

Desarrollo de un medidor autónomo de bajo costo para la determinación de calidad química del agua

Óscar Baltuano^{1,*}, Adolfo La Rosa Toro², Lucy Coria², Américo Cjuno³, Julio Santiago³, José Morales³, Yuri Hernández¹, Eduardo Montoya¹

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú

³ Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga N° 375, Lima 1, Perú

Resumen

Se presenta detalladamente el desarrollo de un prototipo de medidor autónomo de bajo costo, para la determinación de plomo (II) y otros metales pesados disueltos en agua, así como de pH, conductividad y temperatura. El prototipo incluye un potencióstato, operado de manera autónoma por un micro-controlador, así como un sistema de comunicación mediante tecnología GSM, en la modalidad de mensajes de texto. Se muestran y discuten los resultados experimentales, obtenidos en condiciones de campo, en un puquio del río Lurín. Los resultados indican concentraciones de Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Hg(II), por debajo de 5 µg/L, así como pH de 7,3 y conductividad específica de 14 µS/cm. La presente publicación está basada en el informe final del proyecto PROCYT 308 2011 financiado por CONCYTEC.

Abstract

The development of a prototype of an autonomous measuring device, for the determination of Pb(II) and other heavy metal ions dissolved in water, as well as of pH, conductivity and temperature. The prototype includes a potentiostat, operated by a microcontroller in an autonomous way, as well as a communication system by GSM technology, in the modality of text messages. Experimental results, obtained under field conditions, in a water eye of the Lurin River, are shown and discussed. The results indicate concentrations below of 5 µg/L, for Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Hg(II), as well as a pH value of 7,3 and a conductivity value of 14 µS/cm. This article is based on the final report of the CONCYTEC research contract PROCYT 308 2011.

1. Introducción

Las aguas procedentes de diversas industrias como la minera, de recubrimientos metálicos, de fundición, etc., suelen estar contaminadas con diversos metales. Cuando estas aguas llegan al cauce de los ríos o lagos, provocan problemas serios de contaminación ambiental. Los iones disueltos de los metales pesados, como el plomo, cadmio y mercurio, son muy tóxicos y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones.

Al ser ingeridos por el hombre en el agua o alimentos contaminados, los compuestos de mercurio, plomo o cadmio provocan ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o hasta la muerte. Por esta razón, desde el punto de vista de la Salud Pública, la medición

permanente de los niveles de estos contaminantes en los ríos es de suma importancia.

Comúnmente, debido al alto costo de movilizar personal y equipo a zonas remotas, el muestreo se realiza únicamente en escasos puntos de las cuencas y con baja frecuencia (~ 4 veces/año). Esto permite que puedan haber variaciones grandes en los niveles de contaminantes del agua, sin que sean detectados por el monitoreo habitual, ocasionando graves problemas a las poblaciones involucradas, así como la flora y la fauna aledañas.

En la literatura se han descrito diversos sistemas para monitoreo remoto de parámetros ambientales [1-4]. El presente trabajo describe la construcción de un

* Correspondencia autor: obaltuano@ipen.gob.pe

monitor autónomo de bajo costo, para muestreo y determinación continua de un conjunto de parámetros de calidad química de las aguas en ríos o lagos. Los parámetros elegidos son: pH, conductividad, temperatura y concentraciones de metales pesados como Cu(II), Hg(II) y Pb(II). El equipo trabaja en forma automática, sin requerir la presencia de personal operador en el lugar de monitoreo y la información obtenida se transmite de forma remota, mediante telefonía celular en la modalidad de mensajes de texto. El prototipo construido se ha puesto a prueba realizando mediciones en puquiales del río Lurín.

2. Materiales y métodos

2.1 Instrumentación

El desarrollo del prototipo de medidor autónomo se realizó en los laboratorios de química y electrónica, de la Dirección de Investigación y Desarrollo del Instituto Peruano de Energía Nuclear. Las mediciones y monitoreo de señales transitorias, de potencial eléctrico y corriente eléctrica, se realizaron empleando un osciloscopio digital de marca Tektronix modelo TDS-3032B. Las mediciones de masa se realizaron empleando una balanza analítica de 04 decimales, de marca Shimadzu y modelo AW-320, con certificado de calibración vigente. Los volúmenes de las soluciones estándar se midieron empleando una micro-pipeta Eppendorf de volumen variable (0 – 1 mL). Experimentos complementarios de desarrollo de micro-electrodos de trabajo de oro, se realizaron en los laboratorios de electroquímica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de san Marcos, así como en los laboratorios de electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.2 Productos químicos

Todos los reactivos químicos usados (ácido acético, acetato de sodio, cloruro de potasio, nitrato de plata, ácido clorhídrico) fueron de calidad para análisis y se emplearon sin ninguna purificación adicional. Se emplearon también soluciones estándar comerciales de Bi(III), Cd(II), Cu(II), Hg(II) y Pb(II) de 1000 mg / L, de las marcas Merck y Fluka,

provistas de sus correspondientes certificados de concentración y pureza.

