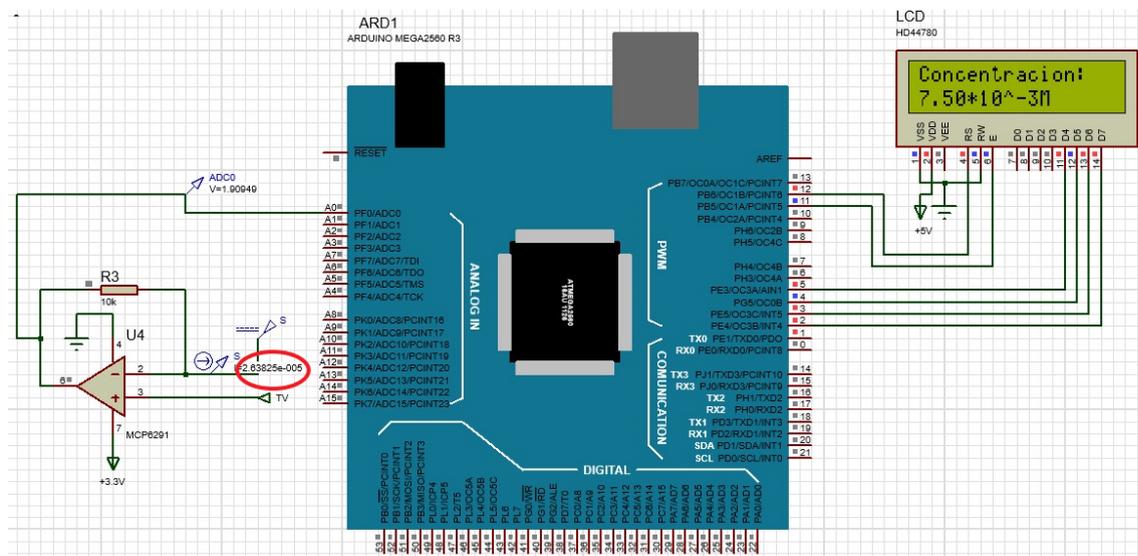


Figura 4.5: Simulación del equipo portátil (Ejemplo de concentración 1).

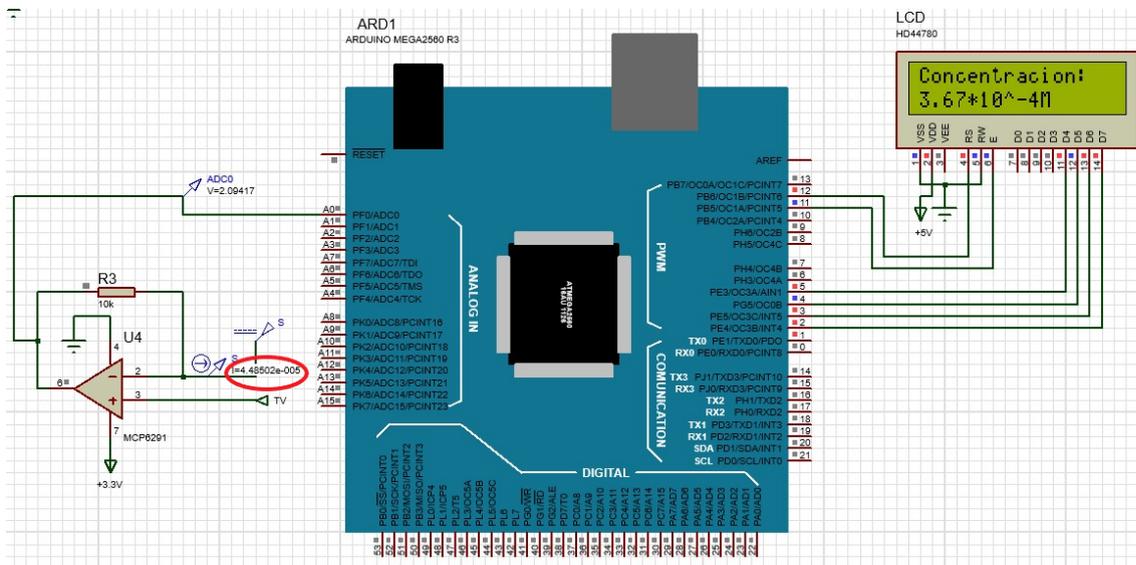


Figura 4.6: Simulación del equipo portátil (Ejemplo de concentración 2).

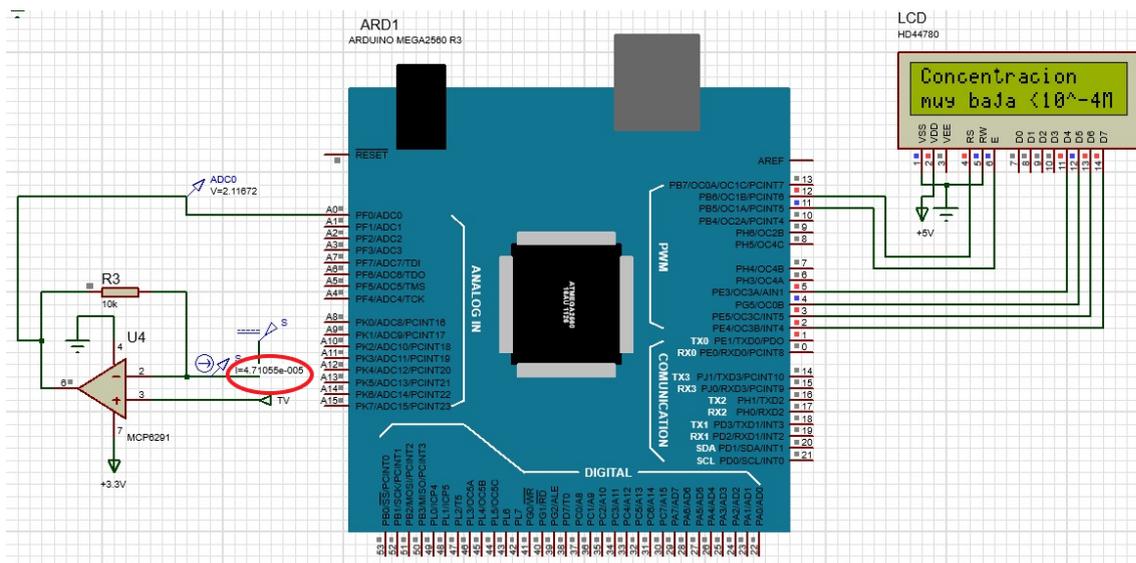


Figura 4.7: Simulación del equipo portátil (Concentración muy baja).

Analizando los resultados de la simulación (Tabla 4.1) según el valor exacto de concentración que se obtiene para cada caso, se puede ver que el error obtenido respecto a las mediciones originales es de 2,74 %.

Corriente (μA)	Concentración $\log_{10}([AA])$	Equipo $\log_{10}([AA])$	Error absoluto	Error relativo (%)
-17.7441	-1.00	-0.9844	0.0156	1.56
-25.382	-2.00	-2.0428	0.0428	2.14
-30.8578	-2.52	-2.5729	0.0500	1.98
-37.8878	-3.00	-3.0864	0.0864	2.88
-44.8502	-3.30	-3.4350	0.1340	4.06
-46.2021	-3.70	-3.8703	0.1713	4.63
-47.0133	-4.00	-4.0779	0.0779	1.95
			Media error	2.74

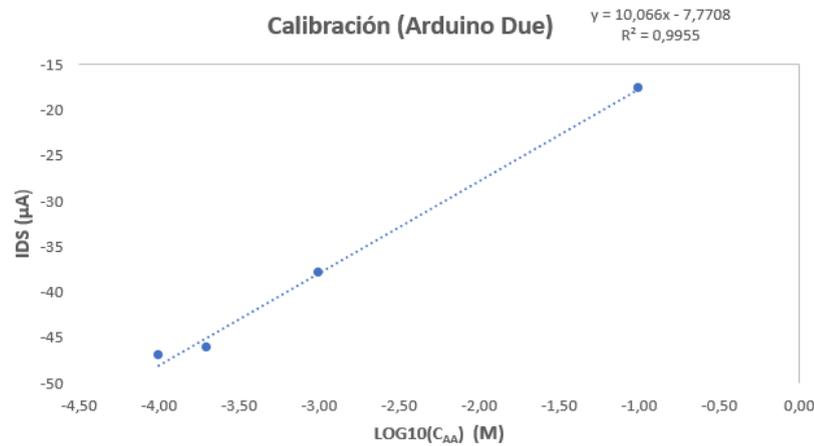
Tabla 4.1: Estudio del resultado del equipo portátil

Por otro parte, para estudiar el comportamiento del equipo se han obtenido dos parámetros que permiten hablar de la sensibilidad del equipo desarrollado como son el Límite de Detección (LDD) y el Límite de Cuantificación (LDC).

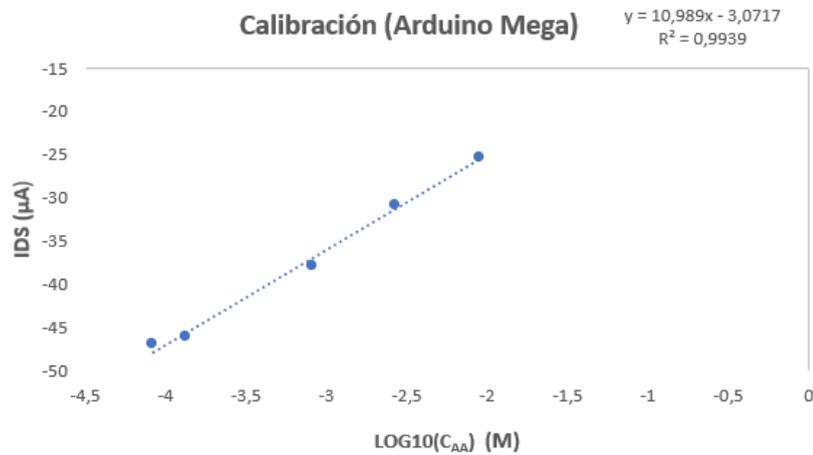
El LDD, indica la menor concentración que puede ser leída por el equipo a un determinado nivel de confianza, que en este caso será del 95 %. En cuanto al LDC, se refiere a la menor concentración que puede ser determinada bajo ciertas condiciones con exactitud y precisión.

Para conocer el valor de estos parámetros primero se necesita obtener una recta de calibración en la que se buscaba un coeficiente de determinación R^2 con un valor de 1, o lo más aproximado a 1 posible para obtener un modelo de la máxima calidad posible.

Se han obtenido dos modelos de la recta de calibración, uno para los resultados de la adquisición de datos (realizada con un microcontrolador Arduino Due, Fig. 4.8a) y otro para los resultados obtenidos con [Proteus, 2019] (microcontrolador Arduino Mega, Fig. 4.8b) con el fin de analizar el LDD y el LDC de ambos sistemas.



(a) Recta de calibración (Adquisición).



(b) Recta de calibración ([Proteus, 2019]).

Figura 4.8: Rectas de calibración para el cálculo del LDD y LDC.

Una vez obtenida esta ecuación de la recta es necesario obtener la desviación estándar, y así calcular el LDD de la siguiente manera:

$$LDD = 3,3 \cdot \frac{sd}{m} \quad (4.1)$$

siendo m la pendiente de la recta de calibración y sd la desviación estándar.

Para el caso del LDC se calcula de manera muy similar.

$$LDC = 10 \cdot \frac{sd}{m} \quad (4.2)$$

Así se ha obtenido un valor de LDD de $1,27 \cdot 10^{-4}$ y un LDC de $3,84 \cdot 10^{-4}$ para los datos conseguidos empleando Arduino Due y unos valores de LDD y LDC de $1,82 \cdot 10^{-4}$ y $5,50 \cdot 10^{-4}$ respectivamente para los resultados obtenidos empleando Arduino Mega mediante simulación.

4.2. Discusión de los resultados

Tras haber seleccionado como datos sobre los que basar el equipo $V_{GS} = +0,5V$ y $V_{DS} = -0,6V$ por la respuesta que se obtenía respecto al resto de valores, en la figura 3.34 se puede ver la comparación entre los resultados conseguidos en la adquisición de datos y el equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200.

Estos resultados son de gran importancia ya que el sistema portátil está basado en la obtención de dichos valores. En primer lugar, se observa un importante offset constante en cuanto a los niveles de corriente entre una medida y otra, cuyo motivo principal se debe a la pérdida de corriente que se produce a causa de los cables de conexión. Por otra parte, la respuesta plana que se intuye en los extremos de la gráfica, es decir, con las concentraciones más pequeñas y las más elevadas es una de las causas por las que el equipo diseñado se limita a medir concentraciones de entre $10^{-4}M$ y $10^{-1}M$, ya que en estos extremos apenas varía la corriente con respecto a la concentración de AA.

Asimismo, se observa una disminución de la linealidad en las concentraciones intermedias con respecto a las medidas realizadas con el equipo Keithley. Son muchos los factores que pueden haber influido en la obtención de dichos resultados. Por un lado, la degradación del OECT juega un papel importante. Su respuesta podría presentar variaciones debido a factores como la luz UV, que afecta tanto al AA como al PEDOT:PSS y a la degradación del propio PEDOT:PSS a causa de la reutilización de un mismo OECT para la medida de diferentes disoluciones. Esto puede provocar que la reproducibilidad y repetibilidad de las medidas realizadas con el mismo OECT no sea muy buena. Esto sumado a la utilización del mismo OECT para las medidas con los dos equipos y con las distintas disoluciones, puede haber afectado de manera indirecta a las mediciones de AA.

Otro aspecto a destacar es que gracias a los circuitos seguidores de tensión, los voltajes de salida de los DAC llegan íntegros a los terminales del transistor. En cambio, las conversiones de valores digitales a analógicos y viceversa que se producen para la lectura y escritura pueden haber causado desajustes en los valores deseados. Al estar trabajando en un rango de μA como es en el que nos movemos, la suma de estos pequeños desajustes pueden producir importantes diferencias en los resultados.

A pesar de ello, la diferencia no ha sido tan elevada como para no tomar dichos datos como válidos por lo que se ha obtenido el modelo de la concentración de AA en función de la corriente I_{DS} con esos datos. Para ello, se ha conseguido una aproximación polinómica de 5º orden. Al ser una aproximación, presentará errores en cuanto a los valores de concentración que se obtienen respecto a los deseados. Sin embargo, la aproximación obtenida presenta una media de error relativo del 0.91 %, lo que supone un valor muy bajo.

Finalmente, se ha querido estudiar el comportamiento del equipo. Al no poder realizar una implementación física, se ha comprobado su comportamiento mediante una simulación que ha supuesto ciertas limitaciones. La principal es que no existe la posibilidad de replicar el comportamiento del OECT por tanto esta comprobación se ha basado en que el equipo, suponiendo un correcto funcionamiento del OECT y en

base a los datos obtenidos en la adquisición, trabaje de manera correcta con el valor de corriente leído y muestre en el display LCD un valor de concentración de AA lo más aproximado posible a los obtenidos empleando Arduino Due.

En estos resultados no se tiene en cuenta parámetros relacionados con el OECT como su degradación, ni los errores que se puedan producir a causa de los DAC ya que se utiliza Arduino Mega. Además, se tiene en cuenta que, la resolución de Arduino Mega es de 10 bits y no de 12 como Arduino Due. Aún así, se ha comparado los resultados que se muestran en el display LCD con los datos que se esperaban obtener (Tabla 4.1) y se ha obtenido un error relativo medio del 2.74 %. Teniendo en cuenta que en este error se engloba el de la aproximación, se puede decir que el equipo portátil diseñado tiene un nivel bajo de error.

A pesar de no poder realizar un análisis de repetibilidad y reproducibilidad como tal, si que se ha analizado la sensibilidad, estudiando el límite de detección y de cuantificación del equipo. En el caso del prototipo empleado para la adquisición de datos, que emplea Arduino Due, el LDD de $1,27 \cdot 10^{-4}M$ indica que esa es la mínima concentración que se puede leer con una confianza del 95 %. Por el contrario, el LDD del equipo en simulación es mayor, de $1,82 \cdot 10^{-4}M$, por lo que excluye a ciertas concentraciones de ese intervalo de confianza.

Respecto al LDC también encontramos diferencias entre prototipo y simulación. Los valores obtenidos son de $3,84 \cdot 10^{-4}M$ y $5,50 \cdot 10^{-4}M$ respectivamente. Aquí la diferencia es mayor, y de nuevo el prototipo que emplea Arduino Due es capaz de determinar valores más pequeños de concentración con precisión y exactitud que Arduino Mega.

Capítulo 5

Conclusiones

En conclusión, se han estudiado los distintos componentes para formar el sistema electrónico portátil de medida de AA así como diferentes alternativas, buscando principalmente la portabilidad y un bajo coste para el equipo. Aunque en el Apéndice E se profundiza más en el aspecto económico, se puede concluir que los objetivos de la portabilidad y de conseguir un sistema electrónico que resulte más económico que los que actualmente se encuentran en el mercado se ha conseguido.

