

**UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA**

**CARRERA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA**



**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN  
SISTEMA DE ADQUISICIÓN REMOTA DE  
CONCENTRACIÓN DE PLOMO MEDIANTE  
VOLTAMETRÍA POR REDISOLUCIÓN  
ANÓDICA**

**TESIS**

Para optar el título profesional de Ingeniero Electrónico

**AUTOR**

Franco Martin Lama Sarmiento 

**ASESOR**

Jimmy Fernando Tarrillo Olano 

Lima - Perú

Marzo 2021

*Dedicatoria:*

*A mi familia, en especial a mi madre Cesilia por ser el pilar principal de mis logros.*

*Agradecimientos:*

*A mi asesor Dr. Jimmy F. Tarrillo por la formación constante y el apoyo para la realización de esta tesis.*

*Al Dr. Jesús A Cjuno por sus capacitaciones y asesoramientos.*

# Índice general

	Pág.
<b>RESUMEN</b> . . . . .	1
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	3
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
1.1 Problemática . . . . .	5
1.2 Antecedentes . . . . .	7
1.3 Objetivos . . . . .	9
1.3.1 Objetivo general . . . . .	9
1.3.2 Objetivos específicos . . . . .	9
1.4 Alcance . . . . .	10
<b>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>11</b>
2.1 Potenciostato . . . . .	11
2.2 Potenciostato CheapStat . . . . .	12
2.3 Atmega328p . . . . .	13
2.4 Xbee Pro S2C . . . . .	14
2.5 Voltaperometría . . . . .	16
2.5.1 Etapa de pretratamiento . . . . .	17
2.5.2 Etapa de reposo . . . . .	18
2.5.3 Redisolución del metal . . . . .	18
2.6 Celda para voltaperometría . . . . .	19

2.7	Raspberry Pi 3 . . . . .	19
2.8	Node-Red . . . . .	20
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA</b>		<b>22</b>
3.1	Circuito Potenciostato . . . . .	24
3.2	Codificación del método voltametría por redisolución anódica . . . . .	26
3.3	Circuito de interface y transmisión de datos . . . . .	28
3.4	Diagrama de flujo de circuito de interface y transmisión de datos . . . . .	29
3.5	Celda de voltametría con 3 electrodos . . . . .	30
3.6	Fuente de alimentación . . . . .	33
3.7	Celda muda . . . . .	33
3.8	Electrodos . . . . .	34
3.8.1	Electrodo de trabajo . . . . .	34
3.8.2	Electrodo de referencia . . . . .	35
3.9	Node-Red y IBM Bluemix . . . . .	35
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>38</b>
4.1	Validación de la placa potenciostato . . . . .	38
4.2	Ensayos de validación con celda voltaperométrica . . . . .	40
4.2.1	Electrodos . . . . .	40
4.2.2	Celda voltaperométrica . . . . .	41
4.2.3	Validación de la celda con tres electrodos . . . . .	43
	4.2.3.1 Detección de plomo a bajas concentraciones en el equi- po Bas SYSTEMS - niveles de ppm . . . . .	43
4.3	Detección de plomo a bajas concentraciones en potenciostato propuesto . . . . .	46
4.4	Detección de plomo en multiples concentraciones - rango de trabajo . . . . .	47
4.4.1	Protocolo de laboratorio . . . . .	47
4.4.2	Rango de trabajo . . . . .	48
4.5	Transmisión de dato por antena de radiofrecuencia . . . . .	50

4.6 Estación base y NodeRed local . . . . .	51
4.7 NodeRed en la nube - IBM Bluemix . . . . .	52
4.8 Estación remota con celda de tres electrodos implementada . . . . .	53
4.9 Prueba en el equipo montado final . . . . .	54
4.10 Consumo de potencia . . . . .	56
<b>CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>58</b>
<b>RECOMENDACIONES . . . . .</b>	<b>60</b>

# Índice de tablas

3.1	Metodología de la estrategia de trabajo . . . . .	23
4.1	Parámetros para barrido lineal en equipo Bas SYSTEMS a 1 ppm de Pb <sup>2+</sup>	45
4.2	Parámetros para voltaje constante en potencióstato propuesto a 1 ppm de Pb <sup>2+</sup> . . . . .	47
4.3	Parámetros para barrido lineal en potencióstato propuesto a 1 ppm de Pb <sup>2+</sup>	47
4.4	Concentraciones de plomo para determinar rango de trabajo . . . . .	48
4.5	Consumo de potencia . . . . .	57

# Índice de figuras

2.1	Circuito eléctrico de un potencióstato básico [15] . . . . .	11
2.2	Circuito de control de un potencióstato [16] . . . . .	13
2.3	Amplificador de ganancia unitaria CheapStat [16] . . . . .	14
2.4	Diagrama de bloques del procesador ATmega328p [18] . . . . .	15
2.5	Diagrama de antena XBee Pro S2C [19] . . . . .	16
2.6	Voltimetría por redisolución anódica. A: etapa de limpieza durante un breve tiempo. B: etapa de preconcentración. C: etapa de reposo o equilibrio. D: etapa de redisolución mediante la técnica designada [23] . . . . .	16
2.7	Principio de la voltimetría por redisolución anódica[24] . . . . .	17
2.8	Ejemplo de determinación de plomo usando LSASV bajo un determinado potencial [28] . . . . .	18
2.9	Diagrama de bloques Raspberry Pi 3 modelo B [31] . . . . .	20
3.1	Layout de la placa original del potencióstato CheapStat [9] . . . . .	25
3.2	Esquemático de entradas y salidas del microcontrolador adaptado [9] . . . . .	26
3.3	Esquemático de circuito de control de potencióstato [9] . . . . .	27
3.4	Esquemático de interface con Atmega328p [9] . . . . .	28
3.5	Diagrama de flujo de interrupción externa . . . . .	29
3.6	Diagrama de flujo interrupción interna . . . . .	30
3.7	Diagrama de flujo de estados del microcontrolador Atmega328p . . . . .	31
3.8	Celda electroquímica propuesta . . . . .	32
3.9	Esquemático de regulador de voltaje a 3.3V y 5V . . . . .	33
3.10	Celda muda para validación de potencióstato . . . . .	34

3.11	Modelo del electrodo de trabajo . . . . .	34
3.12	Modelo del electrodo de referencia Ag/AgCl . . . . .	35
3.13	Diagrama bloques NodeRed - IBM Bluemix. . . . .	36
4.1	Implementación de la placa potenciostato . . . . .	38
4.2	Voltograma de celda muda validada en el potenciostato propuesto . . . . .	39
4.3	Vista frontal de electrodos auxiliar y de trabajo encapsulados . . . . .	40
4.4	Electrodo de referencia sin cubierta encapsulada . . . . .	41
4.5	Celda de 3 electrodos montada . . . . .	42
4.6	Voltograma de validación con celda de tres electrodos con equipo Bas SYSTEMS modelo Cv-18-120 Bioanalytical. (a) Voltametría cíclica con agua ultrapura. (b) Voltametría cíclica con agua ultrapura + HCl a 0.001 M. . . . .	44
4.7	Voltagramas de voltametría cíclica. (a) Voltametría cíclica 1 ppm 50 mV/s con HCl 0.001 M. (b) Voltametría cíclica 1 ppm 100 mV/s con HCl 0.001 M. (c) Voltametría cíclica 1 ppm 200 mV/s con HCl 0.001 M. . . . .	45
4.8	Voltametría por redisolución anódica para 1 ppm Pb <sup>2+</sup> . . . . .	46
4.9	Producción de 25 mL HCl 30 % en peso . . . . .	48
4.10	Voltograma ASV de Pb <sup>2+</sup> diluido en agua . . . . .	49
4.11	Fiabilidad según los rangos de concentración. . . . .	50
4.12	Trama transmisión de datos por antena de radiofrecuencia. . . . .	51
4.13	Reconocimiento de la dirección 0x10 y discriminación de valores. . . . .	52
4.14	Interface web de la concentración final de plomo. . . . .	53
4.15	Vista interior de la estación remota. . . . .	54
4.16	Vista superior de la estación remota. . . . .	54
4.17	Vista lateral de la estación remota. . . . .	55
4.18	Estación remota con celda voltaperométrica y los 3 electrodos. . . . .	55
4.19	Interface web de la concentración final de plomo. (a) Interfaz visual en estación remota de la concentración de plomo. (b) Interfaz gráfica web de la concentración de plomo. . . . .	56

## **RESUMEN**

El agua es la fuente vital más importante del ser humano, por ello conocer cuál es la calidad de esta es primordial. Un gran sector de la población que reside en zonas urbanas puede tener la certeza que el agua potable tiene las condiciones necesarias para su consumo sin incluso conocer la calidad exacta, ya que proviene de una empresa que brinda servicios certificados. Sin embargo, no es el mismo caso para el otro sector de la población, la cual reside en zonas rurales y donde no llega ninguna entidad ya sea privada o gubernamental que brinda prestaciones de agua potable y alcantarillado, además de la explotación geográfica y eventos naturales que pueden contaminar las fuentes hídricas a muy altas concentraciones de metales pesados. El difícil acceso y la falta de cobertura de red son circunstancias que empeoran la situación de los pobladores y puede pasar un largo periodo de tiempo de espera hasta que un experto pueda dar su veredicto y dar a conocer si el agua es bebible o no.