2.3 Diseño del prototipo

2.3.1 Criterios de diseño

Los principales requerimientos del medidor autónomo desarrollado fueron:

- Sistema químico sin mercurio u otros productos nocivos al ambiente.
- Uso de pequeñas cantidades de productos químicos.
- Bajo costo y gran versatilidad.
- Instrumentos livianos, pequeños, de bajo consumo energético, compactos y robustos, adecuados para operar en condiciones de campo.
- Prestaciones analíticas adecuadas para el propósito (precisión, veracidad, límites de detección, robustez, etc.).
- Operación satisfactoria en presencia del oxígeno disuelto en el agua (no debe necesitar eliminación de oxígeno).
- Operación continua prolongada, sin necesidad de intervenciones personales, *in situ*, para mantenimiento (se permite la intervención remota).

2.3.2 Ingeniería básica del prototipo

El prototipo desarrollado consta de dos sistemas principales denominados: Sistema Remoto y Sistema Local.

El sistema remoto está constituido por el equipo autónomo de medición en sí mismo y, el sistema local puede estar formado por cualquier hardware que permita el envío y recepción de mensajes de texto sobre una red de telefonía celular GSM/GPRS. De esta forma, el control, la configuración y la operación misma del sistema remoto se realizan mediante mensajes de texto o SMS.

Estos mensajes pueden ser enviados y recibidos a través de un teléfono celular convencional (Opción 1 utilizada) o mediante un módulo celular conectado directamente a una PC (Opción 2) (Figura 1). En cualquiera de los casos, se requiere que tanto los sistemas local como remoto tengan instalados los chips (tarjeta SIM) de telefonía celular correspondientes, con un número de celular asignado y la disponibilidad de envío de SMS.

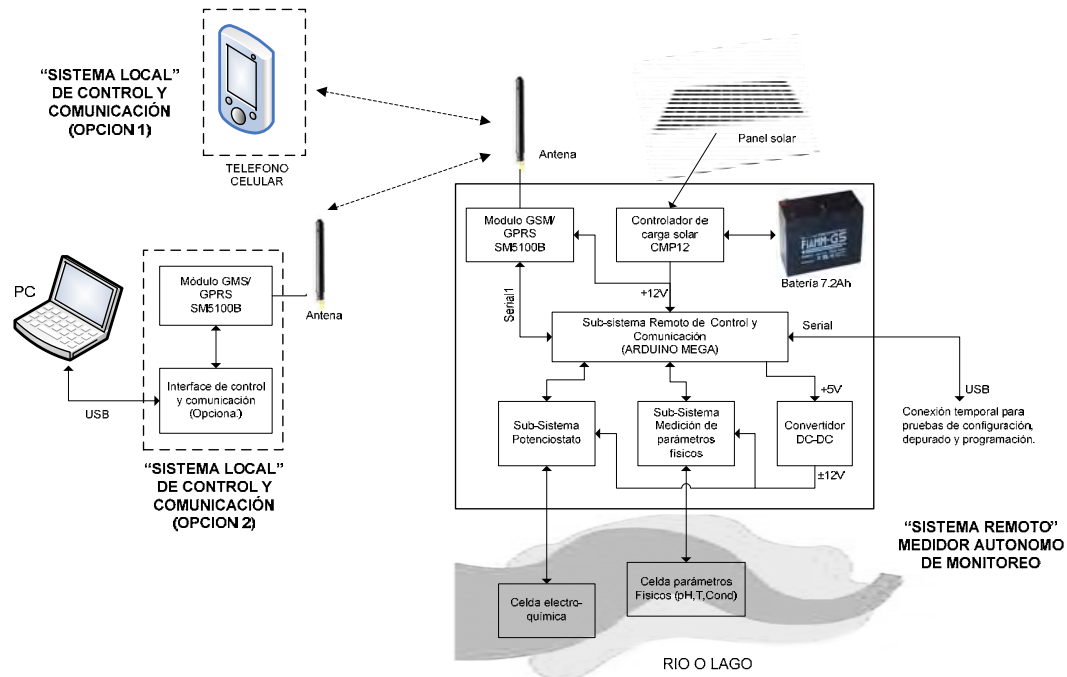


Figura 1. Diagrama de bloques del sistema desarrollado.