Respecto al desarrollo del sistema, se ha realizado una adquisición de datos utilizando el microcontrolador Arduino Due para obtener la respuesta de corriente I_{DS} frente a las distintas concentraciones de AA. Se ha observado que para concentraciones mayores que $10^{-1}M$ y menores que $10^{-4}M$ apenas se producía una variación de corriente, por lo que se ha limitado el rango de medición a concentraciones de AA entre $10^{-4}M$ y $10^{-1}M$.

Se ha demostrado que gran parte de la precisión y fiabilidad del equipo consiste en realizar una buena adquisición de datos, que sirvan de base para el desarrollo del sistema portátil, y en obtener respuestas válidas por parte de los OECT. Asimismo, se ha visto que gran parte de la diferencia entre los resultados obtenidos con el sistema de adquisición de datos, y un dispositivo de medida fiable como es el equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200, se debe a un offset de corriente producido por la pérdida de la misma en los cables de conexión.

También, se ha obtenido el modelo de respuesta de corriente frente a concentración de AA por medio de un polinomio interpolador con un error de predicción del 0.91 %. Se ha desarrollado el equipo portátil de acuerdo a esta aproximación.

Se ha comprobado el funcionamiento del sistema electrónico desarrollado a través de una simulación, sin tener en cuenta el funcionamiento del OECT llegando a la conclusión de que, a pesar de utilizar un Arduino Mega con resolución de 10 bits, y los distintos desajustes que se pueden producir mediante las conversiones analógico-digital y viceversa, el equipo es capaz de determinar con un bajo nivel de error la concentración de AA a partir de una correcta medida de la corriente I_{DS} . En el caso de una implementación física, los ajustes debidos a los DAC 1 y 2 se podrían corregir midiendo dichas salidas físicamente y utilizando valores digitales basados

en la experimentación.

Finalmente se han obtenido indicadores de la sensibilidad como es el Límite de Detección (LDD), con el que se ha podido conocer entre otros aspectos, que la menor concentración posible que se puede medir con el equipo desarrollado con un alto nivel de confianza es de $1,82 \cdot 10^{-4} M$. Este indicador nos confirma de nuevo que, como alternativa económica a los equipos de detección de AA comercialmente disponibles el sistema electrónico portátil desarrollado cumple sus objetivos iniciales y es capaz de dar un valor aproximado de la concentración de AA mediante el uso de OECTs.

5.1. Líneas futuras

En primer lugar, como continuación del proyecto sería necesario llevar a cabo la implementación física del equipo portátil y ver cuales son los resultados que se obtienen con el uso del OECT.

Por otro lado, la sustitución de los cables de conexión por unos cables coaxiales con guarda para eliminar el offset que se produce en las medidas de corriente, así como mejorar tanto la adquisición de datos como los resultados del sistema electrónico portátil, y obtener un nuevo modelo de polinomio interpolador para la aproximación de los valores de corriente I_{DS} supondrían una gran mejora.

Como línea futura final para este trabajo una posible sustitución del display LCD por una aplicación móvil que se pudiese conectar a la placa Arduino mediante un módulo bluetooth SPP-C (Compatible HC-06) sería una buena alternativa. Simplemente tendríamos que introducir la muestra de ácido ascórbico y seleccionar los parámetros como VDS y VGS a través de la aplicación. Después, se vería el resultado, es decir, la concentración de ácido ascórbico también en la aplicación.

Referencias

- [Alegret et al., 2004] Alegret, S., del Valle, M., and Merkoçi, A. (2004). *Sensores electroquímicos: introducción a los quimiosensores y biosensores: curso teórico-práctico*, volume 147. Univ. Autònoma de Barcelona.
- [ARDUINO, 2020] ARDUINO, I. (2020). *1.8.12 [Software]*. Arduino, Recuperado de <https://www.arduino.cc/en/Main/Software>.
- [Arroyo, 1998] Arroyo, M. (1998). Inmovilización de enzimas. fundamentos, métodos y aplicaciones. *Ars Pharmaceutica*, 39(2):23–39.
- [Aznar-Poveda et al., 2018] Aznar-Poveda, J., Lopez-Pastor, J. A., Garcia-Sanchez, A.-J., Garcia-Haro, J., and Otero, T. F. (2018). A cots-based portable system to conduct accurate substance concentration measurements. *Sensors*, 18(2):539.
- [Bakker and Telting-Diaz, 2002] Bakker, E. and Telting-Diaz, M. (2002). Electrochemical sensors. *Analytical chemistry*, 74(12):2781–2800.
- [Basiricò et al., 2012] Basiricò, L., Cosseddu, P., Scidà, A., Fraboni, B., Malliaras, G., and Bonfiglio, A. (2012). Electrical characteristics of ink-jet printed, all-polymer electrochemical transistors. *Organic Electronics*, 13(2):244–248.
- [Bernards et al., 2008] Bernards, D. A., Macaya, D. J., Nikolou, M., DeFranco, J. A., Takamatsu, S., and Malliaras, G. G. (2008). Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 18(1):116–120.
- [Bernards and Malliaras, 2007] Bernards, D. A. and Malliaras, G. G. (2007). Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. *Advanced Functional Materials*, 17(17):3538–3544.
- [Borkan and Weimer, 1963] Borkan, H. and Weimer, P. (1963). An analysis of the characteristics of insulated-gate thin-film transistors. *RCA REVIEW*, 24(2):153–165.
- [Boylestad and Nashelsky, 2009] Boylestad, R. and Nashelsky, L. (2009). Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos. *Estados Unidos: Pearson*.
- [CalcMe, 2020] CalcMe (2020). *2020 [Software]*. WIRIS, Recuperado de <https://calcme.com/a>.

- [Cardero Reyes et al., 2009] Cardero Reyes, Y., Sarmiento González, R., and Selva Capdesuñer, A. (2009). Importancia del consumo de hierro y vitamina c para la prevención de anemia ferropénica. *Medisan*, 13(6):0–0.
- [Chazi, 2005] Chazi, C. (2005). Las vitaminas. *La Granja*, 4(1):51–54.
- [Cicoira et al., 2010] Cicoira, F., Sessolo, M., Yaghmazadeh, O., DeFranco, J. A., Yang, S. Y., and Malliaras, G. G. (2010). Influence of device geometry on sensor characteristics of planar organic electrochemical transistors. *Advanced Materials*, 22(9):1012–1016.
- [Contat-Rodrigo et al., 2016] Contat-Rodrigo, L., Pérez-Fuster, C., Lidón-Roger, J. V., Bonfiglio, A., and García-Breijo, E. (2016). Characterization of screen-printed organic electrochemical transistors to detect cations of different sizes. *Sensors*, 16(10):1599.
- [Contat-Rodrigo et al., 2017] Contat-Rodrigo, L., Pérez-Fuster, C., Lidón-Roger, J. V., Bonfiglio, A., and García-Breijo, E. (2017). Screen-printed organic electrochemical transistors for the detection of ascorbic acid in food. *Organic Electronics*, 45:89–96.
- [Cruz et al., 2014] Cruz, A. F. D., Norena, N., Kaushik, A., and Bhansali, S. (2014). A low-cost miniaturized potentiostat for point-of-care diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics*, 62:249–254.
- [da Silva et al., 2017] da Silva, T., Aguiar-Oliveira, E., Mazalli, M. R., Kamimura, E. S., and Maldonado, R. R. (2017). Comparison between titrimetric and spectrophotometric methods for quantification of vitamin c. *Food chemistry*, 224:92–96.
- [da Silva et al., 2012] da Silva, V. L., Cerqueira, M. R. F., Lowinsohn, D., Matos, M. A. C., and Matos, R. C. (2012). Amperometric detection of ascorbic acid in honey using ascorbate oxidase immobilised on amberlite ira-743. *Food chemistry*, 133(3):1050–1054.
- [Dawon, 1963] Dawon, K. (1963). Electric field controlled semiconductor device. US Patent 3,102,230.
- [Demelas et al., 2013] Demelas, M., Scavetta, E., Basiricò, L., Rogani, R., and Bonfiglio, A. (2013). A deeper insight into the operation regime of all-polymeric electrochemical transistors. *Applied Physics Letters*, 102(19):85_1.
- [Dong et al., 2014] Dong, Y. P., Gao, T. T., Chu, X. F., Chen, J., and Wang, C. M. (2014). Flow injection-chemiluminescence determination of ascorbic acid based on luminol–ferricyanide–gold nanoparticles system. *Journal of luminescence*, 154:350–355.
- [Elkington et al., 2014] Elkington, D., Cooling, N., Belcher, W., Dastoor, P. C., and Zhou, X. (2014). Organic thin-film transistor (otft)-based sensors. *Electronics*, 3(2):234–254.

- [Española, 2001] Española, R. A. (2001). *Diccionario de la lengua española*. (22.^aed.). Madrid, España: Autor.
- [Galiana-Balaguer et al., 2001] Galiana-Balaguer, L., Roselló, S., Herrero-Martinez, J., Maquieira, A., and Nuez, F. (2001). Determination of l-ascorbic acid in lycopersicon fruits by capillary zone electrophoresis. *Analytical biochemistry*, 296(2):218–224.
- [Gualandi et al., 2016] Gualandi, I., Marzocchi, M., Achilli, A., Cavedale, D., Bonfiglio, A., and Fraboni, B. (2016). Textile organic electrochemical transistors as a platform for wearable biosensors. *Scientific reports*, 6(1):1–10.
- [Gualandi et al., 2015] Gualandi, I., Marzocchi, M., Scavetta, E., Calienni, M., Bonfiglio, A., and Fraboni, B. (2015). A simple all-pedot: Pss electrochemical transistor for ascorbic acid sensing. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(33):6753–6762.
- [Gualandi et al., 2018] Gualandi, I., Scavetta, E., Mariani, F., Tonelli, D., Tessarolo, M., and Fraboni, B. (2018). All poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) organic electrochemical transistor to amplify amperometric signals. *Electrochimica Acta*, 268:476–483.
- [Günes et al., 2007] Günes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews*, 107(4):1324–1338.
- [HACISEVKİ, 2009] HACISEVKİ, A. (2009). An overview of ascorbic acid biochemistry. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 38(3):233–255.
- [Haupt and Mosbach, 2000] Haupt, K. and Mosbach, K. (2000). Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. *Chemical reviews*, 100(7):2495–2504.
- [Heikenfeld et al., 2018] Heikenfeld, J., Jajack, A., Rogers, J., Gutruf, P., Tian, L., Pan, T., Li, R., Khine, M., Kim, J., and Wang, J. (2018). Wearable sensors: modalities, challenges, and prospects. *Lab on a Chip*, 18(2):217–248.
- [Heinze, 1990] Heinze, J. (1990). Electronically conducting polymers. In *Electrochemistry IV*, pages 1–47. Springer.
- [Hernández and Hincapié, 2012] Hernández, F. J. and Hincapié, J. A. B. (2012). Aptámeros: agentes diagnósticos y terapéuticos. *Iatreia*, 25(2):159–168.
- [HISTORICA, 2006] HISTORICA, B. R. (2006). Acción farmacológica, biofísicoquímica y estructura dinámica de la vitamina c. *Acta Farm. Bonaerense*, 25(1):145–54.
- [Ibarra et al., 2007] Ibarra, B., Andrés, C., Medina, S., Bernal, N., et al. (2007). Implementación de un laboratorio virtual para el estudio de dispositivos electrónicos. *TE & ET*.

- [Karnaushenko et al., 2015] Karnaushenko, D., Ibarlucea, B., Lee, S., Lin, G., Baraban, L., Pregl, S., Melzer, M., Makarov, D., Weber, W. M., Mikolajick, T., et al. (2015). Light weight and flexible high-performance diagnostic platform. *Advanced healthcare materials*, 4(10):1517–1525.
- [Kergoat et al., 2012] Kergoat, L., Piro, B., Berggren, M., Horowitz, G., and Pham, M.-C. (2012). Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402(5):1813–1826.
- [Khodagholy et al., 2013] Khodagholy, D., Rivnay, J., Sessolo, M., Gurfinkel, M., Leleux, P., Jimison, L. H., Stavriniidou, E., Herve, T., Sanaur, S., Owens, R. M., et al. (2013). High transconductance organic electrochemical transistors. *Nature communications*, 4(1):1–6.
- [Kyeremateng et al., 2017] Kyeremateng, N. A., Brousse, T., and Pech, D. (2017). Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nature nanotechnology*, 12(1):7.
- [Latessa et al., 2009] Latessa, G., Brunetti, F., Reale, A., Saggio, G., and Di Carlo, A. (2009). Piezoresistive behaviour of flexible pedot: Pss based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2):304–309.
- [Latham, 2002] Latham, M. C. (2002). *Nutrición humana: en el mundo en desarrollo*, volume 29. Fao Roma, Italia.
- [Liao, 2014] Liao, C. (2014). *High performance biological sensors based on organic electrochemical transistors (OECTs)*. PhD thesis, The Hong Kong Polytechnic University.
- [Lin and Lonergan, 2006] Lin, F. and Lonergan, M. C. (2006). Gate electrode processes in an electrolyte-gated transistor: Non-faradaically versus faradaically coupled conductivity modulation of a polyacetylene ionomer. *Applied physics letters*, 88(13):133507.
- [Lin and Yan, 2012] Lin, P. and Yan, F. (2012). Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing. *Advanced materials*, 24(1):34–51.
- [Lin et al., 2010] Lin, P., Yan, F., and Chan, H. L. (2010). Ion-sensitive properties of organic electrochemical transistors. *ACS applied materials & interfaces*, 2(6):1637–1641.
- [Lin et al., 1997] Lin, Y., Gundlach, D., Nelson, S., and Jackson, T. (1997). Ieee trans. electron devices. *IEEE Trans. Electron Devices*, 44:1325.
- [Mabeck and Malliaras, 2006] Mabeck, J. T. and Malliaras, G. G. (2006). Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384(2):343–353.
- [Mannerbro and Ranlöf, 2007] Mannerbro, R. and Ranlöf, M. (2007). Inkjet and screen printed electrochemical organic electronics.

- [Martín et al., 2003] Martín, M. I., del Portal, J. I., and del Portal, J. C. I. (2003). *Vitaminas y minerales*. Editorial Complutense.
- [MATLAB, 2018] MATLAB (2018). *9.5.0.1178774 (R2018b) [Software]*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts.
- [May et al., 2019] May, B. M., Parani, S., and Oluwafemi, O. S. (2019). Detection of ascorbic acid using green synthesized agins2 quantum dots. *Materials Letters*, 236:432–435.
- [Monzó and Segovia, 2006] Monzó, J. M. and Segovia, P. G. (2006). *Nutrición humana*. Ed. Univ. Politéc. Valencia.
- [Nardes et al., 2007] Nardes, A. M., Kemerink, M., Janssen, R. A., Bastiaansen, J. A., Kiggen, N. M., Langeveld, B. M., Van Breemen, A. J., and De Kok, M. M. (2007). Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of pedot: Pss thin films. *Advanced Materials*, 19(9):1196–1200.
- [Nikolou and Malliaras, 2008] Nikolou, M. and Malliaras, G. G. (2008). Applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with poly (styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors. *The Chemical Record*, 8(1):13–22.
- [Nilsson, 2005] Nilsson, D. (2005). *An organic electrochemical transistor for printed sensors and logic*. PhD thesis, Institutionen för teknik och naturvetenskap.
- [Nilsson et al., 2002] Nilsson, D., Kugler, T., Svensson, P.-O., and Berggren, M. (2002). An all-organic sensor–transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 86(2-3):193–197.
- [Nishikimi and Yagi, 1996] Nishikimi, M. and Yagi, K. (1996). Biochemistry and molecular biology of ascorbic acid biosynthesis. In *Subcellular biochemistry*, pages 17–39. Springer.
- [Nováková et al., 2008] Nováková, L., Solich, P., and Solichová, D. (2008). Hplc methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(10):942–958.
- [Özyürek et al., 2007] Özyürek, M., Güçlü, K., Bektaşoğlu, B., and Apak, R. (2007). Spectrophotometric determination of ascorbic acid by the modified cuprac method with extractive separation of flavonoids–la (iii) complexes. *Analytica chimica acta*, 588(1):88–95.
- [Pisoschi et al., 2014] Pisoschi, A. M., Pop, A., Serban, A. I., and Fafaneata, C. (2014). Electrochemical methods for ascorbic acid determination. *Electrochimica Acta*, 121:443–460.
- [Proteus, 2019] Proteus, P. . (2019). *8.9 [Software]*. LabCenter Electronics Ltd., Yorkshire, England.