Por ello, en esta tesis se propone el diseño y la implementación de un sistema de adquisición remota a tiempo real que mida altas concentraciones de plomo para fuentes hídricas muy contaminadas. La presente tesis no propone determinar concentraciones a niveles de partes por billón debido a las limitaciones del hardware y solo se enfoca en hallar concentraciones a partir de 1 ppm hasta 40 ppm, la determinación del consumo de agua solo es validada si la concentración de plomo encontrada se halla en partes por millón. El sistema puede ser manipulado por cualquier persona sin conocimientos previos

en la materia y la información puede ser compartida en internet incluso si no hay cobertura de red en la zona donde se realiza la medición. Este sistema se basa en el diseño de la placa potenciostato con bases en un hardware libre llamado CheapStat utilizando el microcontrolador ATXmega32A4-U, la periferia para el circuito de control y transmisión de datos. Se implementa una interface local para activar y reiniciar el sistema, además de una pantalla visual para mostrar los datos de la calidad del agua en ppm que se está leyendo. Se utiliza el método de voltametría por redisolución anódica y se usan dos técnicas diferentes, voltaje constante y voltametría por barrido lineal, debido a limitaciones del hardware en la placa potenciostato. Se diseña e implementa una celda voltaperométrica con electrodos de trabajo con material de microfibras de oro, electrodo de referencia plata cloruro de plata y electrodo auxiliar de platino, adaptada para trabajar a bajas y altas concentraciones, los límites y parámetros de la celda se determinan de manera experimental y bajo un ambiente de laboratorio controlado. La transmisión de los datos se visualiza en una plataforma local llamada Node-Red y se utiliza como base de datos IBM Bluemix, de modo que se enlace ambas herramientas para poder ver la información a tiempo real en la web.

**Palabras clave:**

Potenciostato; Voltametría por redisolución anódica; radiofrecuencia; IoT IBM Bluemix; Celda Voltaperométrica; Atmega328p; Node-Red

## **ABSTRACT**

Water is the most important vital source of the human being, so knowing its quality is essential. A large sector of the population residing in urban areas can be certain that drinking water has the necessary conditions for its consumption without even knowing the exact quality, since it comes from a company that provides certified services. However, it is not the same reality for the other sector of the population, which resides in rural areas and where no entity, whether private or government, provides drinking water and sewerage services, besides to the geographical exploitation and natural events that can pollute water sources. Difficult access and the lack of network coverage are circumstances that worsen the situation of the residents and it may take a long period of time to wait until an expert can give his verdict and make known whether the water is drinkable or not.

Therefore, this thesis proposes the design and implementation of a real-time remote acquisition system that measures high concentrations of lead for highly polluted water sources. This thesis does not propose to determine concentrations at parts per billion levels due to hardware limitations and only focuses on finding concentrations from 1 ppm to 44 ppm, the determination of water consumption is only valid if the lead concentration found is in parts per million. The system can be manipulated by anyone without prior knowledge of the matter and the information can be shared on the internet even if there is no network coverage in the area where the measurement is carried out. This system is based on the design of the potentiostat board based on a free hardware called CheapStat using the

ATXmega32A4-U microcontroller, the periphery for the control circuit and data transmission. A local interface is implemented to activate the equipment, perform the equipment restart and a visual screen to show the water quality data that is being read. The anodic redissolution voltammetry method is used and two different techniques are used, constant voltage and linear sweep voltammetry, due to hardware limitations on the potentiostat board. A voltaperometric cell is designed and implemented with working electrodes with gold microfiber material, silver chloride silver reference electrode and platinum auxiliary electrode, adapted to work at low and high concentrations, the limits and parameters of the cell are determined from experimentally and under a controlled laboratory environment. The data transmission is visualized on a local platform called Node-Red and it is used as the IBM Bluemix database, so that both tools are linked to be able to see the information in real time on the web.

**Keywords:**

Potentiostat; Anodic Stripping Voltammetry; radiofrequency; IoT IBM Bluemix; Voltammetry cell; Atmega328p; Node-Red

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Se presenta en este capítulo los fundamentos por los cuales se realiza esta tesis, mostrando y justificando el desarrollo de cada paso, el contexto donde se realiza, el objetivo principal bajo sustentación y el alcance del tema a desarrollar.

### 1.1 Problemática

En zonas mineras hay un riesgo enorme de contaminación de metales pesados en los recursos hídricos, que perjudica directamente a los pobladores de dichas zonas. El monitoreo de calidad de agua se realiza paulatinamente por entidades gubernamental o privadas y como consecuencia se tiene información muy limitada para saber si el agua se encuentra en condiciones óptimas para el ser humano [1]. El plomo es uno de los metales pesados con mayor frecuencia en recursos hídricos, los rangos más comunes hallados oscilan entre los 0.02 mg/L – 0.215 mg/L [2]. Según DIGESA – MINSA, los Límites Máximos Permisibles que el cuerpo humano puede tolerar sin exponerse a una intoxicación por plomo es de 0.01 mg/L [3]. Los efectos neurológicos por contaminación de plomo pueden llegar a ser letales e irreversibles en un individuo con concentración menor a 10 µg/dL de plomo en la sangre. Valores por encima de los 10 µg/dL hasta los 460 µg/dL se encontraron problemas en la disminución del cociente intelectual, sordera, disminución de atención e incluso encefalopatía en los peores casos. Los efectos renales, anemia, efectos cardiovasculares y problemas en la producción de espermatozoides son otro tipo de consecuencias por la exposición a diferentes niveles de intoxicación por plomo [4].

En el año 2015 el Instituto de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica realizó un estudio sobre la contaminación en los suelos de la Oroya-Junin sobre el plomo y su impacto en en las aguas del Río mantaro, como resultado se halló una concentración de 1 mg/L de plomo siendo 100 veces más al límite máximo permisible para el consumo humano. Los resultados obtenidos tuvo impacto en los seres vivos del rio Mantaro, imposibilitando cualquier tipo de vida en el agua en dicha zona [5]. Un último informe de emergencia por INDECI revela que el agua subterránea en el distrito de Mórrope en la provincia de Lambayeque está contaminada con 0.016 hasta 0.044 mg/L de concentración de plomo siendo este entre 2 a 4 veces el límite máximo permisible para el consumo humano [6].

Para poder medir correctamente la calidad del agua de un recurso hídrico cualquiera este debe de ser medido en diferentes puntos a lo largo de su recorrido [7]. Esto significa que el equipo de medición deberá de ser de fácil desplazamiento, pero tan eficiente como cualquier otro que esté estático en un laboratorio. Adicionalmente, dichos equipos deberán de ser manipulados por un personal calificado y experto en el tema.

La información con respecto al monitoreo de la calidad de agua en ríos y quebradas se encuentra limitada, los estudios realizados son realizados esporádicamente y los resultados no siempre son mostrados públicamente. No existe una fuente libre donde se pueda ver la calidad de agua en diversas zonas del país a tiempo real. La cobertura de red es otra de las limitaciones que se tiene que afrontar, ya que son pocas las zonas rurales cerca a puntos hídricos que cuentan con cobertura tanto de red como de telefonía [8]. Al sumar la complejidad de llegar al lugar de estudio, la falta de cobertura de red, personal experto en la materia y desarrollo tecnológico específico que esté al alcance de cualquier persona como resultado se obtiene desinformación con respecto a la calidad de agua y con consecuencia directas a la salud humana.

## 1.2 Antecedentes

En el año 2011 el grupo Plos One bajo el financiamiento de diversas fundaciones y el Departamento de Energía de los Estados Unidos, crearon un prototipo de potencióstato de código abierto llamado CheapStat. Este sistema puede realizar diversas pruebas electroquímicas, desde la medición de arsénico en jugo de naranja hasta la adaptación para un sensor bioelectrónico de ADN. Su costo de fabricación es menor a los 80 dólares y puede ser adaptado tanto en hardware como software a las necesidades del usuario. La necesidad de creación se basó en la escases de equipos potencióstatos económicos y portátiles, dando inicio a diversos proyectos basados en monitoreo con pruebas electroquímicas con mayor versatilidad y a bajo costo [9].

Entre los equipos comerciales portátiles más resaltantes se tiene VA Analyzer de la marca Metrohm [10], el cual utiliza tres tipos de técnicas de medición entre ellas impulso diferencial, onda cuadrada y barrido lineal. La medición se basa en recolección de muestras de agua para luego ser analizada en el equipo portatil, utilizando el potencióstato VA Analyzer junto con una celda de electrodos descartables, el equipo debe de estar conectado a un ordenador portatil para poder ver los gráficos de voltragramas resultantes. El equipo Metalyzer HM1000 de la marca Trace-2o es otro de los equipos portatiles, pero con la peculiaridad que solo puede ser manipulado por un personal calificado, la técnica utilizada es voltimetría por redisoución anódica y catódica. Este instrumento es lo más cercano a un laboratorio portátil, debido a la gran extensión de articulos que deben de montarse y desmontarse para realizar las pruebas que se recolectan para el respectivo análisis, los resultados son mostrados en una pantalla de visualización en el mismo equipo y mediante conexión USB puede compartir la información hacia un ordenador. Ambos equipos comerciales presentan los mismos criterios de funcionalidad a comparación del sistema propuesto el cual cuenta con la ventaja de usar una celda con electrodos con mayor rango de precisión, más compacta para la facilidad de traslado, mayor tiempo

de duración de electrodos y resistencia para trabajar debajo del agua, además de contar con la versatilidad de enviar información directo a la web sin contar con cobertura de red.