El sistema remoto está constituido por el medidor autónomo de monitoreo y sobre este sistema se ha realizado la mayor parte del desarrollo. Este sistema dispone de una autonomía para funcionar sin necesidad de estar conectado a una toma de corriente eléctrica, debido a que adquiere energía mediante un panel solar y la almacena en una batería sellada de plomo-ácido. Igualmente, incluye un módulo de telefonía celular, una tarjeta Arduino Mega que realiza el control de todo el sistema y circuitos electrónicos complementarios que permiten la interconexión de los sensores físicos y químicos utilizados. Una conexión USB temporal es utilizada para hacer la carga del firmware sobre la tarjeta Arduino Mega, así como para la depuración del software durante las pruebas de operación.

2.3.3 Subsistema de comunicación GSM/GPRS

Está constituido por un módulo de comunicación celular GSM/GPRS cuatribanda SM5100B (Figura 2) fabricado por la empresa Spreadtrum Communications Inc. [5]. Este módulo se ha instalado sobre un *shield* para plataforma Arduino, lo que permite realizar su montaje directamente sobre la tarjeta Arduino Mega [6] utilizada. El módulo SM5100B se configura y se

comunica a través de una comunicación serial RS-232, utilizando los comandos AT según el manual de fabricante. Una tarjeta SIM prepago ha sido instalada en el módulo para realizar la comunicación vía mensajes de texto.



Figura 2. "Shield" para plataforma Arduino con módulo SM5100B utilizado.

2.3.4 Subsistema de análisis electroquímico

Para esta aplicación se ha adaptado la tarjeta de control de un potencióstato analítico de bajo costo y altas prestaciones desarrollado en el IPEN [7], sin embargo se cambió la tarjeta Arduino Duemilanove [6] contemplada en el diseño original por una tarjeta Arduino Mega de mayor capacidad, la que se utiliza para generar la secuencia de señales que son aplicadas al contra electrodo de la celda electroquímica. Fue necesario realizar

algunas adaptaciones debido a que la tarjeta del potenciómetro diseñada originalmente para funcionar como “*shield*” sobre una plataforma Arduino Duemilanove [6], no es totalmente compatible con la distribución de pines de la plataforma Arduino Mega, en especial, las líneas de comunicación para el puerto SPI.

2.3.5 Subsistema de medición de parámetros físicos (pH, temperatura, conductividad)

Los parámetros físicos son medidos a través de tres sensores diferentes, cada uno asociado a distintos circuitos de acondicionamiento analógico. La medición de pH se realiza a través de un electrodo de pH comercial, el cual está acoplado a un circuito simple, con un OPAMP CA3140 con $1.5T\Omega$ de impedancia de entrada. Un desplazador de nivel realiza las correcciones en los niveles de voltaje de la señal, para que el rango dinámico se encuentre entre 0V y 1V. Esta señal es ingresada a una de las entradas analógicas de la tarjeta Arduino Mega con una resolución de 10 bits y un voltaje de referencia de 1,1 V.

Para las lecturas de pH se empleó un offset de + 513 mV, con la finalidad de poder leer valores de pH ácidos y alcalinos. Así, un valor de pH = 7 dará una lectura de 513 mV y para hallar el pH de una solución cualquiera, a 25 C, se debe usar la ecuación:

$$pH = 7,00 + (E_{\text{medido}} - 513) \text{ mV} / (59,2 \text{ mV/ unidad de pH})$$

El medidor de conductividad [5] está basado en una celda de dos electrodos, sobre la cual se aplica una onda triangular con una amplitud de 70 mV de valor pico (valor eficaz = 44 mV). La corriente que circula a través de los electrodos es directamente proporcional a la conductividad del agua. Esta corriente pasa a través de un convertidor I-V y la señal es posteriormente rectificada para obtener un valor continuo, proporcional a la conductividad, el cual es medido a través de una de las entradas analógicas de la tarjeta Arduino Mega.