- [Reese et al., 2004] Reese, C., Roberts, M., Ling, M.-m., and Bao, Z. (2004). Organic thin film transistors. *Materials today*, 7(9):20–27.
- [Saraf et al., 2018] Saraf, N., Woods, E. R., Peppler, M., and Seal, S. (2018). Highly selective aptamer based organic electrochemical biosensor with pico-level detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 117:40–46.
- [Schwartz et al., 2013] Schwartz, G., Tee, B. C.-K., Mei, J., Appleton, A. L., Kim, D. H., Wang, H., and Bao, Z. (2013). Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring. *Nature communications*, 4(1):1–8.
- [Scott and Bozano, 2007] Scott, J. C. and Bozano, L. D. (2007). Nonvolatile memory elements based on organic materials. *Advanced Materials*, 19(11):1452–1463.
- [Serra and Cafaro, 2007] Serra, H. M. and Cafaro, T. A. (2007). Ácido ascórbico: desde la química hasta su crucial función protectora en ojo. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*, 41(4):525–532.
- [Sharpe et al., 2013] Sharpe, E., Frasco, T., Andreescu, D., and Andreescu, S. (2013). Portable ceria nanoparticle-based assay for rapid detection of food antioxidants (nanocerac). *Analyst*, 138(1):249–262.
- [Shekhovtsova et al., 2006] Shekhovtsova, T. N., Muginova, S. V., Luchinina, J. A., and Galimova, A. Z. (2006). Enzymatic methods in food analysis: determination of ascorbic acid. *Analytica chimica acta*, 573:125–132.
- [Sirringhaus et al., 2000] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., and Woo, E. (2000). High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290(5499):2123–2126.
- [Suntornsuk et al., 2002] Suntornsuk, L., Gritsanapun, W., Nilkamhank, S., and Paochom, A. (2002). Quantitation of vitamin c content in herbal juice using direct titration. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 28(5):849–855.
- [Tao et al., 2012] Tao, H., Brenckle, M. A., Yang, M., Zhang, J., Liu, M., Siebert, S. M., Averitt, R. D., Mannoor, M. S., McAlpine, M. C., Rogers, J. A., et al. (2012). Silk-based conformal, adhesive, edible food sensors. *Advanced Materials*, 24(8):1067–1072.
- [Tarabella et al., 2012] Tarabella, G., Nanda, G., Villani, M., Coppede, N., Mosca, R., Malliaras, G. G., Santato, C., Iannotta, S., and Cicoira, F. (2012). Organic electrochemical transistors monitoring micelle formation. *Chemical Science*, 3(12):3432–3435.
- [Tsumura et al., 1986] Tsumura, A., Koezuka, H., and Ando, T. (1986). Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49(18):1210–1212.

- [Van Dorst et al., 2010] Van Dorst, B., Mehta, J., Bekaert, K., Rouah-Martin, E., De Coen, W., Dubruel, P., Blust, R., and Robbens, J. (2010). Recent advances in recognition elements of food and environmental biosensors: a review. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(4):1178–1194.
- [White et al., 1984] White, H. S., Kittlesen, G. P., and Wrighton, M. S. (1984). Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *Journal of the American Chemical Society*, 106(18):5375–5377.
- [William, 1951] William, S. (1951). Circuit element utilizing semiconductive material. US Patent 2,569,347.
- [William, 1956] William, S. (1956). Semiconductor signal translating devices. US Patent 2,744,970.
- [Xu et al., 2019] Xu, M., Obodo, D., and Yadavalli, V. K. (2019). The design, fabrication, and applications of flexible biosensing devices. *Biosensors and Bioelectronics*, 124:96–114.
- [Yaghmazadeh et al., 2011] Yaghmazadeh, O., Cicoira, F., Bernards, D. A., Yang, S. Y., Bonnassieux, Y., and Malliaras, G. G. (2011). Optimization of organic electrochemical transistors for sensor applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(1):34–39.
- [Yan et al., 2019] Yan, X., He, L., Zhou, C., Qian, Z.-J., Hong, P., Sun, S., and Li, C. (2019). Fluorescent detection of ascorbic acid using glutathione stabilized au nanoclusters. *Chemical Physics*, 522:211–213.
- [Yebra-Biurrún, 2000] Yebra-Biurrún, M. (2000). Flow injection determination methods of ascorbic acid. *Talanta*, 52(3):367–383.
- [Zaki, 2015] Zaki, T. (2015). *Short-channel organic thin-film transistors: fabrication, characterization, modeling and circuit demonstration*. Springer.
- [Zhang et al., 2018] Zhang, L., Wang, G., Wu, D., Xiong, C., Zheng, L., Ding, Y., Lu, H., Zhang, G., and Qiu, L. (2018). Highly selective and sensitive sensor based on an organic electrochemical transistor for the detection of ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 100:235–241.
- [Zhang et al., 2014] Zhang, X., Yu, S., He, W., Uyama, H., Xie, Q., Zhang, L., and Yang, F. (2014). Electrochemical sensor based on carbon-supported nicoo₂ nanoparticles for selective detection of ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 55:446–451.
- [Zhao et al., 2016] Zhao, D., Yu, G., Tian, K., and Xu, C. (2016). A highly sensitive and stable electrochemical sensor for simultaneous detection towards ascorbic acid, dopamine, and uric acid based on the hierarchical nanoporous ptti alloy. *Biosensors and Bioelectronics*, 82:119–126.

Apéndice A

Fabricación de OECT's

Para fabricar los OECTs se ha utilizado tinta polimérica PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) sobre un film de poliéster. Este film de poliéster se ha colocado sobre un sustrato de alúmina para facilitar la medida del sensor y ayudar con la rigidez. El PEDOT:PSS (Gwent Group UK, C2100629D1) se ha curado durante 15 minutos a 130°C. El polímero conductor de plata utilizado para los electrodos (Gwent Group UK, C21110227D14) se ha curado 10 minutos a 130°C.

La tecnología empleada para la fabricación de estos transistores ha sido la serigráfica de película gruesa. Dicho proceso consiste en forzar pastas de diferentes características sobre un sustrato a través de algunas pantallas utilizando raseros. El patrón estará definido por las aberturas de la pantalla, y el patrón se imprimirá en el sustrato por serigrafía. Este proceso se puede observar en la siguiente imagen:

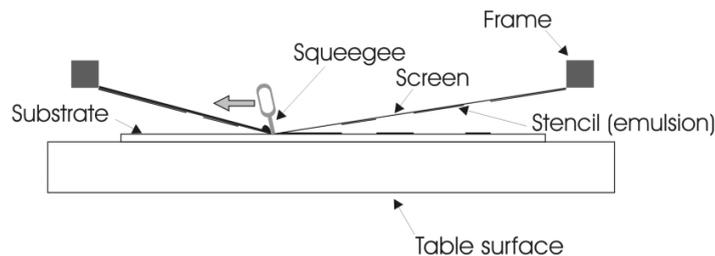


Figura A.1: Esquemático de la técnica de serigrafía [Mannerbro and Ranlöf, 2007].

Además, para esta técnica son muchos los parámetros que se pueden modificar según el resultado que se desee. Por ejemplo, variando el grosor de las pantallas se puede variar el grosor final de las pastas. Sin embargo, parámetros como la definición de la malla, la emulsión, o el ángulo con el que el raso pasa la pasta sobre la pantalla también son de importancia.

Otra de las técnicas empleadas para estas impresiones es la técnica *inkjet*, que consiste en lanzar pequeñas gotas de tinta sobre un sustrato pudiendo controlar dichas gotas y donde caen sobre el sustrato. No obstante, el método *screen-printing* es más rápido que el *inkjet* si el diseño está claro y enfocado a producir más de una unidad igual ya que el *inkjet* es más adecuado para producir prototipos con un diseño con-

creto [Mannerbro and Ramlöf, 2007].

En la siguiente imagen (Fig. A.2), se puede observar un ejemplo de las pantallas utilizadas en la fabricación de los OECTs mediante la técnica de serigrafía.

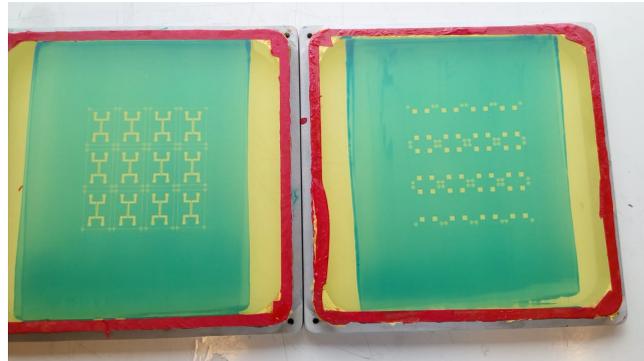


Figura A.2: *Pantallas usadas para la serigrafía de los OECTs. A la izquierda matriz y a la derecha terminales del transistor.*

Para construir las matrices de los sensores se han realizado dos pantallas. En la pantalla del PEDOT:PSS la tela utilizada es un material de poliéster de malla 230 (PET 1500 90 / 230-48 PW de Sefar, USA) y para la capa de terminales de plata un material de poliéster de malla 175 (PET 1500 68 / 175-64 PW de Sefar, USA).

Posteriormente, se ha utilizado una película UV Dirasol 132 (película Fuji) para transferir la plantilla a la malla de la pantalla. Los grosores finales de las pantallas han sido de $10\mu\text{m}$ y $15\mu\text{m}$ para las pantallas de PEDOT:PSS y plata respectivamente. Estos patrones han sido transferidos a las pantallas utilizando una unidad de fuente de luz UV.

Los diferentes materiales usados han sido: el textil Mediatex TT ACQ $120\mu\text{m}$ (Technohard) para el sustrato, C2131014D3 Pasta de plata-58 85 % (Gwent Group) para la pasta de los terminales de plata. En cuanto a las tintas PEDOT:PSS se han utilizado CLEVIOS S V3 de $700\omega/\text{sq}$ (Heraeus) y el C2100629D1 de 500 a $700\omega/\text{sq}$ (Gwent). La impresora utilizada para la impresión ha sido Ekra E2 XL con una dureza de rasero de 75° , fuerza de 3,5 bar y 8 mm/s.

Tras haber realizado la impresión de las tintas se han curado en un horno de aire (estufa de vacío refrigerada Memmert VO400cool) a 80°C durante 10 minutos. El resultado se puede ver en la figura A.3 en este caso, con los OECTs de canal simple. El canal y la puerta tienen un tono azulado típico del PEDOT:PSS. También se observan los terminales de color plata (drenador, surtidor y puerta) con los que se realizará la caracterización del transistor.

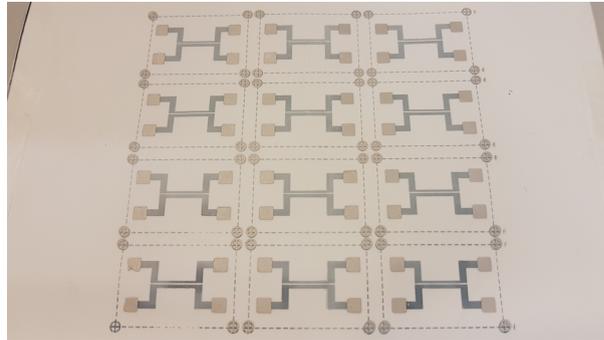
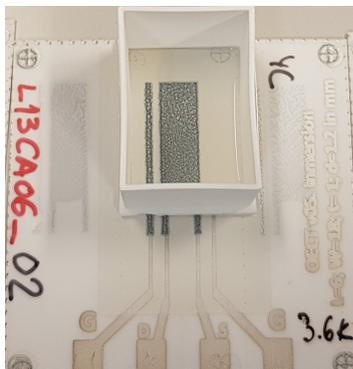
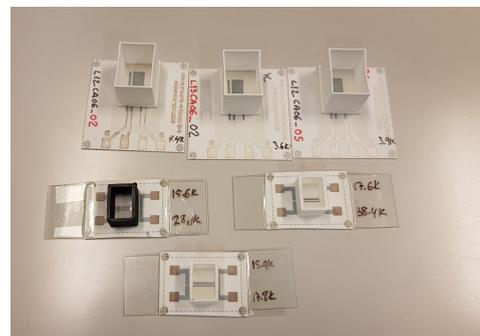


Figura A.3: OECTs impresos sobre el sustrato.

Los transistores se cortarán en unidades individuales y será necesario un recipiente para depositar la muestra de AA sobre el canal del transistor. Para ello, se utilizará un prisma rectangular hueco realizado con una impresora 3D (Ultimaker 2 Extended), y usando un filamento PLA (ácido poliláctico) se adhiere el prisma al transistor mediante silicona PDMS (polidimetilsiloxano, Sylgard 184, Sigma-Aldrich) y con un curado en horno de aire a 80°C durante una hora. El recipiente, de dimensiones 20.8x26 mm aproximadamente se puede ver en la figura A.4a , y en la figura A.4b se puede ver el resultado de final de los transistores de distinta arquitectura con sus respectivos recipientes.



(a) OECT con arquitectura de canal múltiple y su respectivo recipiente.



(b) Resultado final de los distintos OECTs y sus distintas arquitecturas.

Figura A.4: OECTs terminados.

Apéndice B

Diseño del PCB

Como se ha podido ver en el esquema 3.24, para el funcionamiento del OECT varios amplificadores operacionales MCP621 de la marca Microchip son utilizados con diferentes propósitos.

En primer lugar, tenemos dos *buffers* o seguidores de tensión conectados a las salidas DAC1 y DAC2 del Arduino (Fig. B.1) para proveer a los electrodos de drenador y puerta respectivamente del voltaje deseado.

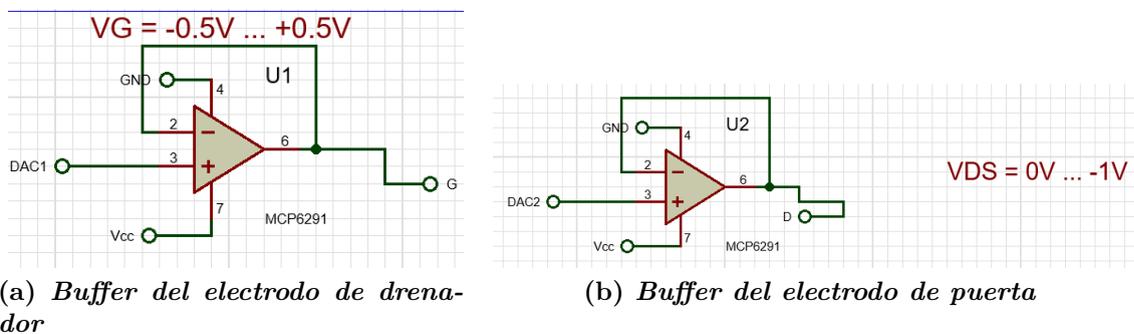


Figura B.1: *Buffers o seguidores de tensión.*

Con este no conseguimos una amplificación del voltaje, pero se asegura que el voltaje llegue al OECT en su totalidad, sin alteraciones y con la cantidad suficiente de corriente porque los posibles efectos externos del circuito son minimizados. Esto se debe a que en un circuito seguidor de tensión la corriente de entrada I_{IN} es aproximadamente 0. Por tanto, según la ley de Ohm la impedancia de entrada tendrá un valor de infinito ($Z_{IN} = \frac{V_{IN}}{0} = \infty$), evitando pérdidas causadas por Z_I mientras que la impedancia de salida, Z_0 tendrá un valor aproximado de 0, por lo que el voltaje llegará íntegro a la salida del circuito.

Por otro lado está el circuito convertidor de corriente a voltaje. Como se ha explicado en el apartado 3.3.2 se necesita de la llamada TV como referencia ya que se tiene en cuenta en todo el circuito de acondicionamiento y permitirá obtener valores en magnitud de Voltios.

Para obtener esta llamada TV se ha empleado un divisor de voltaje junto a un seguidor de tensión (Fig. B.2). De esta forma, conectando este divisor de tensión a Vcc se consigue que el circuito convertidor de corriente a voltaje presente el voltaje de TV preciso.

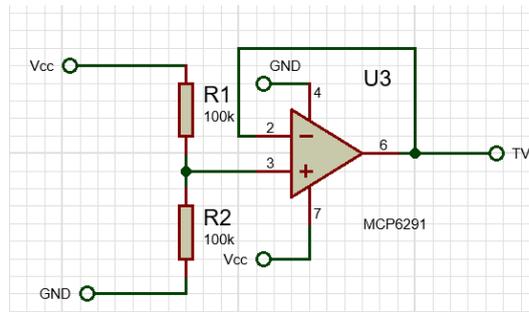


Figura B.2: Divisor de tensión más buffer.

Al tener dos resistencias de igual valor, $100k\Omega$ se consigue que el voltaje de salida sea la mitad que el de alimentación, obteniendo:

$$TV = \frac{V_{cc} \cdot R}{R + R} = \frac{V_{cc}}{2} = \frac{3,3}{2} = 1,65V \quad (B.1)$$

Una vez conseguidos estos $1,65V$ se va a analizar el circuito convertidor de corriente a voltaje (Fig. B.3), cuya salida está conectada al pin de entrada analógica "A0" de Arduino.