Equipos portatiles más resaltantes en la región se encuentra siendo desarrollado por el IPEN, como es el caso del medidor autónomo de bajo costo para la determinación de calidad química del agua [11] en el año 2014 y hasta el presente año sigue en continua mejoras. Entre las principales diferencias con el equipo propuesto, el sistema desarrollado por el IPEN necesita estar en lugares de cobertura de red, telefónica o satelital para poder enviar la información a internet, en caso del sistema propuesto la estación remota no necesita estar dentro de una cobertura de red, pudiendo realizar mediciones y enviarlas remotamente a la web con un alcance máximo de 1.5 km hasta el punto más cercano de cobertura. El sistema aún en desarrollo por el IPEN solo puede ser manipulado y configurado por personal especialista, condición que no se cumple en la propuesta, debido a que se propuso que cualquier persona pueda utilizar sin incluso conocer del tema.

Otro de los casos de éxito en la región es el proyecto WAPOSAT, proyecto que se vino desarrollando desde el año 2011 por alumnos de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) y fue llevado a producción industrial. Este proyecto no solo detecta metales pesados en fuentes hídricas, sino puede monitorear pH, temperatura, sales, fluidez, etc. con un monitoreo de 24 horas seguidas y cualquier individuo con acceso a internet puede ver la información. El equipo debe estar constantemente en un area de cobertura de red para poder enviar la información y está destinada a entidades gubernamentales, industriales y comunidad con costos por equipo entre los cinco mil a ocho mil dólares [12]. Posee un sistema satelital para realizar envios de data a la web una vez terminado el proceso de análisis, por lo que debe de estar dentro de la cobertura de red. Posee sistemas tanto estáticos como móviles, sin embargo la manipulación se da por parte de personal autorizado y especialistas. A comparación del equipo propuesto en cuanto a desventajas, WAPOSAT no puede operar en lugares fuera de la cobertura de red, utiliza sistemas satelitales como

sistemas de medición a nivel industrial muy complejos aumentando el costo de adquisición muy elevados y siempre hay la necesidad de tener un personal representante para la implementación, manipulación y pruebas de campo.

Los métodos más comunes para la detección de este metal son espectroscopia por absorción atómica y redisolución anódica utilizando técnicas de pulso diferencial, onda cuadrada y barrido lineal [13].

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo general**

El objetivo general es diseñar e implementar un sistema de medición que mida la concentración de plomo a niveles a partir de 1 ppm en estado iónico diluido en recursos hídricos y que envíe la data de manera remota hasta un punto con cobertura de red para poder llevar la información a internet a tiempo real, de bajo costo y que pueda ser manipulado por cualquier persona que no sea experto en la materia.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- a) Diseño de la estación remota la cual incluye la placa potenciómetro de un modelo open source, un microcontrolador Atmega328p como interfaz para activar y desactivar la estación, la antena transmisora de datos y un visualizador con pantalla LCD.
- b) Diseño e implementación de la celda voltaperométrica usando 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), el cual pueda ser montado y desmontado para un mantenimiento rápido y efectivo.

- c) Configuración de la estación base usando un Raspberry Pi 3 para captar los datos emitidos de la estación remota y la transformación y envío del dato mediante la herramienta de desarrollo basado en flujo llamado NodeRed.
- d) Desarrollo de la plataforma e interface web para visualizar el dato de la concentración de plomo en cualquier dispositivo que tenga conexión a internet.

#### **1.4 Alcance**

La celda voltaperométrica puede llegar a leer concentraciones de  $Pb^{2+}$  hasta en partes por trillón (ppt) si esta es la limitación del estudio por la parte electroquímica. Por otro lado, la placa potencióstato CheapStat [9] tiene limitaciones en la resolución de 12 bits del Convertidor Analógico Digital (ADC), por ello la concentración máxima leída posible solo podrá ser hasta el rango de las partes por millón (ppm). Las antenas emisoras y receptoras tienen un rango máximo de alcance de 1.5 km a campo abierto, la tasa de transmisión al ser un dato de 16 bits y emitida cada ciertas horas no genera tráfico y el almacenamiento tanto en la estación remota como base no se considera para este proyecto.

## Capítulo 2

# MARCO TEÓRICO

En esta sección se explica la base teórica de los métodos y técnicas voltaperométricas que se utilizó, el diseño y modificaciones del sistema electrónico propuesto y conceptos básicos para entender el flujo de la transmisión de datos a la nube.

### 2.1 Potenciostato

El potenciostato como dispositivo electrónico tiene la función de medir y controlar el potencial de una celda de tres electrodos, entre ellos el electrodo de trabajo, referencia y auxiliar. El electro auxiliar cumple la función de equilibrar la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo y el de referencia utiliza un potencial conocido como punto de comparación con otros potenciales [14]. Se encuentra diseñado por amplificadores operacionales (ver figura 2.1) cuya función es tratar de tener siempre la tensión entre el electrodo de referencia y de trabajo con una tensión constante de esta manera se pueda hallar el potencial deseado [15].

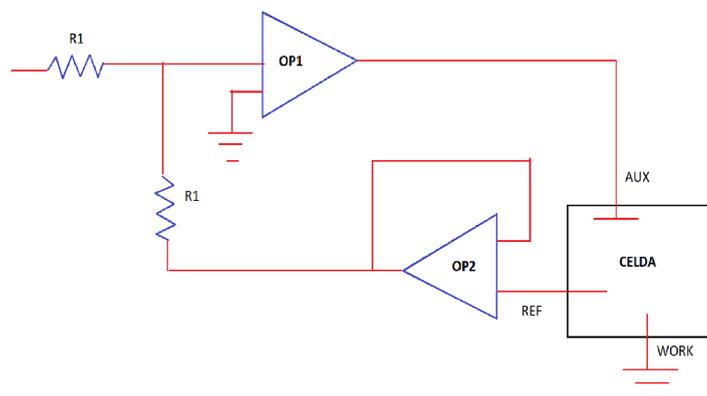


FIGURA 2.1: Circuito eléctrico de un potenciostato básico [15]

En la figura 2.1 la función principal del amplificador operacional OP2 es de alertar la diferencia de tensión entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Dicha información se transmite al amplificador operaciones OP1 pasando previamente por una resistencia R1.

En la misma figura el amplificador operacional OP1 recibe la información de la salida de OP2 y la compara con un voltaje de entrada para poder ajustar el voltaje del electrodo auxiliar, induciendo una corriente a través de este último que repercutirá en el electrodo de trabajo, de esta manera la tensión deseada (voltaje de entrada) sea igual a la tensión entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

## **2.2 Potenciostato CheapStat**

CheapStat es un potenciostato de código abierto desarrollado para aplicaciones educativas y analíticas, posee una interfaz usuario que permite seleccionar múltiples métodos voltaperométricos, se puede elegir parámetros de frecuencia, voltaje inicial, voltaje final y transmite la data mediante comunicación I2C a un ordenador para visualizarlo en una interfaz gráfica. Puede soportar voltametría de tipo cíclica, onda cuadrada, barrido lineal y stripping con un rango de trabajo de - 990 hasta los + 990 mV y frecuencia de trabajo desde 1 Hz hasta 1000 Hz [9].

Posee un sistema de control típico de cualquier potencionstato estandar, la cual tiene como función principal el de controlar el potencial otorgado por una señal de control en el electrodo de trabajo, con tal de permitir leer la corriente bajo un potencial constante, esto se puede lograr mediante el uso de la celda de tres electrodos. Al aplicarse un voltaje al contraelectrodo o electrodo auxiliar, este compensa la reacción redox que sucede en el electrodo de trabajo, el voltaje se establece mediante retroalimentación por medio del electrodo de referencia.

El circuitos de control al utilizar retroalimentación negativa por la resistencia RE y se aplica al CE (ver figura 2.2), necesita el uso de un amplificador U1, para compensar el voltaje a través de la resistencia Rc.

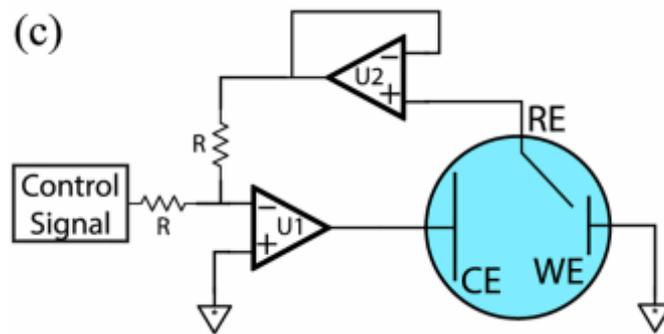


FIGURA 2.2: Circuito de control de un potencióstato [16]

El segundo amplificador U2, utilizado en la mayoría de los potencióstatos modernos, incluido en el CheapStat, sirve como un buffer de ganancia unitaria (ver figura 2.3) para limitar cualquier corriente, que de lo contrario pueda fluir a través de RE y pasa a través de este. La elección de ambos amplificadores es sumamente importante para el rendimiento del circuito potencióstato [16].