Para las medidas de conductividad se utilizó una resistencia de retroalimentación de 51 k Ω , en el amplificador operacional U10 (Figura 5) y una celda con una constante de 30 cm⁻¹. Así, por ejemplo, si se obtiene una

lectura de 35 unidades del ADC, el valor de la señal, en mili voltios será:

$$E = 35 \times 1100 / 1023 = 37,6 \text{ mV}$$

Para obtener la conductancia se emplea la ecuación de transferencia del amplificador operacional U10 (Figura 5). Es decir:

$$(1/R) = 37,6 \text{ mV} / (44 \text{ mV} \times 51K\Omega) = 1,68 \times 10^{-5} \text{ S}$$

Finalmente, el valor de la conductividad específica de la muestra analizada será:

$$\kappa = 30 \text{ cm}^{-1} \times 16,7 \mu\text{S} = 501 \mu\text{S}$$



Figura 3. Imagen de los circuitos de tratamiento analógico para medición de parámetros físicos: pH, conductividad y temperatura.

El valor de la temperatura es medido utilizando un sensor de temperatura de precisión LM35, el cual tiene una sensibilidad de 10mV/°C. Esta señal no requiere ningún procesamiento analógico y es directamente leída a través de una entrada analógica de la tarjeta Arduino Mega, según la siguiente expresión:

$$T (\text{°C}) = (\text{Valor Leído}) \times 1.1 / 10,23$$

En la Figura 3 se muestra la electrónica del subsistema de medición de conductividad, pH y temperatura. Para la medición de estos parámetros se colocaron los sensores respectivos fuera de la celda.

2.3.6 Subsistema de alimentación (convertidor DC-DC)

Esta etapa (Figura 4) está basada en un CI MAX743 que genera voltajes de +12V y -12V a partir de un voltaje fijo de +5V. Estos voltajes son necesarios para la operación de todas las etapas de tratamiento analógico de las señales. Este módulo opera con un chopper oscilando a 150KHz, sin embargo los niveles de ruido de las líneas analógicas

se han filtrado lo suficiente para estar por debajo 5mV.



Figura 4. Convertidor DC-DC montado sobre tarjeta tipo "shield" que es insertada sobre la tarjeta del potencióstato.

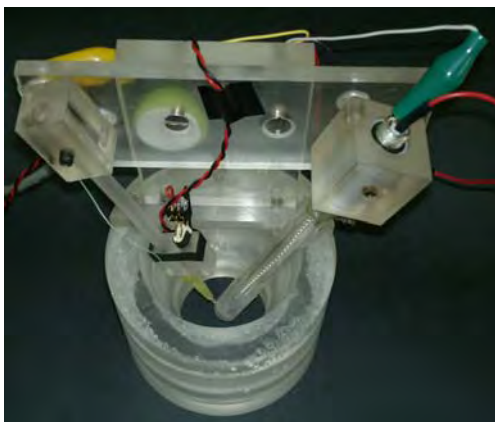


Figura 5. Detalle de la celda electroquímica. A la izquierda, electrodo de trabajo de oro y motor vibrador para incremento de la sensibilidad. A la derecha electrodo combinado de referencia y contra-electrodo.

2.3.7 Celda electroquímica

La celda electroquímica ha sido construida en material de acrílico, el cual ha sido torneado para forma una vasija cilíndrica sin fondo. Los electrodos de trabajo y el electrodo combinado de platino y Ag/AgCl se han montado con soportes verticales, de tal forma que la región sensible de cada uno se encuentre dentro del contenedor cilíndrico de acrílico. Esto permite sumergir la celda directamente en el medio a analizar, logrando que los electrodos se encuentren en contacto con el medio. Como electrodo de trabajo se utiliza alambre de oro de 250 μm de diámetro y sobre el cuerpo del mismo, se instaló un pequeño motor vibrador para aumentar la sensibilidad de medición (Figura 5).

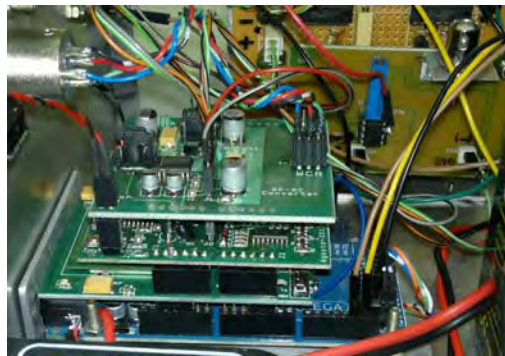


Figura 6. Detalle del montaje e integración de las diversas partes del equipo construido. (Se observan: la tarjeta Arduino Mega, el módulo GSM/GPRS, el potencióstato y el convertidor DC-DC montados en forma vertical).