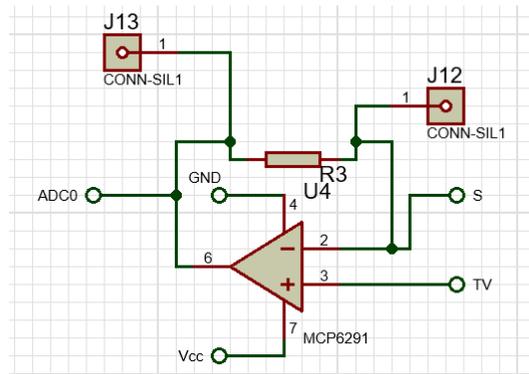


Figura B.3: Convertidor corriente-voltaje.

En condiciones normales, con esta resistencia de $10k\Omega$ se conseguiría convertir la corriente entrante por el terminal inversor del amplificador (surtidor) del orden de microamperios a milivoltios de la siguiente manera: $V_o = -I \cdot R$. Como la corriente proveniente del surtidor es negativa, se obtendría un voltaje positivo del orden de milivoltios. Sin embargo, al tener en cuenta la TV dicho voltaje se le añade, quedando así la expresión:

$$V_o = TV - I \cdot R \quad (B.2)$$

Para terminar con el diseño del PCB hace falta establecer el resto del conexionado (Fig. B.4a), y luego gracias al software [Proteus, 2019] y su intuitivo modo de diseño PCB unir las pistas necesarias, quedando todo como se puede ver en la imagen B.4b.

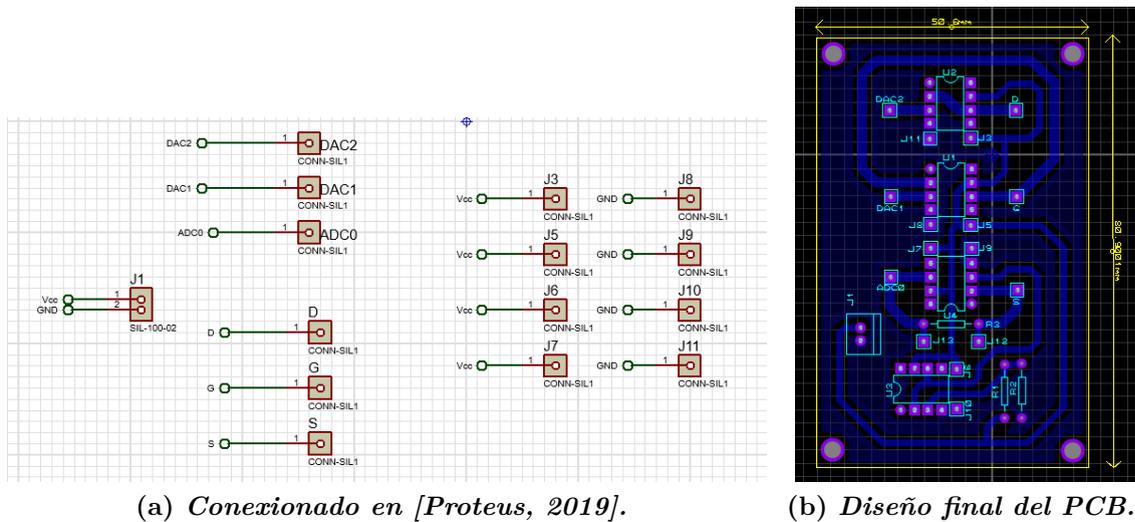


Figura B.4: Conexionado final del PCB.

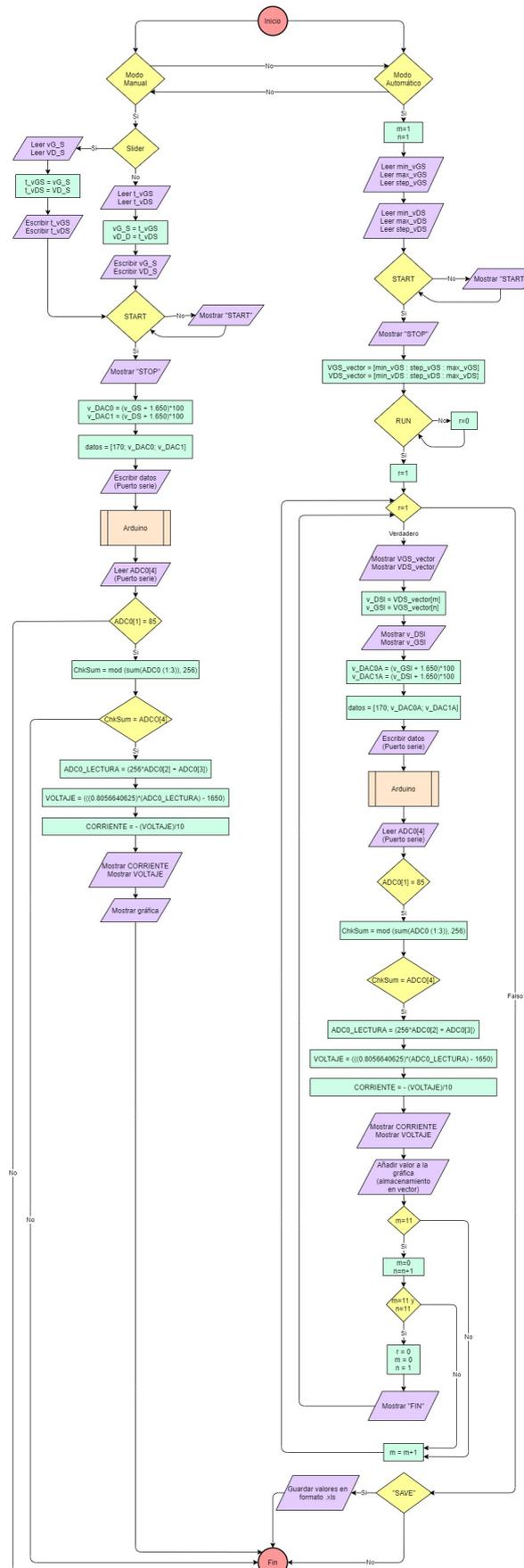
Por último, junto cada amplificador operacional se encuentran unos condensadores. Estos condensadores, se tratan de condensadores de desacople, cuyo valor es del rango de nanofaradios (entre 10 y 100nF de tipo cerámico) y están conectados entre el terminal de alimentación y masa. Los más comunes y los empleados en este trabajo son también cerámicos y de 100nF.

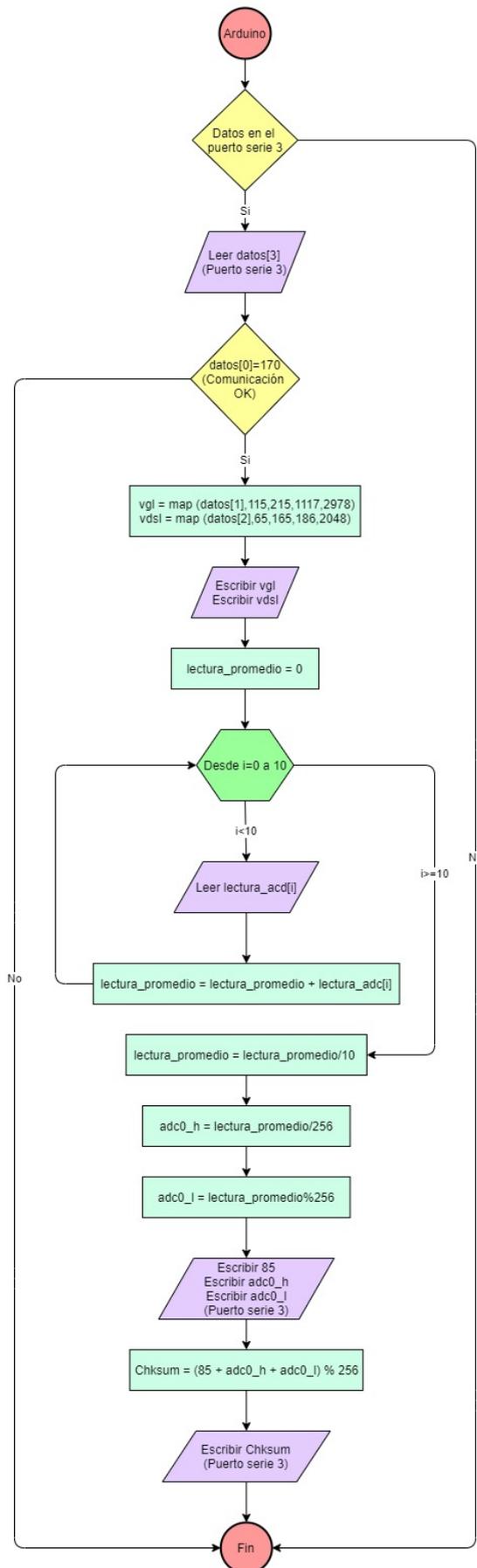
Lo que se consigue con estos condensadores es desacoplar las señales de alterna de las señales de continua por lo que las señales de alta frecuencia pasarán hacia el terminal de masa del condensador mientras que las de continua no, eliminando el ruido de estas. En general a mayor frecuencia de la señal alterna, menos resistencia oponen estos condensadores, consiguiendo señales con voltajes precisos que serán los requeridos para funcionar.

Apéndice C

Código para la adquisición y visualización de datos

C.1. Flujograma





C.2. Matlab

```
function varargout = ocets_v2(varargin)
% OCETS_V2 MATLAB code for ocets_v2.fig
%   OCETS_V2, by itself, creates a new OCETS_V2 or raises the
%   existing
%   singleton*.
5 %
%   H = OCETS_V2 returns the handle to a new OCETS_V2 or the
%   handle to
%   the existing singleton*.
%
%   OCETS_V2('CALLBACK', hObject,eventData,handles,...) calls
%   the local
10 %   function named CALLBACK in OCETS_V2.M with the given input
%   arguments.
%
%   OCETS_V2('Property','Value',...) creates a new OCETS_V2 or
%   raises the
%   existing singleton*. Starting from the left, property
%   value pairs are
%   applied to the GUI before ocets_v2_OpeningFcn gets called.
%   An
15 %   unrecognized property name or invalid value makes property
%   application
%   stop. All inputs are passed to ocets_v2_OpeningFcn via
%   varargin.
%
%   *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI
%   allows only one
%   instance to run (singleton)".
20 %
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help ocets_v2

25 % Last Modified by GUIDE v2.5 10-Jul-2019 16:51:15

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
30     'gui_Singleton',   gui_Singleton, ...
     'gui_OpeningFcn',   @ocets_v2_OpeningFcn, ...
     'gui_OutputFcn',   @ocets_v2_OutputFcn, ...
     'gui_LayoutFcn',   [] , ...
     'gui_Callback',    []);
35 if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end
```

```
if nargout
40     [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT
45

% --- Executes just before ocets_v2 is made visible.
function ocets_v2_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles,
    varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
50 % hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
    MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to ocets_v2 (see VARARGIN)

55 % Choose default command line output for ocets_v2
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);
60

%Declaramos variables globales y les damos valores iniciales
global SerCOM Tempor x y cont m n x1 y2 x2 c
x2=1;
c=1;
65 m=1;
n=1;
x=0;
y=0;
x1=1;
70 y2=0;
cont=0;

%Cerrar puertos que se hayan podido quedar abiertos
Puertos_Activos=instrfind; % Lee los puertos activos
75 if isempty(Puertos_Activos)==0 % Comprueba si hay puertos activos
    fclose(Puertos_Activos); % Cierra los puertos activos
    delete(Puertos_Activos) % Borra la variable Puertos_Activos
    clear Puertos_Activos % Destruye la variable Puertos_Activos
end
80

%Comunicacion con el puerto serie
SerCOM = serial('/dev/cu.usbserial-FTY1HUKP'); % Se establece el
    COM asociado al objeto serial
```

```

SerCOM.BaudRate=115200; % Se configura la velocidad a 115200
    baudios
SerCOM.DataBits=8; % Se establece 8 bits de datos
85 SerCOM.Parity='none'; % Se configura el puerto serie sin paridad
SerCOM.StopBits=1; % Se establece 1 bit de STOP
SerCOM.FlowControl='none'; % Se configura el puerto serie sin
    paridad
SerCOM.BytesAvailableFcnCount=4; % Se configura en n de bytes que
    debe haber en el
    % buffer de RX para disparar el evento Rx_Callback
90 SerCOM.BytesAvailableFcnMode='byte';
SerCOM.BytesAvailableFcn={@Rx_Callback,handles};
 fopen(SerCOM); % Se abre el puerto serie
Tempor=timer; % Se crea el objeto timer
Tempor.Period=0.7; % Se establece el periodo (700 ms)
95 Tempor.ExecutionMode='fixedRate'; %Empieza despues de que la
    funcion callback del timer sea puesta a la cola de ejecucion
Tempor.TimerFcn={@Timer,handles}; %crea la funcion de llamada
handles.Rx.String='Start';

100 % UIWAIT makes ocets_v2 wait for user response (see UIRESUME)
    % uiwait(handles.figure1);

    % --- Outputs from this function are returned to the command line
    .
function varargout = ocets_v2_OutputFcn(hObject, eventdata,
    handles)
105 varargout{1} = handles.output;

    % --- Executes on button press in chKManual.
function chKManual_Callback(hObject, eventdata, handles)
global manual
110 manual = get(hObject,'Value')

if manual==1 %Si seleccionamos el modo manual desactivamos las
    opciones de introduccion
    %de datos para el modo automatico

115    set(handles.txtMinVGS,'enable','off');
    set(handles.txtStepVGS,'enable','off');
    set(handles.txtMaxVGS,'enable','off');

    set(handles.txtMinVDS,'enable','off');
120    set(handles.txtSTEPVDS,'enable','off');
    set(handles.txtMaxVDS,'enable','off');

    set(handles.cmdRun,'enable','off');

```

```

125 else %Si no, las activamos

    set(handles.txtMinVGS,'enable','on');
    set(handles.txtStepVGS,'enable','on');
    set(handles.txtMaxVGS,'enable','on');

130

    set(handles.txtMinVDS,'enable','on');
    set(handles.txtSTEPVDS,'enable','on');
    set(handles.txtMaxVDS,'enable','on');

135

    set(handles.cmdRun,'enable','on');

end

% --- Executes on slider movement.
140 function sldVgateSource_Callback(hObject, eventdata, handles) %
    Funcion para el slider VGS
    global vG_S
    vG_S= get(hObject,'Value'); %leer el valor
    set(handles.txtVgateSource,'String', num2str(vG_S)); %Se escribe
        el dato en el cuadro de texto
    guidata(hObject,handles);

145

% --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
    function sldVgateSource_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
        Configuracion slider VGS
        %Si el color de fondo es igual que el que default de la Ui
            cambiar el color de fondo del slider
        if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
            defaultUiControlBackgroundColor'))
150         set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
        end

        function txtVgateSource_Callback(hObject, eventdata, handles) %
            Leemos el cuadro de texto VGS del modo manual
        global t_vGS
155 t_vGS=get(hObject,'String');
        set(handles.sldVgateSource,'Value',str2num(t_vGS)); %Le damos el
            valor al slider
        guidata(hObject, handles);

% --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
160 function txtVgateSource_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
        Configuracion del cuadro de texto VGS
        %Si estamos en la version de ordenador Matlab y el color de fondo
            del
        %objeto es igual que el default de la UI lo cambiamos