### 2.3 Atmega328p

El microcontrolador Atmega328p es la versión mejorada del Atmega328 con la principal diferencia del modo de ahorro de energía, pertenece a la familia de los microcontroladores de tipo computador con conjunto de instrucciones reducido (RISC) [17]. El circuito integrado posee una memoria flash de 32 Kbytes, SRAM de 2 Kbytes, una cantidad de 28 pines de los cuales 23 son de entradas y 5 son salidas programables. Posee interrupciones de tipo interna como externa, tiene 9 canales ADC con una resolución de 10 bits [18].

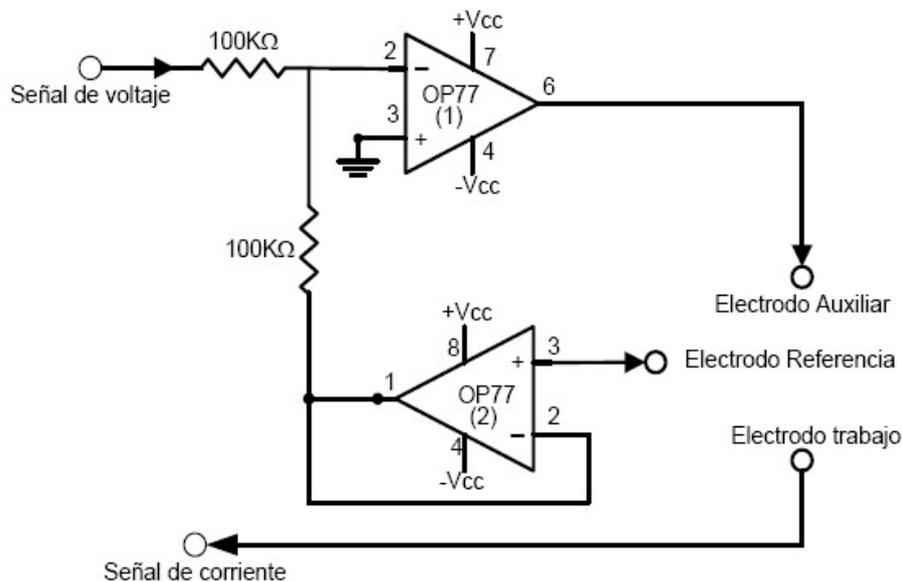


Figura 5. Multipotenciostato básico

FIGURA 2.3: Amplificador de ganancia unitaria CheapStat [16]

El voltaje de operación oscila entre 1.8 VDC hasta los 5.5 VDC, tiene dos formas de comunicación, mediante USART utilizando los pines RX (GPIO2) y TX (GPIO3), la velocidad de transmisión de dato puede ser configurable con configuración interna del microcontrolador como usando el reloj externo XCK (GPIO6). La segunda forma de transmisión de datos es mediante el protocolo SPI, el cual es usado generalmente para comunicación con multiples periféricos. Utiliza cuatro pines, dos de ellos sirven para la transmisión y recepción de datos, un tercero para la sincronización (reloj) y el cuarto pin para la selección de periférico esclavo. Los pines a usar por este protocolo son MOSI (GPIO17), MISO (GPIO18), SS (GPIO16) y SCK (GPIO19).

## 2.4 Xbee Pro S2C

XBee Pro S2C es un módulo de radiofrecuencia emisor-receptor de bajo costo y consumo, útil para conexiones inalámbricas que requieran transmitir baja cantidad de datos a mediana distancia y bajo consumo energético para dispositivos que cuenten con protocolo

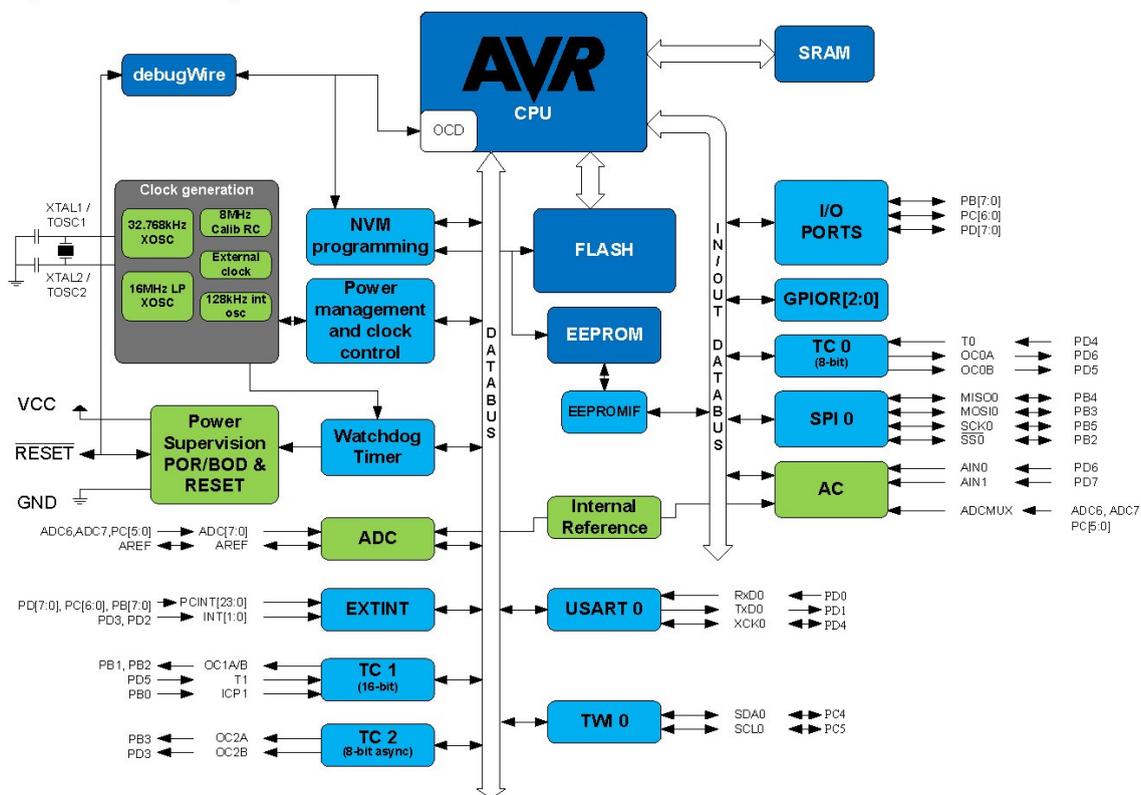


FIGURA 2.4: Diagrama de bloques del procesador ATmega328p [18]

de comunicación SPI y UART. Entre sus características principales se encuentra su rango de trabajo con una frecuencia de 2.4 GHz, una velocidad máxima de transferencia de datos de 250.000 b/s, rango de alcance en campo abierto puede llegar hasta los 1500 metros, trabaja con una alimentación de 2.7 hasta 3.6 V, tiene una memoria interna flash de 32 KB y 2KB RAM [19].

La antena Xbee Pro S2C utiliza protocolo ZigBee, este es un sistema de comunicación inalámbrica el cual busca el ahorro máximo de energía posible. La función principal de ZigBee es realizar una comunicación con una tasa de envío baja, además puede tener topologías de tipo malla, estrella y árbol y se encuentra basada en el estándar IEEE 802.15.4 [20]. La antena posee 15 pines de entrada y salida con múltiples propósitos y es ideal para proyectos de larga duración debido a su bajo consumo de corriente, pudiendo llegar a 1uA en el modo reposo.

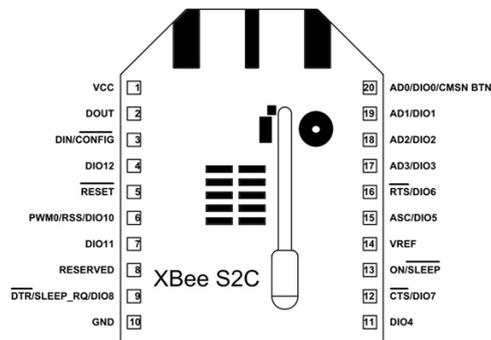


FIGURA 2.5: Diagrama de antena XBee Pro S2C [19]

## 2.5 Voltaperometría

La detección de metales pesados puede hacerse mediante técnicas volumétricas como barrido lineal, onda cuadrada, impulsos, redisolución y cíclica [21]. La técnica de voltametría por redisolución anódica es la más simple y tiene un rango de determinación de concentración muy bajo, debido a su alta sensibilidad a bajas concentraciones cerca de las ppb (partes por billón). Cuenta con dos principales pasos, la primera el pretratamiento con un analito y la segunda la redisolución [22].

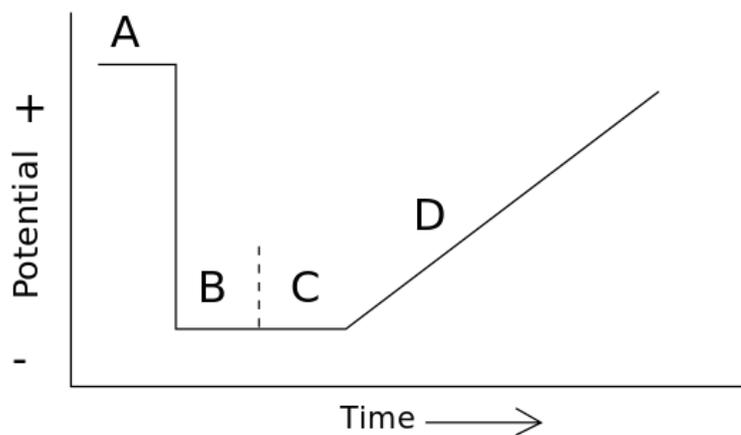


FIGURA 2.6: Voltametría por redisolución anódica. A: etapa de limpieza durante un breve tiempo. B: etapa de preconcentración. C: etapa de reposo o equilibrio. D: etapa de redisolución mediante la técnica designada [23]

El uso más común de la voltamperometría de redisolución implica un proceso catódico para la deposición en que las especies iónicas metálicas se reducen desde la solución a la superficie del electrodo. El segundo paso consiste en la aplicación de un escaneo de voltaje al electrodo. Bajo un potencial específico, causa la eliminación de cierto elemento específico acumulado en la superficie del electrodo como amalgama o películas delgadas en la solución.