3. Resultados y discusión

Todas las etapas electrónicas del prototipo fueron montadas dentro de un gabinete de aluminio (Figuras 6 y 7) y sometidos a pruebas de campo en distintos puquiales correspondientes a la cuenca del río Lurín. Para el análisis electroquímico se utilizaron pulsos de 25 mV y tiempos de muestro de 3 ms posteriores a la aplicación del pulso. Una rampa tipo escalera con alturas de 1 mV fue aplicada sobre la señal anterior.

Los resultados de las pruebas anteriores pueden observarse en la Figura 8, donde se grafica la respuesta de las señales del prototipo obtenidas para el agua del río Lurín y para una solución patrón de 100 $\mu\text{g/L}$ de Pb(II), 40 $\mu\text{g/L}$ de Cu(II) y 40 $\mu\text{g/L}$ de Hg(II). No se detecta contaminación del agua por ninguno de estos iones metálicos, lo que indica que sus concentraciones están por debajo de los límites de detección del instrumento, que están alrededor de 2 $\mu\text{g/L}$.

Asimismo, las mediciones de pH, temperatura y conductividad nos han dado valores de pH = 7,30; T = 24 C y κ = 14 μS , ésta última en el límite de detección del instrumento empleado.

Se concluye que la muestra de agua analizada no está contaminada.



Figura 7. Medidor autónomo trabajando en condiciones de campo en un puquial del río Lurín.

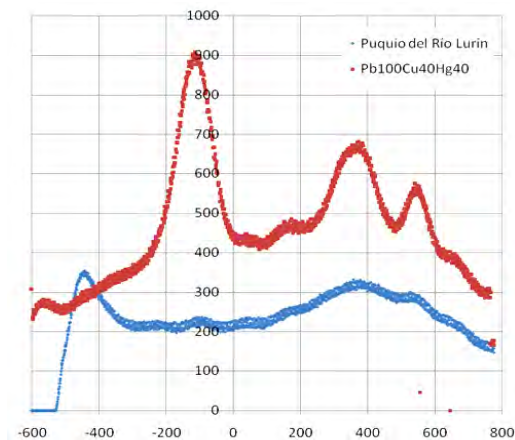


Figura 8. Respuesta del potenciómetro al agua del Río Lurín (azul) y a una solución patrón que contiene 100 µg/L de Pb(II), 40 µg/L de Cu(II) y 40 µg/L de Hg(II).

4. Conclusiones

- Se ha desarrollado y probado exitosamente el equipo construido.
- El sistema realiza mediciones de pH, conductividad, temperatura y concentraciones de Cd(II), Cu(II), Hg(II) y Pb(II).
- La operación es remota a pedido del usuario, mediante mensaje de texto. El prototipo de medidor envía los resultados de la misma forma.
- El prototipo es de bajo costo, portátil, robusto, confiable y de fácil operación.

- El resultado del análisis del agua de un puquio que contribuye a las aguas del río Lurín, ubicado cerca de Villa Salvador, no presenta contaminación debida a iones de metales tóxicos.

5. Bibliografía

- [1] Carvalho V, Gabriel J, Ramos H, Corrêa F; City-Wide Mobile Air Quality Measurement System; 978-1-4244-5335-1/09/\$26.00 ©2009 IEEE - IEEE SENSORS 2009 Conference, 2009: 546-551.
- [2] Khedo K, Perseedoss R, Mungur A; A Wireless Sensor Network Air Pollution Monitoring System, International Journal of Wireless & Mobile Networks (IJWMN), Vol2, No2, May 2010..
- [3] Al-Ali A, Zualkernan I, Aloul F; A Mobile GPRS-Sensors Array for Air Pollution Monitoring; 1530-437X/\$26.00 © 2010 IEEE; IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 10, NO. 10, OCTOBER 2010.
- [4] Hasenfratz D, Saukh O, Sturzenegger S, Thiele L. Participatory air pollution monitoring using smartphones. 2nd International Workshop on Mobile Sensing; ACM 978-1-4503-1227-1/12/04 \$10.00; 2nd International Workshop on Mobile Sensing.
- [5] Spreadtrum Communications, Inc. [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.spreadtrum.com/en/>
- [6] Arduino Electronics. [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.arduino.cc/>
- [7] Baltuano O, Montoya E, Hernández Y. Desarrollo de potenciómetro analítico de bajo costo y altas prestaciones. Informe Científico Tecnológico 2012. Lima, 2013.[In press].