```

```
165 if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on slider movement.
function sldVdrainSource_Callback(hObject, eventdata, handles) %
    Funcion para el slider VDS
global vD_S
170 vD_S=get(hObject,'Value');
set(handles.txtVdrainSource,'String', num2str(vD_S));
guidata(hObject,handles);

% --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
175 function sldVdrainSource_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del slider VDS
if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

180 function txtVdrainSource_Callback(hObject, eventdata, handles) %
    Leemos el cuadro de texto VDS del modo manual
global t_vDS
t_vDS=get(hObject,'String');
set(handles.sldVdrainSource,'Value',str2num(t_vDS));
guidata(hObject, handles);
185

% --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
function txtVdrainSource_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del cuadro de texto VDS
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUicontrolBackgroundColor'))
190     set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in chkAutomatic.
195 function chkAutomatic_Callback(hObject, eventdata, handles)
global automatic
automatic= get(hObject,'Value')

if automatic==1 %Si seleccionamos el modo automatico desactivamos
    sliders y opciones del modo manual
200     set(handles.sldVgateSource,'enable','off');
```

```
    set(handles.txtVgateSource,'enable','off');

    set(handles.sldVdrainSource,'enable','off');
205 set(handles.txtVdrainSource,'enable','off');

else %Si no, las activamos

210 set(handles.sldVgateSource,'enable','on');
    set(handles.txtVgateSource,'enable','on');

    set(handles.sldVdrainSource,'enable','on');
    set(handles.txtVdrainSource,'enable','on');
215

end

function txtMinVGS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto minVGS del modo automatico
220 global min_vGS
    min_vGS=str2num(get(hObject,'String'));
    guidata(hObject,handle);

    % --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
225 function txtMinVGS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del cuadro de texto minVGS
    if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
        defaultUicontrolBackgroundColor'))
        set(hObject,'BackgroundColor','white');
    end

230 function txtStepVGS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto stepVGS del modo automatico
    global step_vGS
    step_vGS=str2num(get(hObject,'String'));
    guidata(hObject,handles);

235 % --- Executes during object creation, after setting all
    properties.
    function txtStepVGS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
        Configuracion del cuadro de texto stepVGS
    if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
        defaultUicontrolBackgroundColor'))
        set(hObject,'BackgroundColor','white');
    end

240 function txtMaxVGS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto maxVGS del modo automatico
```

```
global max_vGS
max_vGS=str2num(get(hObject,'String'));
guidata(hObject,handles);
245
% --- Executes during object creation, after setting all
% properties.
function txtMaxVGS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del cuadro de texto maxVGS
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
250 end

function txtMinVDS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto minVDS del modo automatico
global min_vDS
min_vDS=str2num(get(hObject,'String'));
255 guidata(hObject,handles);

% --- Executes during object creation, after setting all
% properties.
function txtMinVDS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del cuadro de texto minVDS
260 if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function txtSTEPVDS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto stepVDS del modo automatico
265 global step_vDS
step_vDS=str2num(get(hObject,'String'));
guidata(hObject,handles);

% --- Executes during object creation, after setting all
% properties.
270 function txtSTEPVDS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
    Configuracion del cuadro de texto stepVDS
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
    defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

275 function txtMaxVDS_Callback(hObject, eventdata, handles) %Leemos
    el cuadro de texto maxVDS del modo automatico
global max_vDS
max_vDS=str2num(get(hObject,'String'));
guidata(hObject,handles);
```

```
280 % --- Executes during object creation, after setting all
      properties.
function txtMaxVDS_CreateFcn(hObject, eventdata, handles) %
      Configuración del cuadro de texto maxVDS
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'
      defaultUicontrolBackgroundColor'))
      set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
285
      % --- Executes on button press in cmdStartStop.
function cmdStartStop_Callback(hObject, eventdata, handles) %
      Funcion start/stop
      %Llamamos al temporizador, minimos, maximos y paso de las
      variables y
290 %vectores donde almacenarlos
global Tempor
global min_vDS step_vDS max_vDS
global min_vGS step_vGS max_vGS
global VGS_vector VDS_vector
295 if hObject.Value==1 %Cuando se pulsa start
      start(Tempor) % Se inicia el temporizador
      hObject.String='STOP'; % Se cambia el texto del boton a Paro
      set(hObject,'BackgroundColor','green'); %Cambia el color del
      boton
300
      %Se crea un vector de elementos entre min y max con un
      incremento step
      VGS_vector = [min_vGS: step_vGS: max_vGS];
      VDS_vector = [min_vDS: step_vDS: max_vDS];
else
305 stop(Tempor) % Se para el temporizador cuando no esta pulsado
      el boton start, es decir esta en Stop
      hObject.String='START'; % Se cambia el texto del boton a
      Inicio
      set(hObject,'BackgroundColor','red'); % Cambia el color del
      boton a rojo
end
310 % --- Executes on button press in cmdRun.
function cmdRun_Callback(hObject, eventdata, handles) %Funcion
      para el boton Run
global VGS_vector VDS_vector v_DS1 v_GS1
global run m n r
315 run= get(hObject,'Value');
```

```
if (run==1) %Al pulsar Run ponemos a 1 la variable r, si el timer
    esta activado al haber pulsado Start,
    r=1; %comenzara el bucle del modo automatico
else
    r=0;
320 end

function Timer(hObject, eventdata, handles, varargin) %Funcion
    Timer que se evalua cada periodo del mismo
    %Llamamos a las variables necesarias
325 global SerCOM v_DS v_GS manual automatic v_DS1 v_GS1 run m n
    VDS_vector VGS_vector r Tempor

if (manual == 1) %En el modo manual
v_DAC0 = (v_GS + 1.650)*100 ; %(-0.5 +0.5)
v_DAC1 = (v_DS + 1.650)*100 ; %(0v - 1v)
330 %Obtenemos los valores que enviaremos a los DAC, son los voltajes
    elegidos
    %teniendo en cuenta la tierra virtual +1.65 y multiplicados x100
    para
    %enviar numeros sin cifras decimales

datos=[170;v_DAC0;v_DAC1]; %Guardamos en el vector datos (el dato
    170 se usara para la comprobacion
335 %de la comunicacion entre Matlab y Arduino
fwrite(SerCOM,datos,'uint8'); %Enviamos por puerto serie al
    Arduino
end

if (automatic == 1) & (r==1) %En el modo automatico y tras haber
    pulsado Run
340
    VDS_vector; %[min,step,max]
    VGS_vector;
    %Se muestran los vectores
    disp('VGS_vector:'); disp(VGS_vector);
345    disp('VDS_vector:'); disp(VDS_vector);
    %Se almacena el primer dato de cada vector que corresponde a
    minVDS y
    %minVGS y se muestran
    v_DS1= VDS_vector(m);
    v_GS1= VGS_vector(n);
350    disp('v_DS1:'); disp(v_DS1);
    disp('v_GS1:'); disp(v_GS1);

v_DAC0A = (v_GS1 + 1.650)*100 ; %(-0.5 +0.5)
v_DAC1A = (v_DS1 + 1.650)*100 ; %(0v - 1v)
```

```

355     %Se envian los valores a los DAC del Arduino teniendo en
        cuenta tierra virtual y
        %multiplicados x100 para evitar decimales
        datos=[170;v_DAC0A;v_DAC1A] %El dato 170 se envia para la
        comprobacion de la comunicacion
        fwrite(SerCOM,datos,'uint8')
        disp('TIMER');
360
        if (m==11) %Cuando hemos cumplido todo el rango VDS para un
            mismo VGS
            m=0; %Volvemos al valor minimo de VDS (se inicializa a
                0 porque al final de la funcion se le sumara 1)
            n=n+1; %Subimos un step VGS
        end
365
        if (m==11) & (n==11) %Terminado el barrido de datos
            r=0; %Deshabilitamos el modo automatico
            set(handles.cmdRun,'Value',r); %Ponemos a 0 el boton
            run de nuevo
            disp('-----FIN-----');
370            m=0; n=1; %Inicializamos valores m y n

        end

            m=m+1; %Sumamos 1 al valor m cada vez que se ejecuta la
            funcion
375
        end

        %Evento que se ejecuta cuando en el puerto serie hay 4 bytes
        function Rx_Callback(hObject, eventdata, handles, varargin)
380        %Llamamos a las variables globales necesarias
        global SerCOM cont x y x1 y2 x2 VGS_vector VDS_vector manual
            automatic run c
        ADC0=fread(SerCOM,4) % Se leen los 4 bytes recibidos
        if ADC0(1)==85 % Se comprueba si el primer byte recibido es 85 (
            comunicacion correcta)
            ChkSum= mod(sum(ADC0(1:3)),256);
385            if ChkSum==ADC0(4) % Se comprueba el checksum y que los datos
                se han enviado correctamente

                ADC0_LECTURA=(256*ADC0(2)+ADC0(3)); %Obtenemos la
                    lectura
                    %VALORES EXPERIMENTALES
                    %VOLTAJE= ((0.78974358974)*(ADC0_LECTURA))-1617);
                    %VOLTAJE= ((0.804396)*(ADC0_LECTURA))-1647);
390

                %Calculamos el valor analogico del voltaje en mV y le
                    restamos el valor de la tierra virtual tambien en mv
    
```

```

VOLTAJE= ((0.8056640625)*(ADC0_LECTURA))-1650);

395  %VALORES EXPERIMENTALES
      %11.9;14.95;%11.88;%9.80;%99;

      %Calculamos el valor de la corriente en uA (se divide
      entre la
      %R=10K y cambio de signo por el circuito conversor que
      requería
400  %para su medida
CORRIENTE = - (VOLTAJE)/10;          %R=10k

      %Escribimos estos valores en la interfaz
handles.lblcurrentDrainSource.String=num2str(CORRIENTE)
      ;
405  handles.lblVoltageADC.String=num2str(VOLTAJE);

      %REPRESENTACION GRAFICA
while (manual==1) %Se mostraran en la grafica las
      medidas de corriente para un mismo VGS y VDS cada 700
      ms
      cont = cont + 1;
410  x(cont)= cont; %Indica el numero de muestra manual
      actual
      y(cont)= CORRIENTE;

      plot (handles.pltCurrent1,x,y);
      xlabel (handles.pltCurrent1,"samples / (700 ms)"); %
      Titulo eje x
415  ylabel (handles.pltCurrent1,"I (uA)"); %Titulo eje y
end

while (automatic==1) & (run==1) %Grafica para el modo
      automatico

420  %x1 representa los distintos valores de VDS y c los
      valores de
      %VGS empezando por -0.5
      y2(x1,c)= CORRIENTE %Elemento 1 representa numero
      filas con los distintos VDS
425  %Elemento 2 representa numero columnas para cada
      VGS
      x2(x1)= VDS_vector(x1) %Elemento 1 de x2 es el
      elemento 1 de VDS

      if (x1==11) %Cuando hemos cubierto el rango
      inicializamos para empezar desde el minimo

```

```

    rango de VDS
    x1=0;
    c=c+1; %Cambiamos al siguiente valor de VGS
430
end

if (x1==11) & (c==11) %Cuando completamos el
vector para todo el rango de VGS y VDS
graficamos
435 plot(handles.pltCurrent2,x2, y2);
hold (handles.pltCurrent2, 'on'); %Graficamos
las distintas curvas (una curva por cada VGS
)
xlabel(handles.pltCurrent2,"V_DS (v) "); %
Titulo eje x
ylabel(handles.pltCurrent2,"I (uA)"); %Titulo
eje y
440 legend(handles.pltCurrent2,{'VGS=-0.5','VGS
=-0.4','VGS=-0.3','VGS=-0.2','VGS=-0.1','
VGS=0.0'...
'VGS=0.1','VGS=0.2','VGS=0.3','VGS=0.4
','VGS=0.5'},'FontSize',12,'
Location','northwest');

    x1=0;
    c=1;
end

445 %Sumamos a x1 para ir graficando la corriente vs
los distintos valores de VDS (para un mismo VGS)
x1=x1+1;
break;
end
end
450 end

% --- Executes on button press in cmdSaveData.
function cmdSaveData_Callback(hObject, eventdata, handles) %Si
pulsamos la opcion de guardar datos
global VGS_vector VDS_vector y2
455 if hObject.Value==1

Gate_V_1=[VGS_vector(1);VGS_vector(1);VGS_vector(1);VGS_vector(1)
;VGS_vector(1);VGS_vector(1);VGS_vector(1);VGS_vector(1);
VGS_vector(1);VGS_vector(1);VGS_vector(1)];
Gate_V_2=[VGS_vector(2);VGS_vector(2);VGS_vector(2);VGS_vector(2)
;VGS_vector(2);VGS_vector(2);VGS_vector(2);VGS_vector(2);
VGS_vector(2);VGS_vector(2);VGS_vector(2)];
Gate_V_3=[VGS_vector(3);VGS_vector(3);VGS_vector(3);VGS_vector(3)
;VGS_vector(3);VGS_vector(3);VGS_vector(3);VGS_vector(3);

```

```
VGS_vector (3);VGS_vector (3);VGS_vector (3) ] ;  
460 Gate_V_4=[VGS_vector (4);VGS_vector (4);VGS_vector (4);VGS_vector (4)  
;VGS_vector (4);VGS_vector (4);VGS_vector (4);VGS_vector (4);  
VGS_vector (4);VGS_vector (4);VGS_vector (4) ] ;  
Gate_V_5=[VGS_vector (5);VGS_vector (5);VGS_vector (5);VGS_vector (5)  
;VGS_vector (5);VGS_vector (5);VGS_vector (5);VGS_vector (5);  
VGS_vector (5);VGS_vector (5);VGS_vector (5) ] ;  
Gate_V_6=[VGS_vector (6);VGS_vector (6);VGS_vector (6);VGS_vector (6)  
;VGS_vector (6);VGS_vector (6);VGS_vector (6);VGS_vector (6);  
VGS_vector (6);VGS_vector (6);VGS_vector (6) ] ;  
Gate_V_7=[VGS_vector (7);VGS_vector (7);VGS_vector (7);VGS_vector (7)  
;VGS_vector (7);VGS_vector (7);VGS_vector (7);VGS_vector (7);  
VGS_vector (7);VGS_vector (7);VGS_vector (7) ] ;  
Gate_V_8=[VGS_vector (8);VGS_vector (8);VGS_vector (8);VGS_vector (8)  
;VGS_vector (8);VGS_vector (8);VGS_vector (8);VGS_vector (8);  
VGS_vector (8);VGS_vector (8);VGS_vector (8) ] ;  
465 Gate_V_9=[VGS_vector (9);VGS_vector (9);VGS_vector (9);VGS_vector (9)  
;VGS_vector (9);VGS_vector (9);VGS_vector (9);VGS_vector (9);  
VGS_vector (9);VGS_vector (9);VGS_vector (9) ] ;  
Gate_V_10=[VGS_vector (10);VGS_vector (10);VGS_vector (10);  
VGS_vector (10);VGS_vector (10);VGS_vector (10);VGS_vector (10);  
VGS_vector (10);VGS_vector (10);VGS_vector (10) ] ;  
Gate_V_11=[VGS_vector (11);VGS_vector (11);VGS_vector (11);  
VGS_vector (11);VGS_vector (11);VGS_vector (11);VGS_vector (11);  
VGS_vector (11);VGS_vector (11);VGS_vector (11) ] ;  
  
drain_V_1=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
470 drain_V_2=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
drain_V_3=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
drain_V_4=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
drain_V_5=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
drain_V_6=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
475 drain_V_7=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);  
VDS_vector (9);VDS_vector (10);VDS_vector (11) ] ;  
drain_V_8=[VDS_vector (1);VDS_vector (2);VDS_vector (3);VDS_vector  
(4);VDS_vector (5);VDS_vector (6);VDS_vector (7);VDS_vector (8);
```

```

VDS_vector(9);VDS_vector(10);VDS_vector(11)];
drain_V_9=[VDS_vector(1);VDS_vector(2);VDS_vector(3);VDS_vector
(4);VDS_vector(5);VDS_vector(6);VDS_vector(7);VDS_vector(8);
VDS_vector(9);VDS_vector(10);VDS_vector(11)];
drain_V_10=[VDS_vector(1);VDS_vector(2);VDS_vector(3);VDS_vector
(4);VDS_vector(5);VDS_vector(6);VDS_vector(7);VDS_vector(8);
VDS_vector(9);VDS_vector(10);VDS_vector(11)];
drain_V_11=[VDS_vector(1);VDS_vector(2);VDS_vector(3);VDS_vector
(4);VDS_vector(5);VDS_vector(6);VDS_vector(7);VDS_vector(8);
VDS_vector(9);VDS_vector(10);VDS_vector(11)];
480 drain_I_1= [y2(1,1); y2(2,1); y2(3,1); y2(4,1); y2(5,1); y2(6,1);
y2(7,1); y2(8,1); y2(9,1); y2(10,1); y2(11,1)];
drain_I_2= [y2(1,2); y2(2,2); y2(3,2); y2(4,2); y2(5,2); y2(6,2);
y2(7,2); y2(8,2); y2(9,2); y2(10,2); y2(11,2)];
drain_I_3= [y2(1,3); y2(2,3); y2(3,3); y2(4,3); y2(5,3); y2(6,3);
y2(7,3); y2(8,3); y2(9,3); y2(10,3); y2(11,3)];
drain_I_4= [y2(1,4); y2(2,4); y2(3,4); y2(4,4); y2(5,4); y2(6,4);
y2(7,4); y2(8,4); y2(9,4); y2(10,4); y2(11,4)];
485 drain_I_5= [y2(1,5); y2(2,5); y2(3,5); y2(4,5); y2(5,5); y2(6,5);
y2(7,5); y2(8,5); y2(9,5); y2(10,5); y2(11,5)];
drain_I_6= [y2(1,6); y2(2,6); y2(3,6); y2(4,6); y2(5,6); y2(6,6);
y2(7,6); y2(8,6); y2(9,6); y2(10,6); y2(11,6)];
drain_I_7= [y2(1,7); y2(2,7); y2(3,7); y2(4,7); y2(5,7); y2(6,7);
y2(7,7); y2(8,7); y2(9,7); y2(10,7); y2(11,7)];
drain_I_8= [y2(1,8); y2(2,8); y2(3,8); y2(4,8); y2(5,8); y2(6,8);
y2(7,8); y2(8,8); y2(9,8); y2(10,8); y2(11,8)];
drain_I_9= [y2(1,9); y2(2,9); y2(3,9); y2(4,9); y2(5,9); y2(6,9);
y2(7,9); y2(8,9); y2(9,9); y2(10,9); y2(11,9)];
490 drain_I_10=[y2(1,10);y2(2,10);y2(3,10);y2(4,10);y2(5,10);y2(6,10)
;y2(7,10);y2(8,10);y2(9,10);y2(10,10);y2(11,10)];
drain_I_11=[y2(1,11);y2(2,11);y2(3,11);y2(4,11);y2(5,11);y2(6,11)
;y2(7,11);y2(8,11);y2(9,11);y2(10,11);y2(11,11)];

%Almacenamos en una tabla de excel los datos obtenidos que
tendran un
495 %formato en el que la primera columna sera un valor de VGS para
todo el
%rango de VDS (2a columna) con la correspondiente corriente (3a
columna)
%A continuacion la misma disposicion para cada VGS distinto

T = table(Gate_V_1, drain_V_1, drain_I_1, ...
500 Gate_V_2, drain_V_2, drain_I_2, ...
Gate_V_3, drain_V_3, drain_I_3, ...
Gate_V_4, drain_V_4, drain_I_4, ...
Gate_V_5, drain_V_5, drain_I_5, ...
Gate_V_6, drain_V_6, drain_I_6, ...