La corriente farádica resultante es proporcional a la concentración de la especie química al momento de sustraer el metal en la redisolución (ver figura 2.7) [24].

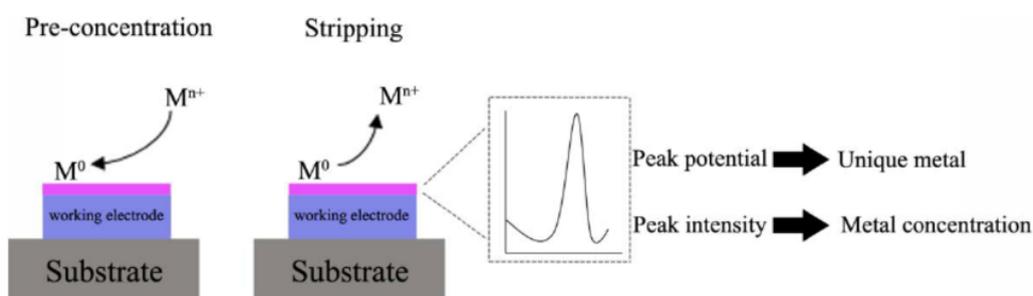


FIGURA 2.7: Principio de la voltametría por redisolución anódica[24]

### 2.5.1 Etapa de pretratamiento

La etapa de pretratamiento o preconcentración es la etapa donde se deposita el metal pesado en el electrodo de trabajo. Se induce un potencial constante durante un periodo de tiempo determinado de acuerdo al metal pesado estudiado, modificando los parámetros de voltaje inicial y tiempo de deposición. Los parámetros para la etapa de pretratamiento son la  $E_d$  (potencial del electrodo de deposición),  $t_d$  (tiempo del electrodo de agitación), velocidad de agitación. Debido a que durante todo este proceso se produce una agitación, el transporte de materia se hace por difusión y convección [25]. La duración de la etapa de pretatamiento se selecciona de acuerdo a los niveles de concentración de los niveles del analito, la concentración del metal en la película de mercurio se calcula mediante la Ley de Faraday [26].

### 2.5.2 Etapa de reposo

Existen dos formas de hacer esta etapa, la primera de ellas es mediante la desconexión del control potenciostato, donde la difusión del metal se da hacia el interior del electrodo de trabajo. La segunda opción, se aplica el mismo potencial  $E_d$ , en la etapa de preconcentración pero sin agitación durante un breve tiempo, la reacción eléctrica prosigue y el transporte de materia es por difusión.

### 2.5.3 Redisolución del metal

El potencial se barre anódicamente de manera lineal, ya que se usa la técnica LSV [27], como se observa en la etapa D de la figura 2.6. Juntando redisolución anódica con la técnica LSV, como resultado se obtiene la voltametría por redisolución anódica por barrido lineal LSASV. Durante el barrido anódico el metal, en este caso el plomo en estado iónico ( $Pb^{2+}$ ), se reoxida registrando el pico de corriente deseado proporcional a la concentración del metal.

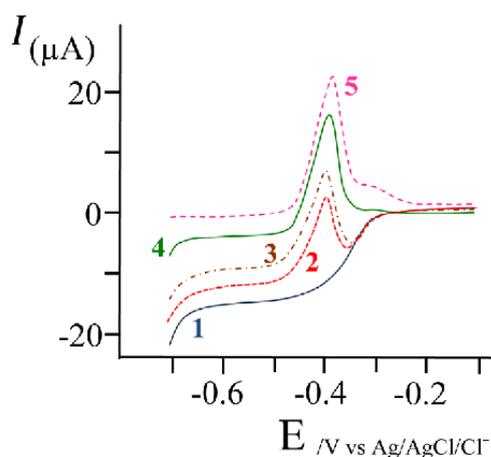


FIGURA 2.8: Ejemplo de determinación de plomo usando LSASV bajo un determinado potencial [28]

## 2.6 Celda para voltaperometría

Existen dos tipos de celdas electroquímicas, las que utilizan pilas, llamadas celdas galvánicas donde es necesario una reacción que produzca energía eléctrica y las de tipo celda electrolítica, el cual funciona inversamente a la galvánica, ya que para producir una reacción es necesario inducir energía eléctrica. En el caso de una celda de tres electrodos para voltametría utiliza la celda de tipo electrolítica ya que es una técnica de análisis y lectura de reacciones [29].

Los electrodos para ensayos de este tipo son el de trabajo, que por lo general la dimensión de este debe ser lo más pequeño posible de esta manera se aumenta la sensibilidad y tendencia a polarizarse [30]. Electrodo de referencia, cuya principal característica es que tiene un potencial conocido y constante en equilibrio y siempre va de la mano con el electrodo de trabajo para poder medir el potencial deseado. El tercer electrodo es el auxiliar usado para hacer la conexión entre el electrolito (sustancia que contiene iones libres) y la corriente pueda fluir entre los electrodos que se están utilizando, por lo general el material ideal es un metal noble.

## 2.7 Raspberry Pi 3

Raspberry Pi es una placa computadora simple de bajo costo con hardware libre y sistema operativo Raspbian, una variación de adaptada de Debian. El modelo Pi 3 trabaja con una operación de procesamiento de 9000 MHz hasta 1.2 GHz, con una memoria RAM limita a 1 GB. A partir de este modelo se incluye los módulos de Wi-Fi y Bluetooth, lo cual beneficia mucho para hacer trabajos de bajo energía y practicidad por ser un modelo portátil. Finalmente los juegos de instrucciones a partir del modelo Pi 3 B, ya incluye el de tipo RISC de 64 bits, comparado con los modelos anteriores de 32 bits (ver figura 2.9).

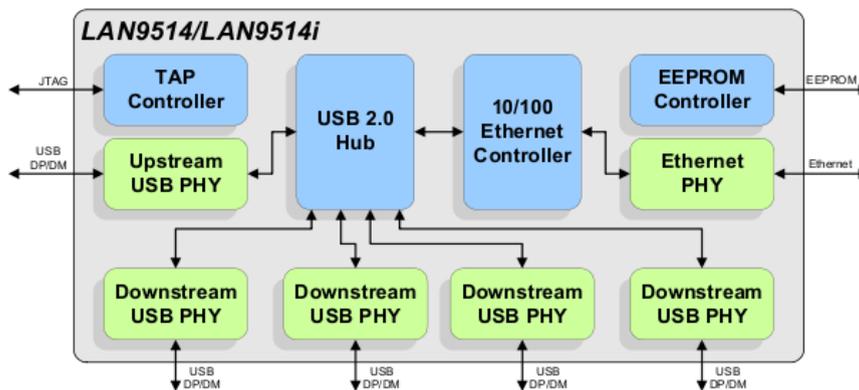


FIGURA 2.9: Diagrama de bloques Raspberry Pi 3 modelo B [31]

Entre sus especificaciones técnicas más resaltantes se tiene el espacio de memoria RAM a 1GB, GPIO de 40 pines, 1 entrada de HMI, 4 puertos USB con tecnología 2.0, entrada de micro SD, puertos para conectar cámaras y pantalla táctil y una entrada de tipo Ethernet [31].

## 2.8 Node-Red

Node-RED es una herramienta potente de desarrollo que comunica hardware y servicios en línea basada en flujos. Es una tecnología creada por IBM en el año 2013 con el fin de facilitar la integración, corre mediante el software Node.JS utilizando librerías de JavaScript. Node-RED utiliza como estructura mínima los nodos para poder comunicarse, existen dos tipos, el de inyección y el de función. El primero de ellos emite un mensaje sin necesidad de ser inyectado por una acción previa o entrada, el segundo si necesita de una inyección o entrada para poder crear el algoritmo deseado y de esta manera poder interactuar con el siguiente nodo [32].

Puede ser instalado tanto en un dispositivo, de manera local o incluso en la nube y para hacer el llamado o interacción con este se puede realizar tanto desde un hardware

como Raspberry o plataformas dedicadas y complejas como Amazon Web Service, Azure de Microsoft, IBM Bluemix, entre otras.

## Capítulo 3

### METODOLOGÍA

En esta sección se describe la estrategia de trabajo paso a paso que se optó para realizar la tesis en 6 etapas de las cuales una depende de la otra. La etapa número 1 del proyecto parte de una necesidad, la cual se identifica los posibles elementos a estudiar de acuerdo a la frecuencia y nivel de toxicidad presentes en diversas fuentes hídricas. Se opta por escoger un solo metal pesado de acuerdo al alcance de la tesis. Luego de la selección del metal pesado en la etapa 1, se determinan los requisitos básicos del diseño que el prototipo debería de tener para ser viable su implementación, entre ellos se consideran las dimensiones, tipo de transmisión de datos, portabilidad, el tipo y posible cantidad de consumo energético y un boceto del recipiente que albergará el prototipo. La tercera etapa de la metodología para la estrategia de trabajo se determina el método electroanalítico, siendo la etapa más crítica ya que de acuerdo al método seleccionado puede variar el tipo de sistema de adquisición de datos y al mismo tiempo el medio electroquímico donde se realizarán las pruebas de campo. La cuarta etapa se realiza un estudio de antecedentes ya sean exitosos o en procesos con la finalidad de analizar los pros y contras para diseñar e implementar un sistema nuevo, ligado siempre al método seleccionado en la etapa previa. La etapa 5 puede ser trabajada en paralelo a la etapa 4, debido a que se determina el medio electroquímico tanto en funcionalidad, alcances mínimos y máximos y precisión, el cual puede ser probado en un equipo de adquisición de datos comercial. Como última fase, cada componente debe de ser evaluado y validado en sistemas certificados para comprobar su funcionalidad, luego se procede a realizar las pruebas correspondientes con el sistema integrado final.

Dada la estrategia de trabajo con cada etapa ya definida y con sus elementos determinados, se presente la metodología para diseño e implementación empezando con el

<b>Etapa 1</b>	<b>Etapa 2</b>	<b>Etapa 3</b>
Necesidad	Requisitos básicos	Determinación del método
Identificar la fuente de contaminación del metal pesado más tóxico y común presente en fuentes hídricas	Determinar los requisitos básicos que debe de tener el prototipo de acuerdo a la necesidad (portabilidad, consumo energético, dimensión, protección)	Determinación del método electroanalítico para detección de metales pesados en agua
<b>Etapa 4</b>	<b>Etapa 5</b>	<b>Etapa 6</b>
Clasificación tecnológica	Campo de Pruebas	Validación y resultados
Estudio de las ventajas y desventajas de casos de antecedentes exitosos y en proceso, para clasificación y determinación de un sistema nuevo en base al método y sujeto a los requisitos básicos	Determinación del medio electroquímico donde se realizarán las pruebas de acuerdo a la elección tecnológica de la etapa 4	Validación de cada componente en sistemas certificados y pruebas en el prototipo

TABLA 3.1: Metodología de la estrategia de trabajo

diseño de la estación remota junto con el modulo de interfaz del potenciostato. Luego se muestra los procedimientos para el diseño e implementación de la celda voltaica junto a la descripción de los 3 electrodos. Se verá a detalle la configuración y ensamblaje de la estación remota basado en el Raspberry Pi 3 junto a la herramienta de desarrollo Node-Red. Finalmente se muestra el desarrollo de la plataforma e interface web que se optó para este trabajo.

El sistema cuenta con 6 fases desde el envío de la señal de excitación hasta la recepción de dato almacenado en la herramienta Node-Red.

- 1) El microcontrolador envía la señal de estímulo de acuerdo a la técnica y método seleccionado junto a los parámetros de iniciales como frecuencia, voltaje de entrada y voltaje de salida al sistema de control del potenciostato.

- 2) El sistema de control es el encargado de interactuar con la celda voltamétrica para que se realice la reacción electroquímica.
- 3) La tercera etapa se produce en la celda de tres electrodos, donde se realiza dos pasos para la voltametría. El primero de ellos es la etapa de pretratamiento, donde se prepara el electrolito para la electrodeposición en el electrodo de trabajo, formando una lámina del metal pesado a estudiar alrededor de la punta de dicho electrodo bajo un cierto potencial constante. Luego viene la etapa de disolución, en esta fase el metal depositado se desprende de la punta del electrodo de trabajo y se genera una reacción provocando picos de corriente en micro amperios.
- 4) Nuevamente el sistema de control entra en funcionamiento convirtiendo los valores de amperios generados en la reacción electrolítica a voltaje mediante un amplificador de transimpedancia, esto con la finalidad que mediante el ADC del microcontrolador puede ser leído y estudiado.
- 5) Una vez obtenida la respuesta de la lectura de corriente convertida en voltaje, se genera de forma teórica un voltograma y mediante algoritmos se elige el pico más alto, despreciando los demás valores. El valor de pico de corriente más alto es enviado mediante la antena emisora hacia la estación base.
- 6) La antena receptora en la estación base recibe el valor del dato de 16 bits y utilizando la herramienta Node-Red se envía el valor hacia la nube almacenandolo en la plataforma web elegida.

### **3.1 Circuito Potenciostato**

En potenciostato CheapStat es un módulo con fines educativos, pero con fines prácticos de mediana gama. Como se explicó en capítulo 2.1.2 tiene un sistema de control típico de cualquier potenciostato, pero su diseño se basa en aplicaciones con ambientes

controlados de laboratorio y con configuración manual. Los resultados pueden ser vistos mediante una unidad de interfaz gráfica conectando el potenciómetro mediante micro USB a un ordenador y tiene que estar constantemente alimentando para su funcionamiento correcto [9]. Posee un joystick donde se debe elegir el tipo de técnica y los parámetros iniciales, esto hace que el módulo no sea portátil del todo y no pueda ser controlado remotamente. Con respecto a la técnica solo soporta voltimetría de tipo cíclica, onda cuadrada, barrido lineal y constante, esto limita a que experimentos como detección de metales pesados en el caso de plomo no puedan ser leídos con la técnica más adecuada, como redisolución anódica.

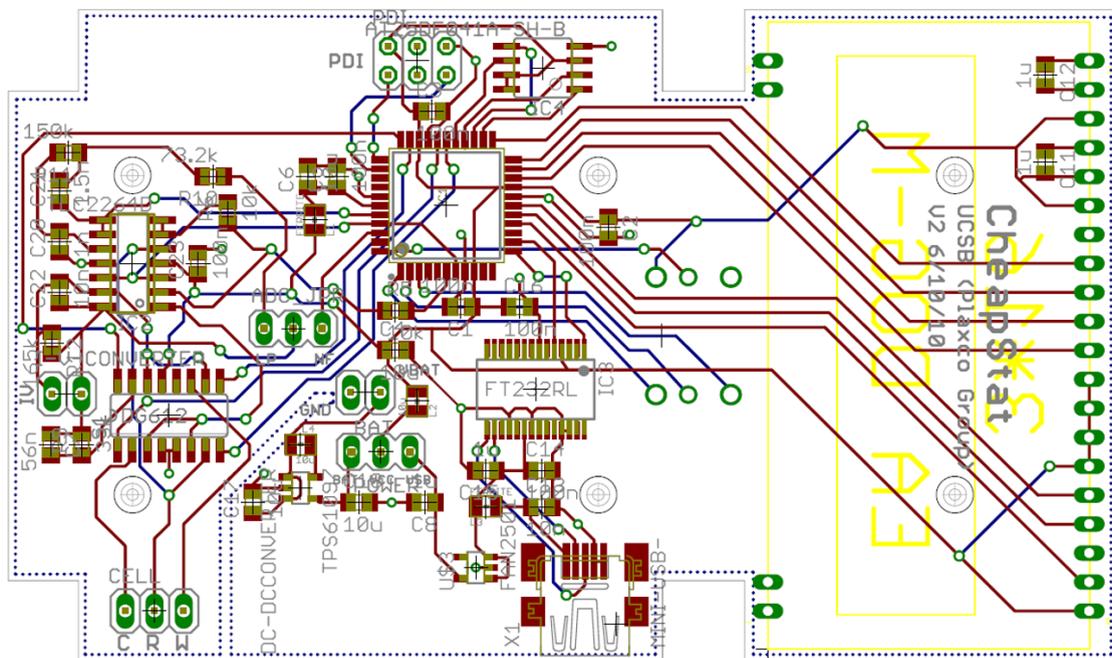


FIGURA 3.1: Layout de la placa original del potenciómetro CheapStat [9]

Debido a la falta de practicidad para realizar ensayos voltamétricos en lugares no controlados y de manera remota, en este trabajo se ha modificado la tarjeta electrónica del potenciómetro eliminando el sistema de ajuste de parámetros con el joystick y la pantalla LCD. La pantalla LCD queda anulada, de esta manera los pines de salida PD0, PD1, PD2 y PD3 queda liberados y sin uso alguno. Los pines PB0, PB1, PC0, PC1 y PC4 son

utilizados como puentes conectores para realizar la conexión con el módulo de interfa- ce usuario-equipo. El sistema de alimentación queda anulado por la entrada micro USB para optimizar la portabilidad del módulo. Se aprovecha estos pines de salida para verifi- car debug mediante comunicación UART con un microcontrolador Atmega328p (ver figura 3.2).