```

```

505     Gate_V_7, drain_V_7, drain_I_7, ...
        Gate_V_8, drain_V_8, drain_I_8, ...
        Gate_V_9, drain_V_9, drain_I_9, ...
        Gate_V_10, drain_V_10, drain_I_10, ...
        Gate_V_11, drain_V_11, drain_I_11);

510     writetable(T,'OCEt.xls','Sheet',1);

end

515     % --- Executes when user attempts to close figure1.
function figure1_CloseRequestFcn(hObject, eventdata, handles)
global SerCOM Tempor
stop(Tempor);           %Se para y se borra el temporizador
520 delete(Tempor);
clear Tempor;
fclose(SerCOM);
delete(SerCOM)         %Se cierra y se limpia el puerto serie
clear SerCOM
525 delete(hObject);

```

C.3. Arduino

```

//NOTA: las salidas de DAC en el DUE, van desde 0.55V a
        2.75V
// (2.75-0.55)/4096=0.537mV Rango de resolución

//VALORES EXPERIMENTALES
5 // VG = -0.5      + 0.5    ---> DAC1 (1.15--1140)    ----
        (2.15---3020)
// VDS= - 1      0        ---> DAC2 (0.65--200)    ----
        (1.65---2075)

//VALORES TEÓRICOS
// VG = -0.5      + 0.5    ---> DAC1 (1.15--1117)    ----
        (2.15---2978)
10 // VDS= - 1      0        ---> DAC2 (0.65--186)    ----
        (1.65---2048)

//Declaraciones de variables
byte Chksum; //Variable para realizar el Chksum
byte Recdata; //Variable para la lectura de datos por el
        puerto serie
15

```

```
long lectura_adc[11]={}; //Array para almacenar las
    lecturas analógicas
long lectura_promedio=0;//Variable para calcular la media
    de las lecturas analógicas
byte datos[3]; //Array para almacenar los datos leídos por
    el puerto serie

20 void setup()
    {

        Serial.begin(115200); //Comunicación a maxima velocidad
            por puerto serie (0(RX),1(TX))
        Serial3.begin(115200); //Comunicación a maxima velocidad
            por puerto serie (15(RX),14(TX)), para comunicarnos con
            Matlab
25 pinMode (A0, INPUT); //Pin de entrada analógica, medidor
            corriente

        //Establecemos una resolución de 12 bits para las funciones
            analógicas de leer y escribir
        analogWriteResolution(12);
        analogReadResolution(12);
30 //Empezamos con valores de 0 en los DAC
        analogWrite(DAC0,0);delay(10);
        analogWrite(DAC1,0);delay(10);
    }

35 void loop()
    {
        byte Chksum, adc0_h, adc0_l;//Declaración de variables
            empleadas en el Chksum y la transmisión de datos a
            Matlab
        if (Serial3.available() > 0) //Si tenemos datos en el
            puerto serie 3
40     {
            byte Recdata= Serial3.readBytes(datos, 3); //Lee el
                puerto serie 3 y los guarda en el array datos

            if (datos[0]== 170) //Si el primer dato es el número 170
                significa que la comunicación es correcta
            {
45         //VALORES EXPERIMENTALES
                //int vg1 =map(datos[1],115,215,1150,3030); //1130,
                    2990);
                //int vds1=map(datos[2],65,165,220,2090); //200,2050);
```

```
50 //int vg1 =map(datos[1],115,215,1140,2990);
//int vds1=map(datos[2],65,165,212,2075);

//Leemos los datos de VG y VDS, están multiplicados
//x100 para poder realizar el mapeo
//Convertimos estos valores a su equivalente digital
//mediante la función map
int vg1 =map(datos[1],115,215,1117,2978);
int vds1=map(datos[2],65,165,186,2048);

55 //Escribimos los valores en los DAC correspondientes
analogWrite(DAC0,vg1);
analogWrite(DAC1,vds1);

60 lectura_promedio=0; //inicializar promedio a 0

for (int i=0; i<10; i++) //Bucle para realizar la
//lectura analógica 10 veces y calcular su media
{
65 //lectura_adc[i]= analogRead(A0);
lectura_promedio += lectura_adc[i];
}

lectura_promedio = lectura_promedio/10;

70 //Se realizan operaciones con el valor promedio leído y
//se envían al programa de Matlab por el puerto serie
//mediante
//un Chksum para comprobar que la comunicación se
//produce de forma correcta
adc0_h = lectura_promedio / 256;
adc0_l = lectura_promedio % 256;
Serial3.write(85);
75 Serial3.write(adc0_h);
Serial3.write(adc0_l);
Chksum= (85 + adc0_h + adc0_l) %256;
Serial3.write(Chksum);
}
80 }
}
```

Apéndice D

Resultados de la adquisición de datos mediante Matlab (I_{DS} vs V_{DS})

SOLUCIÓN PBS

V_{DS} (V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=-0.5$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=-0.4$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=-0.3$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=-0.2$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=-0.1$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0$ V)
0	-13.958705	-11.322449	-10.105715	-9.362156	-8.5510003	-8.348211429
-0.1	-20.44795	-17.811694	-16.865346	-15.648612	-15.107842	-14.90505277
-0.2	-26.869598	-24.571324	-23.286994	-22.408242	-21.799876	-21.46189412
-0.3	-33.899614	-31.060569	-29.979028	-29.100276	-28.289121	-27.74835025
-0.4	-40.53666	-37.887796	-36.671062	-35.521925	-34.643173	-34.10240269
-0.5	-47.486471	-44.647426	-43.092711	-41.943574	-41.064822	-40.45645513
-0.6	-54.719275	-51.136671	-49.649552	-48.500415	-47.554067	-46.81050756
-0.7	-61.073327	-57.55832	-56.071201	-54.854468	-53.772927	-52.96177109
-0.8	-67.630169	-64.115161	-62.49285	-61.20852	-60.059383	-59.45101613
-0.9	-74.524992	-70.604406	-68.914498	-67.562572	-66.413435	-65.80506857

Tabla D.1: Resultados con solución PBS 1

V_{DS} (V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0.1$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0.2$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0.3$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0.4$ V)	I_{DS} (μ A)($V_{GS}=0.5$ V)
0	-8.2130188	-8.1454225	-8.0778262	-8.0778262	-7.6722484
-0.1	-14.431879	-14.364282	-14.499475	-14.026301	-13.958705
-0.2	-20.853527	-20.785931	-20.583142	-20.44795	-20.177564
-0.3	-27.139984	-26.937195	-26.937195	-26.599213	-26.328828
-0.4	-33.629229	-33.358843	-33.223651	-32.818073	-32.344899
-0.5	-39.848088	-39.510107	-39.442511	-38.969336	-38.496162
-0.6	-45.999352	-45.864159	-45.593774	-44.985407	-44.57983
-0.7	-52.353404	-52.150615	-51.745038	-51.204267	-50.460708
-0.8	-58.775053	-58.301879	-57.896301	-57.287934	-56.409183
-0.9	-64.723528	-64.723528	-64.047565	-63.168813	-62.49285

Tabla D.2: Resultados con solución PBS 2

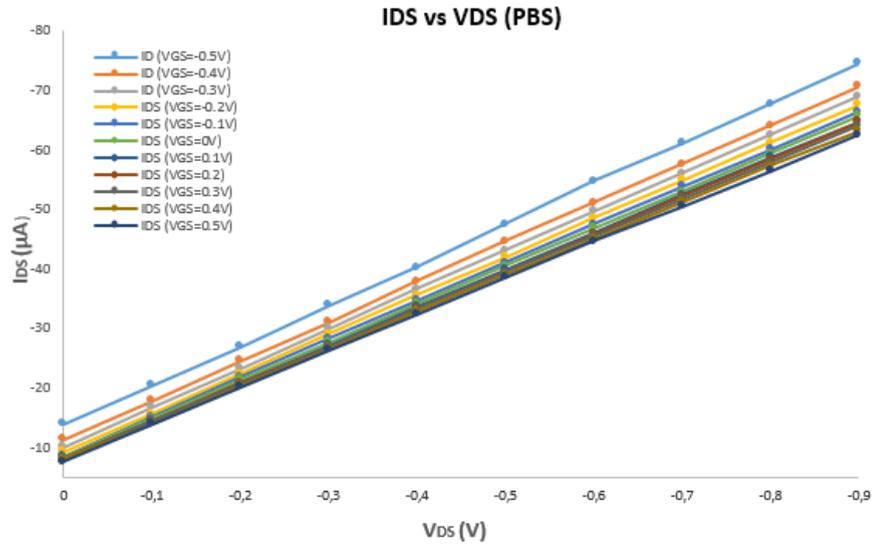


Figura D.1: I_{DS} vs V_{DS} solución PBS.

Disolución de AA $10^{-1}M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-13.21515	-11.39005	-10.3761	-8.145423	-6.52311	-5.44157
-0.1	-17.20333	-14.76986	-14.0939	-12.80957	-10.3761	-8.956578
-0.2	-20.85353	-18.82564	-17.40612	-16.25698	-14.16149	-12.40399
-0.3	-24.84171	-22.34065	-20.85353	-19.43401	-17.47371	-15.37823
-0.4	-29.03268	-26.26123	-24.30094	-22.81382	-20.58314	-18.35246
-0.5	-32.48009	-29.64105	-27.88354	-25.92325	-23.82776	-21.59709
-0.6	-37.00904	-33.02086	-30.99297	-29.10028	-26.8696	-24.50373
-0.7	-43.2279	-36.53587	-34.2376	-32.20971	-29.70864	-27.61316
-0.8	-51.27186	-40.11847	-37.41462	-35.18394	-32.81807	-30.38461
-0.9	-56.1388	-43.02511	-40.45646	-38.09058	-35.85991	-33.69682

Tabla D.3: Resultados con disolución de AA $10^{-1}M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-5.44157	-5.306378	-5.171185	-4.833204	-3.819259
-0.1	-8.483404	-8.415808	-8.213019	-7.537056	-6.117533
-0.2	-11.72803	-11.32245	-10.91687	-10.24091	-8.415808
-0.3	-14.83746	-14.29669	-13.82351	-12.80957	-10.78168
-0.4	-17.54131	-17.06813	-16.45977	-15.31063	-13.21515
-0.5	-20.44795	-19.5692	-18.75804	-17.94689	-15.44582
-0.6	-23.55738	-22.27305	-20.85353	-20.17756	-17.7441
-0.7	-26.32883	-25.31488	-23.48978	-22.47584	-20.31276
-0.8	-29.43826	-28.01874	-26.39642	-24.9769	-22.88142
-0.9	-32.07451	-30.79018	-28.89749	-27.68075	-25.17969

Tabla D.4: Resultados con disolución de AA $10^{-1}M$ 2

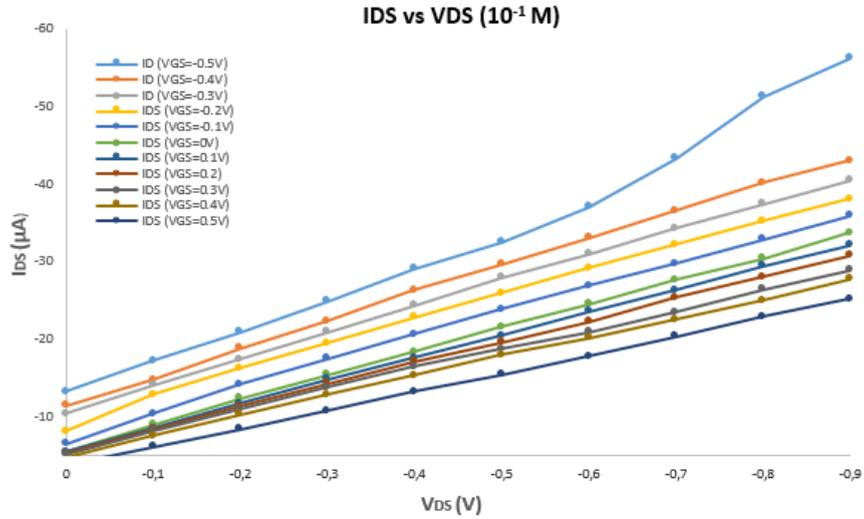


Figura D.2: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-1}M$.

Disolución de AA $10^{-2}M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-11.7280266	-10.038119	-8.8213855	-8.8213855	-7.13147798	-6.45551496
-0.1	-17.5413086	-14.6346676	-13.5531267	-13.1475489	-11.9984118	-10.4436968
-0.2	-24.3009388	-19.0960235	-18.2848679	-17.5413086	-16.7301529	-14.8374565
-0.3	-30.7225876	-24.0305536	-22.6786276	-21.9350682	-20.98872	-19.0284272
-0.4	-35.3191361	-29.03268	-27.1399835	-26.3288279	-25.1120945	-22.8814165
-0.5	-39.5101069	-33.7644212	-31.6013395	-30.5197987	-29.1002763	-27.0723872
-0.6	-43.9714629	-38.2257771	-35.9950992	-34.7783657	-33.2912471	-31.3309543
-0.7	-48.703204	-42.5519405	-40.2536662	-38.8341439	-37.2794289	-35.4543287
-0.8	-52.7589822	-46.9457002	-44.7826185	-43.0927109	-41.3352071	-39.7128958
-0.9	-56.8147603	-51.3394598	-49.1763782	-47.4864706	-45.3909852	-43.8362703

Tabla D.5: Resultados con disolución de AA $10^{-2}M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-6.25272605	-6.38791866	-5.91474454	-4.9683963	-4.36002958
-0.1	-10.5788894	-10.1733116	-10.038119	-8.61859664	-7.6046521
-0.2	-14.5670713	-14.2290897	-13.7559156	-12.3363933	-11.1872561
-0.3	-18.6228494	-18.082079	-17.406116	-16.1217862	-14.7022639
-0.4	-22.6786276	-22.0702608	-21.1239126	-19.7043903	-18.1496753
-0.5	-26.3288279	-25.8556538	-24.7065166	-23.3545906	-21.7998756
-0.6	-30.2494134	-29.5734504	-28.4243133	-26.8695983	-25.3824797
-0.7	-34.2375953	-33.1560545	-32.0069173	-30.5197987	-28.9650837
-0.8	-38.2257771	-36.8738511	-35.6571176	-34.3051916	-32.615284
-0.9	-42.4167479	-40.7268403	-39.3749143	-37.8201993	-36.1978881

Tabla D.6: Resultados con disolución de AA $10^{-2}M$ 2

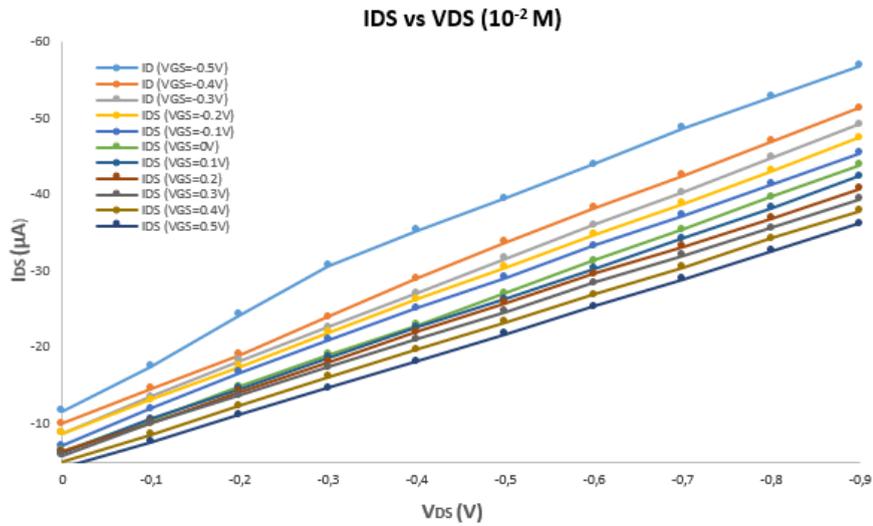


Figura D.3: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-2} M$.