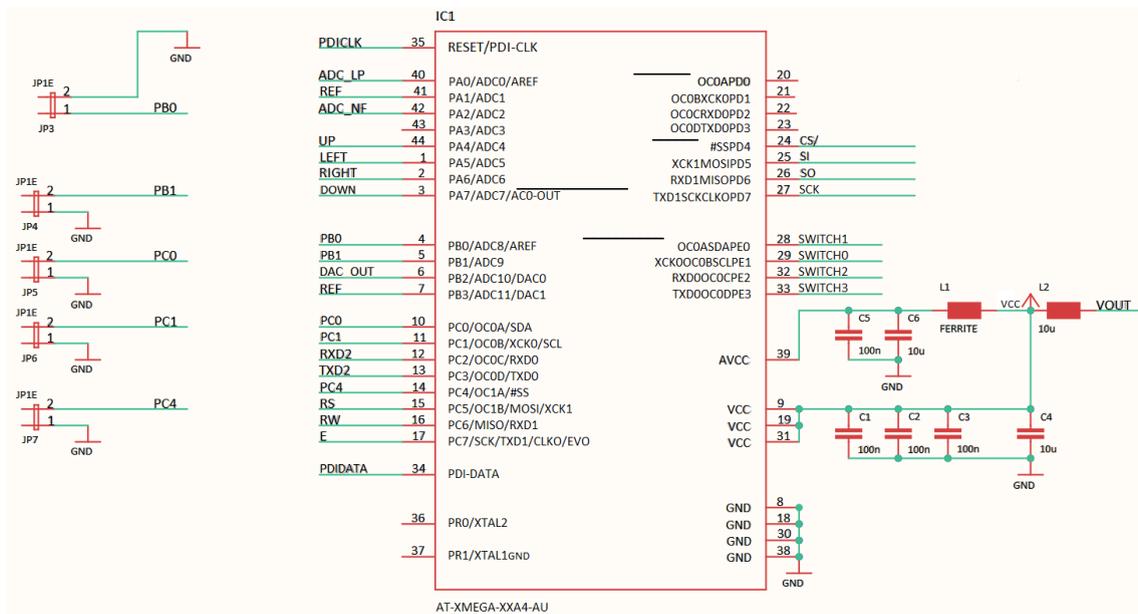


FIGURA 3.2: Esquemático de entradas y salidas del microcontrolador adaptado [9]

El circuito de control no posee ninguna modificación alguna por ser un control genérico para diversos tipos técnicas y métodos voltamétricos (ver figura 3.3). El convertidor digital-analógicos DAC y el convertidor analógico-digital ADC se usan hasta su máximo rango de 12 bits de resolución, estos no son alterados ni reemplazados por algunos otro convertidor.

### 3.2 Codificación del método voltimetría por redisolución anódica

Como se describió en el capítulo 2.1.2, CheapStat no cuenta con el método de redisolución anódica, sin embargo cuenta con el método de voltimetría por barrido lineal

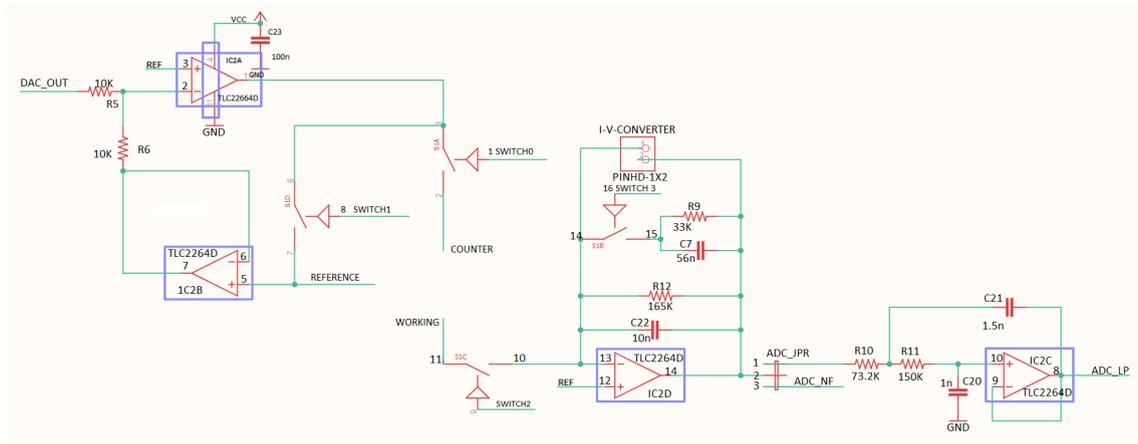


FIGURA 3.3: Esquemático de circuito de control de potenciostato [9]

(LSV). Para hacer posible el método deseado, se implementa previamente el método con voltaje constante durante un periodo y parámetros iniciales específicos dando como resultado el método redisolución anódica (ASV). Se presenta los pseudocódigos por cada método, para el caso de voltaje constante se calibra el voltaje con un redondeo al entero más próximo.

$$ADC = voltaje * (4096/3300) + 2048 \quad (3.1)$$

El método de barrido lineal utiliza el mismo parámetro de iniciación de voltaje constante. En la figura 2.6 se indica que es necesario tener un voltaje constante en el tramo B y C, para luego iniciar la señal de excitación al final del tramo C. En este punto el potenciostato entrega la señal de excitación a la celda de tres electrodos con un barrido lineal, se produce la reacción de electrólisis y valor obtenido en microamperios es transformado y leído por el ADC del potenciostato, los paquetes de datos son enviados por UART. Estas lecturas son implementadas mediante interrupciones con el fin de poder leerlos en cualquier momento sin perder información.

### 3.3 Circuito de interface y transmisión de datos

Las pines de comunicación por UART del microcontrolador XMega del potencios-  
tato al estar todos ocupados, se optó por necesidad conectar un segundo circuito como  
modo de interface utilizando un microcontrolador Atmega328p. La frecuencia de trabajo  
del microcontrolador se adaptó un cristal oscilador de 16 Mhz para el correcto funciona-  
miento de la comunicación UART con el microcontrolador XMega. Se utiliza los pines  
PD0 y PD1 para la transmisión de datos con comunicación UART, el pin PC6/RST me-  
diante un pulsador en pull-up es habilitado para hacer el reinicio del sistema completo y  
los pines desde PC0-PC5 se habilitaron para conectarlos a una pantalla LCD de 16X02,  
de esta manera el dato de la concentración del metal pesado pueda ser visto de manera  
local en la misma estación remota.

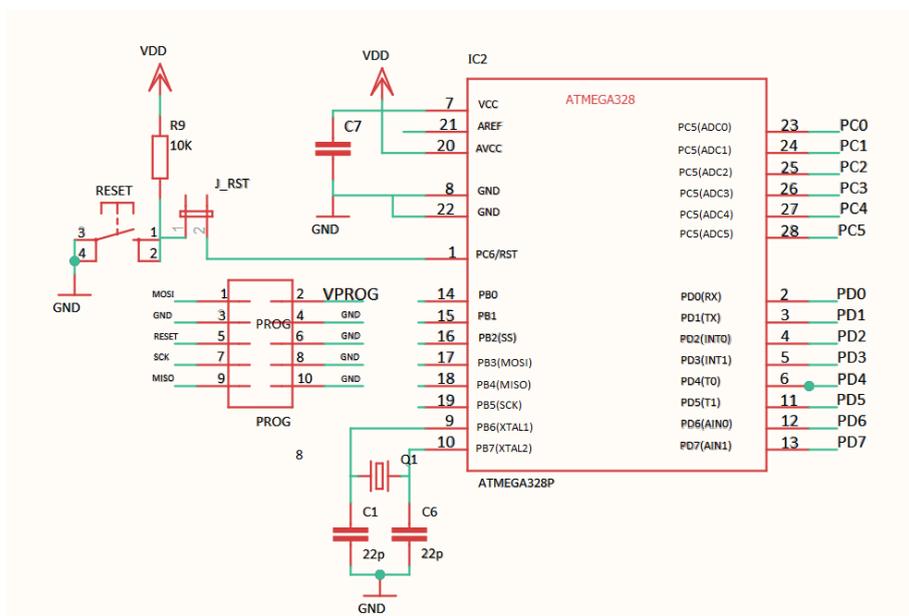


FIGURA 3.4: Esquemático de interface con Atmega328p [9]

### 3.4 Diagrama de flujo de circuito de interface y transmisión de datos

Hay dos tipos de interrupciones para el circuito de interface, el primero es por interrupción externa, donde al presionar un pulsador en cualquier instante el programa empieza a correr dando inicio al proceso de voltimetría hasta que la reacción termine y sea enviada por comunicación serial de la placa ponteciostanto hacia el Atmega328p (ver figura 3.5).

La segunda interrupción es interna, utilizada para recibir el dato final de concentración y mostrar en el LCD del circuito de interface el valor calculado de concentración (ver figura 3.6). Existe un tercer estado 0, donde el equipo está en modo reposo esperando a que se active la interrupción externa para dar inicio al proceso de voltimetría. Para llegar a el estado inicial de reposo se habilitó el pulsador RST con pin 1 del Atmega328p, este puede ser presionado en cualquier instante, incluso cuando el proceso este en marcha de voltimetría. Se muestra los diagramas de flujo de las interrupciones y los estados (ver figura 3.7).