Disolución de AA $3 \cdot 10^{-3} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-12.53918	-10.24091	-9.429752	-9.024174	-7.537056	-6.7259
-0.1	-18.96083	-15.7838	-14.56707	-14.22909	-13.01236	-11.59283
-0.2	-25.92325	-21.12391	-19.90718	-19.29881	-18.42006	-16.73015
-0.3	-32.3449	-26.66681	-25.24729	-24.30094	-23.42219	-21.59709
-0.4	-37.41462	-32.48009	-30.4522	-29.43826	-28.22152	-26.46402
-0.5	-42.48434	-37.95539	-35.72471	-34.57558	-33.22365	-31.60134
-0.6	-47.62166	-43.09271	-40.92963	-39.51011	-38.09058	-36.53587
-0.7	-52.62379	-48.23003	-45.99935	-44.51223	-43.02511	-41.538
-0.8	-57.62592	-53.43495	-51.27186	-49.58196	-47.89205	-46.67531
-0.9	-62.49285	-58.77505	-56.54438	-54.78687	-52.82658	-51.60985

Tabla D.7: Resultados con disolución de AA $3 \cdot 10^{-3} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-6.523111	-6.590708	-6.18513	-5.373974	-4.833204
-0.1	-11.32245	-11.18726	-10.98447	-9.902926	-8.956578
-0.2	-16.32458	-15.919	-15.58102	-14.43188	-13.41793
-0.3	-21.05632	-20.65074	-20.10997	-18.89323	-17.6765
-0.4	-25.85565	-25.38248	-24.43613	-23.28699	-22.13786
-0.5	-30.4522	-29.7903	-29.10028	-27.68075	-26.39642
-0.6	-35.25154	-34.64317	-33.42644	-32.20971	-30.85778
-0.7	-40.18607	-39.10453	-37.8202	-36.73866	-35.18394
-0.8	-45.1206	-43.90387	-42.34915	-41.33521	-39.78049
-0.9	-50.19032	-48.56801	-47.08089	-45.72897	-44.30944

Tabla D.8: Resultados con disolución de AA $3 \cdot 10^{-3} M$ 2

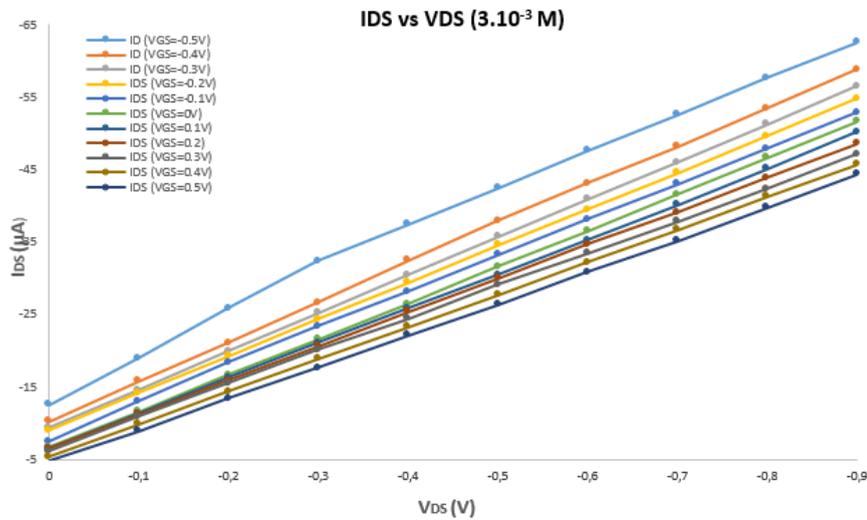


Figura D.4: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $3 \cdot 10^{-3} M$.

Disolución de AA $10^{-3} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-14.0939	-11.86322	-9.497349	-8.753789	-8.483404	-7.807441
-0.1	-20.58314	-18.14968	-16.66256	-14.90505	-14.63467	-13.68832
-0.2	-26.6681	-24.36854	-23.2194	-21.19151	-20.65074	-20.04237
-0.3	-34.50798	-30.4522	-29.37066	-27.27518	-26.59921	-25.92325
-0.4	-41.33521	-36.60347	-35.25154	-33.29125	-33.61528	-31.80413
-0.5	-47.41887	-42.82233	-41.4028	-39.30732	-38.49616	-37.68501
-0.6	-53.23216	-49.31157	-47.35128	-45.45858	-44.44464	-43.49829
-0.7	-59.18063	-55.53043	-53.36735	-51.54225	-50.19032	-49.17638
-0.8	-65.12911	-61.6141	-59.31582	-57.69351	-56.27399	-55.05726
-0.9	-71.34797	-67.83296	-65.53468	-63.77718	-62.01968	-60.87054

Tabla D.9: Resultados con disolución de AA $10^{-3} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-7.334267	-7.199074	-6.523111	-6.387919	-5.779552
-0.1	-13.28274	-13.28274	-12.1336	-11.79562	-11.18726
-0.2	-19.23122	-18.89323	-17.81169	-17.33852	-16.79775
-0.3	-24.90931	-24.70652	-23.35459	-22.94901	-22.07026
-0.4	-30.85778	-30.24941	-28.96508	-28.49191	-27.34277
-0.5	-36.40068	-36.0627	-34.57558	-34.03481	-32.54769
-0.6	-42.21396	-41.67319	-40.52405	-39.51011	-37.8878
-0.7	-48.16243	-47.28368	-46.40493	-45.1882	-43.16031
-0.8	-54.1785	-52.96177	-52.21821	-51.00148	-48.43282
-0.9	-59.99179	-58.77505	-57.76111	-56.54438	-54.44889

Tabla D.10: Resultados con disolución de AA $10^{-3} M$ 2

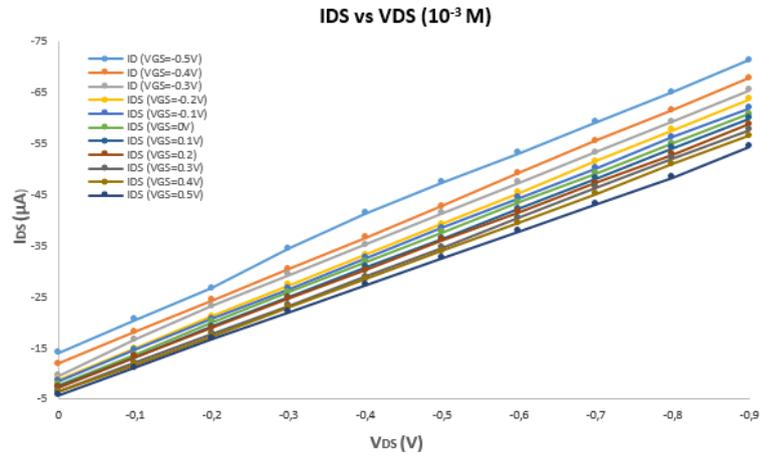


Figura D.5: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-3} M$.

Disolución de AA $5 \cdot 10^{-4} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-13.28274	-11.32245	-9.429752	-8.415808	-8.145423	-7.469459
-0.1	-20.38035	-18.28487	-16.86535	-15.24303	-14.83746	-14.16149
-0.2	-27.47797	-25.11209	-24.16575	-22.07026	-21.59709	-21.05632
-0.3	-35.52193	-31.93932	-30.92538	-28.96508	-28.42431	-28.01874
-0.4	-43.16031	-38.76655	-37.68501	-35.79231	-35.11635	-34.77837
-0.5	-49.98753	-45.72897	-44.51223	-42.61954	-42.07877	-41.4704
-0.6	-56.74716	-52.96177	-51.27186	-49.44676	-48.63561	-48.16243
-0.7	-63.70958	-59.7214	-58.09909	-56.1388	-55.19245	-54.71927
-0.8	-70.53681	-66.61622	-64.85872	-63.03362	-61.6141	-61.34371
-0.9	-77.56683	-73.37585	-71.61835	-69.72565	-68.17094	-68.10334

Tabla D.11: Resultados con disolución de AA $5 \cdot 10^{-4} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-6.928689	-6.996285	-6.387919	-6.320322	-6.18513
-0.1	-13.62072	-13.75592	-12.87716	-12.67437	-12.74197
-0.2	-20.24516	-20.44795	-19.5016	-19.23122	-19.36641
-0.3	-27.13998	-26.93719	-25.99085	-25.72046	-25.78806
-0.4	-33.76442	-33.69682	-32.54769	-32.3449	-32.07451
-0.5	-40.25367	-40.18607	-39.23972	-38.90174	-38.42857
-0.6	-46.8781	-46.81051	-45.86416	-45.1882	-44.85021
-0.7	-53.50254	-53.23216	-52.4866	-51.47465	-51.27186
-0.8	-60.19458	-59.7214	-59.11303	-57.9639	-57.49072
-0.9	-66.75142	-66.07545	-65.60228	-64.72353	-63.84478

Tabla D.12: Resultados con disolución de AA $5 \cdot 10^{-4} M$ 2

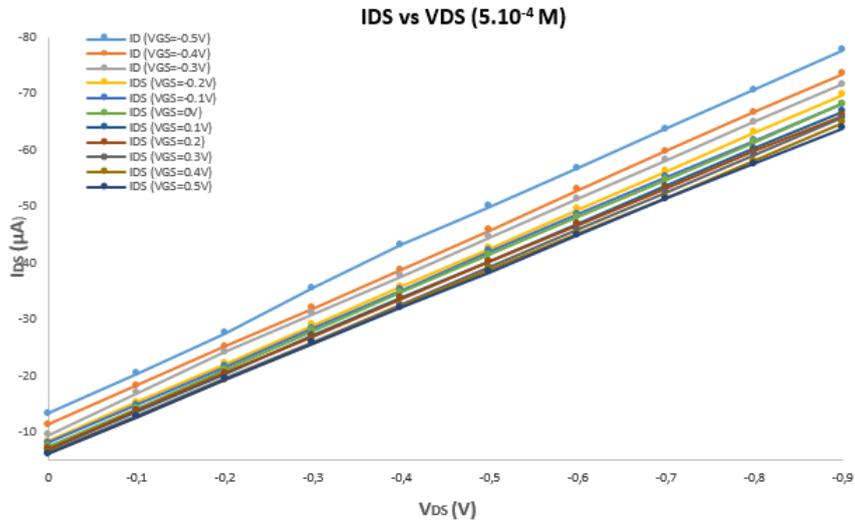


Figura D.6: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $5 \cdot 10^{-4} M$.

Disolución de AA $2 \cdot 10^{-4} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-14.16149	-10.91687	-9.902926	-8.821386	-8.213019	-7.875037
-0.1	-21.19151	-17.81169	-17.06813	-15.58102	-15.37823	-14.63467
-0.2	-27.88354	-25.0445	-23.96296	-22.40824	-22.40824	-21.3943
-0.3	-34.84596	-32.3449	-30.79018	-29.37066	-29.30307	-28.08633
-0.4	-41.74078	-39.7129	-37.61741	-36.26548	-35.9275	-34.91356
-0.5	-48.97359	-46.60772	-44.44464	-43.09271	-42.82223	-41.538
-0.6	-56.94995	-53.36735	-51.33946	-50.05513	-49.64955	-48.23003
-0.7	-64.79112	-60.26217	-58.23428	-56.74716	-56.20639	-54.92206
-0.8	-71.75354	-67.0218	-64.85872	-63.70958	-62.83083	-61.81689
-0.9	-78.37798	-73.84903	-71.41556	-70.53681	-69.38767	-68.50892

Tabla D.13: Resultados con disolución de AA $2 \cdot 10^{-4} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-7.672248	-7.739845	-7.469459	-7.469459	-7.266671
-0.1	-14.49947	-14.29669	-14.16149	-14.0939	-13.68832
-0.2	-21.46189	-21.05632	-20.92112	-20.78593	-20.24516
-0.3	-28.35672	-27.68075	-27.47797	-27.34277	-26.73441
-0.4	-35.04875	-34.50798	-34.2376	-33.96721	-33.22365
-0.5	-41.74078	-41.06482	-40.92963	-40.59165	-39.6453
-0.6	-48.50042	-47.48647	-47.55407	-47.0133	-46.20214
-0.7	-55.19245	-53.90812	-54.11091	-53.36735	-52.82658
-0.8	-61.74929	-60.73535	-60.6675	-59.58621	-59.31582
-0.9	-68.10334	-67.42738	-67.22459	-65.87266	-65.94026

Tabla D.14: Resultados con disolución de AA $2 \cdot 10^{-4} M$ 2

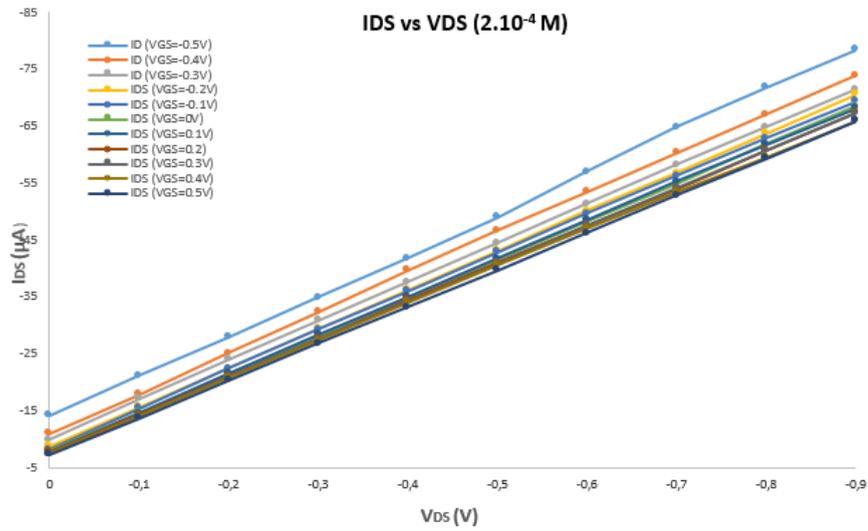


Figura D.7: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $2 \cdot 10^{-4} M$.

Disolución de AA $10^{-4} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-13.82351	-11.79562	-10.71408	-10.03812	-9.429752	-9.024174
-0.1	-20.98872	-19.02843	-17.40612	-16.73015	-15.98659	-15.8514
-0.2	-28.6947	-25.92325	-24.50373	-23.69257	-22.74622	-22.54343
-0.3	-35.58952	-32.61528	-31.46615	-30.5198	-29.50585	-29.37066
-0.4	-42.95752	-39.51011	-38.22578	-37.21183	-36.19789	-35.9951
-0.5	-49.71715	-46.33733	-45.053	-44.03906	-42.88992	-42.68713
-0.6	-56.47678	-53.29975	-51.88023	-50.73109	-49.58196	-49.24397
-0.7	-63.23641	-60.05938	-58.43707	-57.08515	-56.27399	-55.86841
-0.8	-70.33402	-66.81901	-65.2643	-63.97997	-63.03362	-62.22246
-0.9	-78.04	-73.37585	-71.95633	-70.40162	-69.65806	-68.8469

Tabla D.15: Resultados con disolución de AA $10^{-4} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-8.483404	-8.483404	-8.415808	-8.618597	-8.551
-0.1	-15.24303	-15.17544	-15.04025	-14.97265	-14.90505
-0.2	-21.93507	-21.79988	-21.66468	-21.52949	-21.46189
-0.3	-28.6271	-28.35672	-28.15393	-28.15393	-27.74835
-0.4	-35.19394	-35.04875	-34.77837	-34.50798	-34.2376
-0.5	-41.74078	-41.60559	-41.26761	-40.92963	-40.65924
-0.6	-48.36522	-48.09484	-47.55407	-47.35128	-47.0133
-0.7	-54.78687	-54.65168	-54.04331	-53.90812	-53.09696
-0.8	-61.41131	-61.14092	-60.39736	-60.32977	-59.51861
-0.9	-67.90055	-67.42738	-66.81901	-66.68382	-65.73747

Tabla D.16: Resultados con disolución de AA $10^{-4} M$ 2

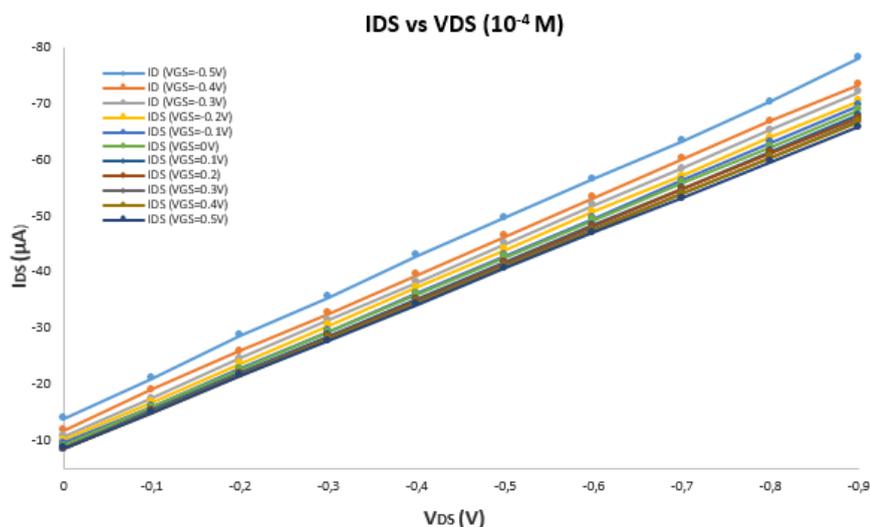


Figura D.8: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-4}M$.

Disolución de AA $10^{-5}M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-14.76986	-12.60678	-11.25485	-10.3761	-10.10572	-9.902926
-0.1	-21.79988	-19.70439	-17.7441	-17.27092	-16.59496	-16.39217
-0.2	-28.35672	-26.39642	-24.63892	-24.03055	-23.2194	-22.94901
-0.3	-35.72471	-32.95327	-31.19576	-30.72259	-29.84384	-29.50585
-0.4	-43.09271	-39.6453	-37.8878	-37.21183	-36.40068	-36.0627
-0.5	-49.64955	-46.33733	-44.57983	-43.70108	-42.75473	-42.55194
-0.6	-56.20639	-52.96177	-51.20427	-50.25792	-49.31157	-48.97359
-0.7	-62.76323	-59.58621	-57.69351	-56.88236	-55.73322	-55.46283
-0.8	-69.86085	-66.27824	-64.45314	-63.23641	-62.49285	-61.74929
-0.9	-76.1473	-72.83508	-70.60441	-69.65806	-68.8469	-68.17094

Tabla D.17: Resultados con disolución de AA $10^{-5}M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-9.632541	-9.29456	-9.226963	-8.821386	-8.821386
-0.1	-15.8514	-15.7838	-15.64861	-15.17544	-15.17544
-0.2	-22.27305	-22.07026	-21.93507	-21.46189	-21.59709
-0.3	-28.82989	-28.49191	-28.28912	-27.81595	-27.81595
-0.4	-35.25154	-34.98115	-34.71077	-33.96721	-34.03481
-0.5	-41.74078	-41.33521	-40.99723	-40.18607	-40.18607
-0.6	-48.09484	-47.75686	-47.28368	-46.47253	-46.20214
-0.7	-54.2461	-54.04331	-53.43495	-53.02937	-52.4886
-0.8	-60.80294	-60.39736	-59.7214	-59.11303	-58.57226
-0.9	-67.15699	-66.81901	-66.00786	-65.12911	-64.52074

Tabla D.18: Resultados con disolución de AA $10^{-5}M$ 2

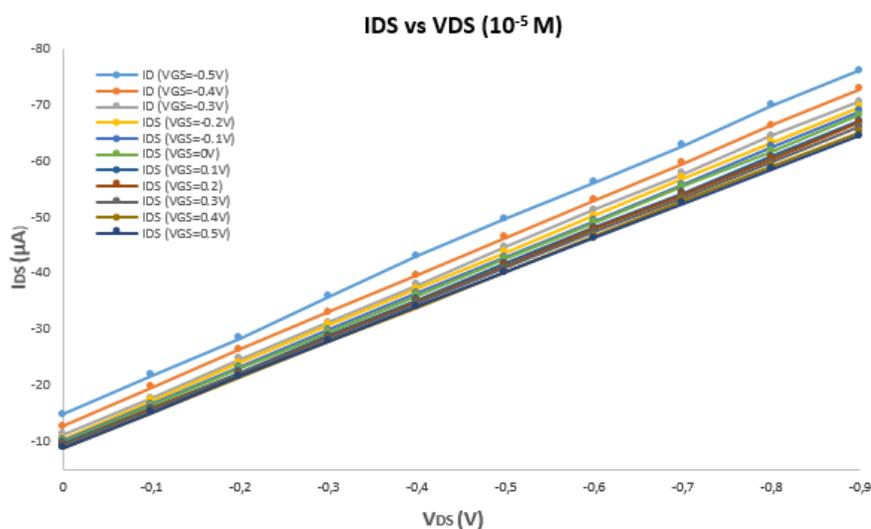


Figura D.9: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-5} M$.

Disolución de AA $10^{-6} M$

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.5V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=-0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0V)$
0	-11.59283	-8.888982	-7.537056	-6.793496	-6.117533	-5.779552
-0.1	-17.81169	-15.17544	-13.9587	-13.01236	-12.2688	-11.99841
-0.2	-24.09815	-21.79988	-20.38035	-19.5016	-18.69045	-18.21727
-0.3	-30.72259	-28.01874	-26.802	-25.78806	-24.9769	-24.30094
-0.4	-37.14424	-34.50798	-33.29125	-32.14211	-31.0657	-30.4522
-0.5	-43.70108	-40.92963	-39.44251	-38.29337	-37.27943	-36.67106
-0.6	-50.6635	-47.28368	-45.66137	-44.37704	-43.43069	-42.68713
-0.7	-56.81476	-53.43495	-51.81263	-50.5283	-49.58196	-48.63651
-0.8	-62.89843	-59.789	-58.09909	-56.74716	-55.59803	-54.92206
-0.9	-69.38767	-65.87266	-64.18276	-62.76323	-61.6141	-60.93813

Tabla D.19: Resultados con disolución de AA $10^{-6} M$ 1

$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.1V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.2V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.3V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.4V)$	$I_{DS}(\mu A)(V_{GS}=0.5V)$
0	-5.847148	-5.644359	-5.509167	-5.44157	-5.306378
-0.1	-11.72803	-11.45764	-11.45764	-11.32245	-11.18726
-0.2	-17.87929	-17.7441	-17.6765	-17.20333	-17.20333
-0.3	-23.89536	-23.82776	-23.55738	-23.28699	-22.94901
-0.4	-30.11422	-29.84384	-29.50585	-29.10028	-28.76229
-0.5	-36.19789	-35.65712	-35.45433	-35.11635	-34.57558
-0.6	-42.01117	-41.87598	-41.4704	-40.86203	-40.45646
-0.7	-48.29763	-47.89205	-47.28368	-46.67531	-46.13454
-0.8	-54.38129	-53.77293	-53.29975	-52.4886	-51.74504
-0.9	-60.26217	-59.7214	-59.18063	-58.23428	-57.55832

Tabla D.20: Resultados con disolución de AA $10^{-6} M$ 2

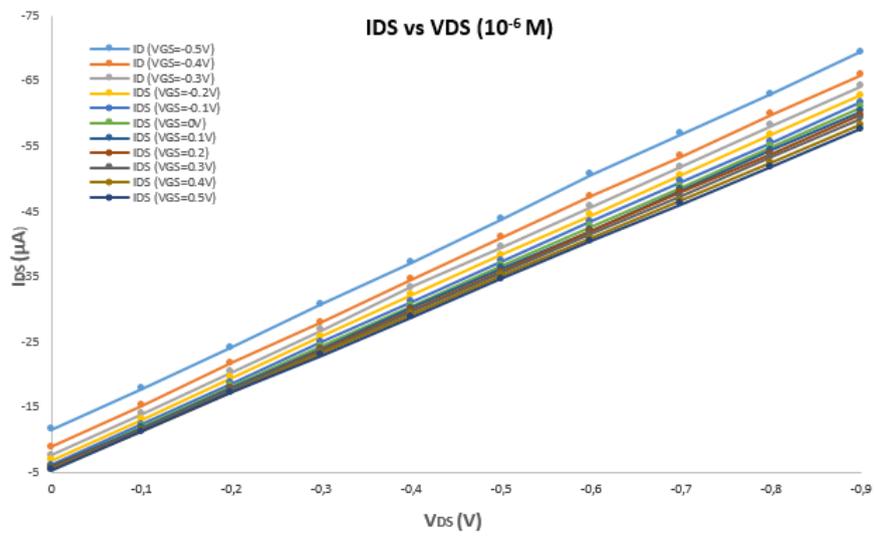


Figura D.10: I_{DS} vs V_{DS} de disolución de AA $10^{-6} M$.

Apéndice E

Estudio económico

Para poder realizar un pequeño estudio económico se ha elaborado un presupuesto del coste que podría conllevar los distintos elementos necesarios para la implementación del equipo electrónico portátil para determinar AA.

Precios por unidad

Ref	Unidad	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Total (€)
d1	u.	<i>Sistema electrónico portátil para la determinación de ácido ascórbico mediante transistores electroquímicos orgánicos incluyendo elementos necesarios para su conexión y no incluyendo los transistores</i>			
m1	u.	Caja de ABS, Frontal Inclinado, 138 x 190 x 47,5mm	26,56	1	26,56
m2	u.	Conector de borde TE Connectivity, paso 2,54mm, 12 contactos, 2 filas, Orificio Pasante, Hembra, 3A	2,40	1	2,40
m3	u.	PowerBank 3600 mAh USB	4,13	1	4,13
m4	u.	Circuito impreso	3,32	1	3,32
R1	u.	Resistencia 100k	0,03	2	0,06
R2	u.	Resistencia 10k	0,03	1	0,03
OA	u.	MCP6291 MicroChip	0,59	4	2,38
C1	u.	Condensador 100nF	0,06	4	0,22
m5	u.	Arduino Due	35,00	1	35,00
m6	u.	Cable USB Tipo A macho a Micro tipo B macho	2,90	1	2,90
m7	u.	Pantalla LCD 16x2 AZUL HD44780 retroiluminado ARDUINO + módulo I2C	3,11	1	3,11
m8	u.	Kit 40 Jumpers de 20cm Macho/Macho	2,06	1	2,06

Precio total equipo	82,17
----------------------------	--------------

Precio total (+IVA)	99,43
----------------------------	--------------

Uno de los objetivos de este trabajo era conseguir un equipo portátil más económico que los que se pueden encontrar en el mercado. Según el presupuesto elaborado el equipo costaría 82,17 euros. Dentro de este precio aún cabría la posibilidad de abaratar costes eligiendo otro tipo de carcasa o adquiriendo un Arduino Due de otro fabricante ya que los precios oficiales de Arduino suelen ser un poco más elevados que adquirir su imitación por medio de distintos fabricantes.

Al inicio del trabajo, se ha hablado de diferentes técnicas que existen para la detección de AA. Dentro de los equipos o métodos comercializados con el fin de la detección de AA son diversas las opciones que utilizan alguna de dichas técnicas, así como su coste.

Por ejemplo, una de las opciones más económicas es la de los kits de detección de AA que emplean yodometría. La empresa HANNA Instruments, ofrece un Kit para Test de Ácido Ascórbico de 10 a 200 mg/l (resolución de 10 mg/l) por 76 euros. Este test se basa en un método yodométrico y ofrece 100 tiras para 100 usos. La concentración se determina según el número de gotas de la solución reactiva que sean necesarias para que la tira cambie de color. Un recambio de 100 tiras cuesta 48 euros. Si no tenemos en cuenta la necesidad de recambios o de transistores, este método es prácticamente del mismo precio que el equipo diseñado. Sin embargo, la solución reactiva habrá de reponerse en algún momento mientras que el equipo se puede continuar usando indefinidamente.

En cuanto a precisión, este kit ofrecería mayor precisión y rango que el equipo en las concentraciones menores que $3 \cdot 10^{-3} M$ (528.36 mg/l) alcanzando concentraciones de hasta $5,67 \cdot 10^{-5} M$. Sin embargo, el equipo diseñado abarca un rango mayor y es capaz de detectar concentraciones mayores que el kit. Estos tests, con los que se determina la concentración de AA mediante el cambio de color son de las opciones más abundantes en el mercado y aún existen variantes más económicas como es el test de la marca Merck, que cubre concentraciones mayores que las del test de HANNA Instruments aunque con una menor resolución (50-100-200-300-500-700-1000-2000 mg/l). Además, este último está disponible a un precio de 50,10 euros.

Resumiendo, aunque económicamente parezca más rentable este tipo de kits, como concepto global el equipo diseñado presenta una mayor rentabilidad y resolución ya que presenta la posibilidad de poder ser utilizado para una adquisición de datos y posibles modificaciones futuras de mejora sin que eso suponga elevar su precio.

Por otro lado, la empresa Quirumed presenta un Espectrofotómetro Visible Serie 4200 Modelo 4211/20. Además de análisis cualitativos, este dispositivo es capaz de analizar análisis cuantitativos de concentraciones en el rango UV-visible. Su funcionamiento es muy similar al del equipo diseñado: mediante 9 muestras, establece la ecuación de una curva modelo con la que posteriormente calculará la concentración de las diferentes muestras introducidas. Este dispositivo, se basa en un método espectrofotométrico pero su comportamiento sigue el mismo pensamiento que el equipo diseñado. La principal diferencia es que este dispositivo tiene un precio de 1861,50 euros y a pesar de no ser de gran tamaño tiene un peso de 12kg por lo que resulta bastante caro y no tan portátil como el aquí presentado.

Por último, una de las principales aplicaciones de los equipos de detección de AA es determinar su concentración en zumos. Para ellos se suelen utilizar equipos de cromatografía líquida HPLC. El precio de estos equipos varía entre los 4.000 y 10.000 euros depende del modelo. De nuevo, supone un precio muy elevado por lo que conseguir un equipo que se aproxime a las mediciones que se podrían conseguir con un HPLC por un precio de 82,17 euros resulta un ahorro importante, además de incorporar importantes facilidades de manejo y transporte respecto a este tipo de equipos.

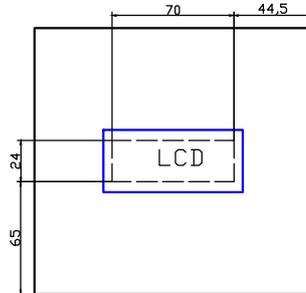
En conclusión, el objetivo económico del trabajo de diseñar un equipo portátil más económico que los que actualmente se encuentran en el mercado se ha conseguido. Por supuesto, la precisión que se obtiene no es la misma que con por ejemplo, un equipo de cromatografía líquida pero para dar valores aproximados de las concentraciones de AA, el equipo presentado resulta mucho más económico, portátil y accesible, además de ofrecer la posibilidad de incorporar mejoras.

Apéndice F

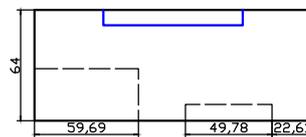
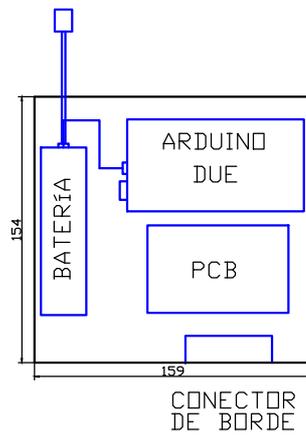
Planos

En este apartado se muestran los distintos esquemas donde se puede observar como quedarían dispuestos los elementos que conforman el sistema portátil (en color azul), utilizando una carcasa de dimensiones cuadradas y de frontal inclinado respectivamente.

PARTE SUPERIOR DE LA CARCASA



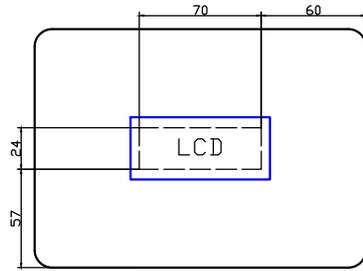
DISPOSICIÓN DE LOS ELEMENTOS



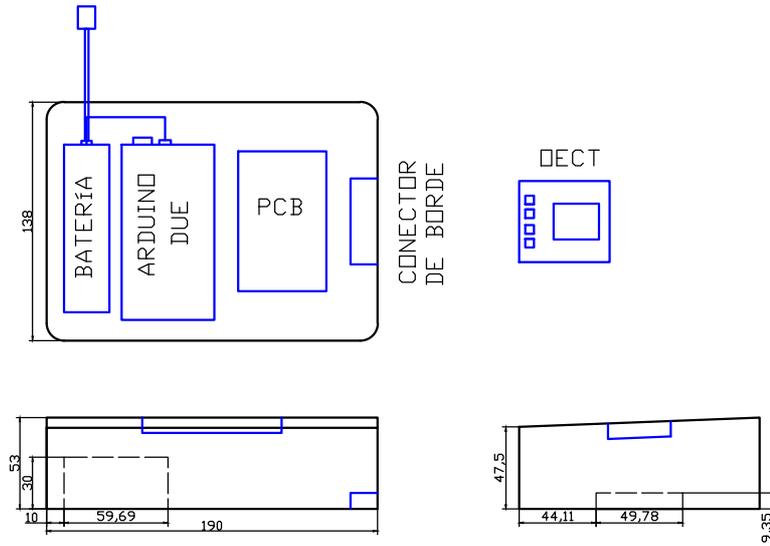
E 1:4

Created by	Document type	Document status		
Approved by	Title DISPOSICIÓN DE ELEMENTOS PARA UNA CARCASA CUADRADA	Identification number		
Legal Owner		Rev.	Date of issue	Sheet

PARTE SUPERIOR DE LA CARCASA



DISPOSICIÓN DE LOS ELEMENTOS



E 1:4

Created by	Document type	Document status		
Approved by	Title DISPOSICIÓN DE ELEMENTOS PARA UNA CARCASA DE FRONTAL INCLINADO	Identification number		
Legal Owner		Rev.	Date of issue	Sheet