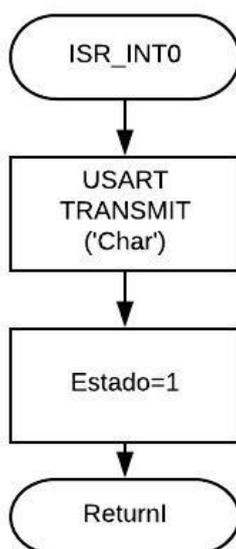


FIGURA 3.5: Diagrama de flujo de interrupción externa

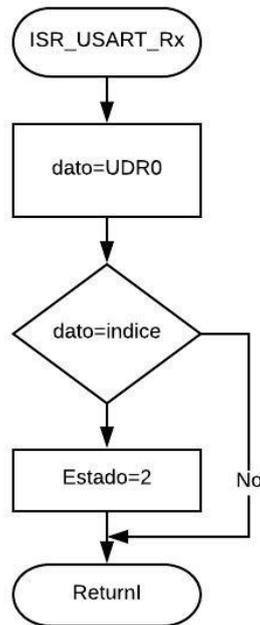


FIGURA 3.6: Diagrama de flujo interrupción interna

### 3.5 Celda de voltametría con 3 electrodos

El diseño de la celda se basa en un modelo para pruebas en ambientes no controlados y que puedan soportar condiciones de climas extremos, de esta manera pueda proteger los electrodos y el flujo de agua pueda ser constante. Cabe señalar que cuando hay un flujo de agua en un ducto angosto y de circunferencia menor a 1 cm, es posible que se puedan generar burbujas de aire, esto es perjudicial para pruebas electroquímicas, ya que puede alterar los valores en caso que una burbuja de aire choque con la punta de algún electrodo. Es por ello que se optó por hacer un mecanismo de succión de aire mediante un agujero fino que llegue de la base superior de la celda hasta el centro de esta, por donde pase el flujo de agua.

La celda fue elaborada en colaboración con el Dr. Américo Cjuno y la empresa Fractal Químicos y entre sus características principales posee una recubierta de epoxi

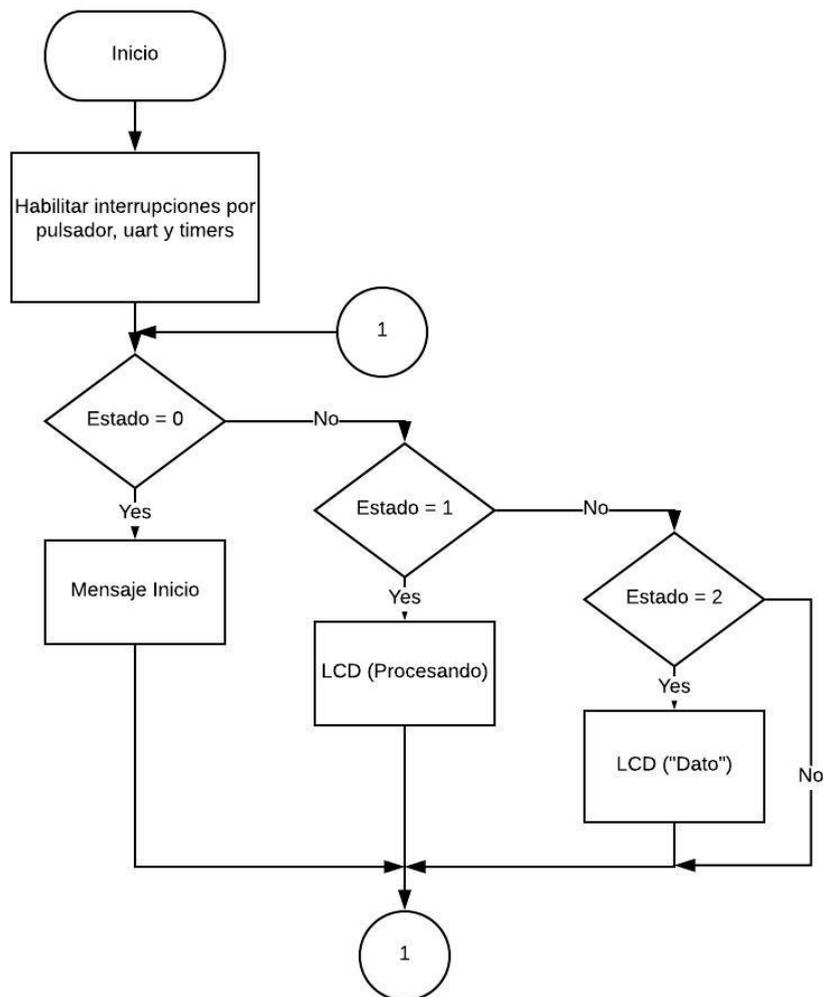


FIGURA 3.7: Diagrama de flujo de estados del microcontrolador Atmega328p

para evitar filtraciones de agentes externos en la celda. El modelo se torneó en forma cilíndrica con material acrilonitrilo butadieno estireno o también conocido como ABS e internamente se creó un ducto de 0.33 mm de diámetros para el flujo de agua. Los electrodos de trabajo y auxiliar son puestos por la parte inferior de la celda y los cabezales estan a 0.13 mm del punto medio del ducto por donde pasa el flujo de agua. El electrodo de referencia es introducido por la parte superior de la celda hasta antes de llegar al punto medio del ducto por donde fluye el agua, 0.13 mm del punto medio. La celda se diseñó bajo estos parámetros debido a que se quiere obtener la mayor sensibilidad al momento de

medir la concentración de un metal pesado cualquiera, con lo cual puede ser usado para medir diferentes concentraciones de metales pesados en trabajos futuros.

La celda cuenta con las siguientes dimensiones, posee un diámetro 35 mm, la altura del cilindro es de 35 mm y la cámara de los sensores esta torneada a 4x5 mm. El flujo de agua ingresa de manera transversal por un ducto recto en la celda y el desfogue se produce por un ducto en forma de caño y por diferencial de presión el flujo de agua fluye constantemente (ver figura 3.8).

La celda esta implementada para trabajar con diversos metales pesados, como cadmio, plomo, estaño, mercurio, entre otros. Además, está adaptada para hacer mediciones de bajas concentraciones (ppt) a muy baja sensibilidad (niveles de 50uA - 50mV/s).

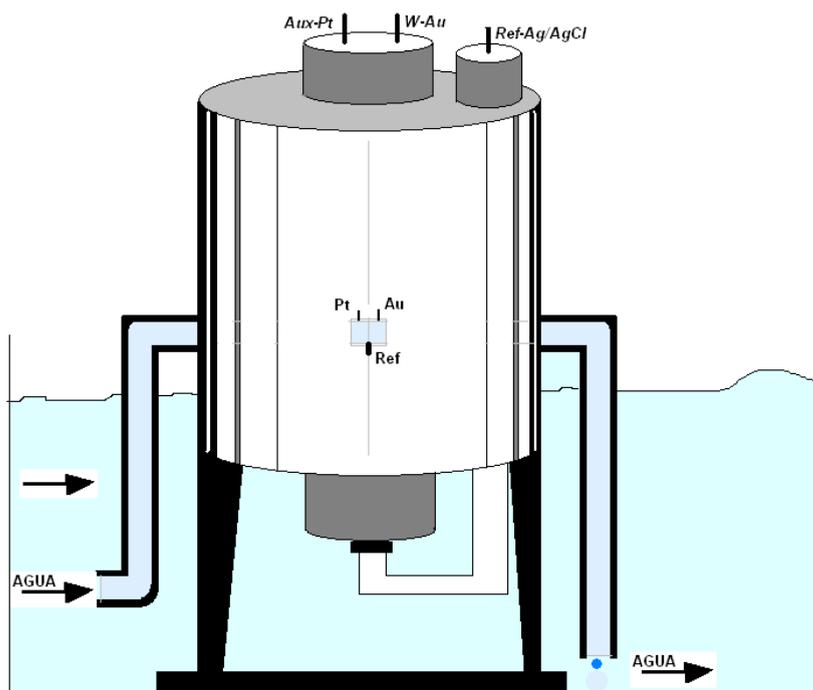


FIGURA 3.8: Celda electroquímica propuesta

### 3.6 Fuente de alimentación

La fuente a usar es una batería de 12VDC/7Ah recargable, debido a que tanto la placa potencióstato, la placa de interface y la antena transmisora-receptora tienen alimentación en el rango de 3.3V hasta los 5V, se diseñó 2 circuitos reguladores de voltaje para tener 2 tipos de salidas de alimentación, de 3.3V y 5V a partir de una sola fuente de 12V (ver figura 3.9).

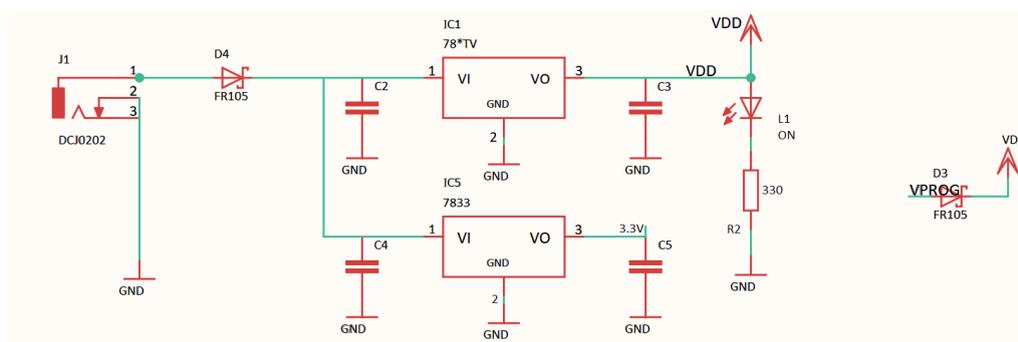


FIGURA 3.9: Esquemático de regulador de voltaje a 3.3V y 5V

### 3.7 Celda muda

La celda muda tiene como finalidad validar un potencióstato conociendo sus valores de resistencia y representándolo en una curva de potencial vs corriente. El resultado esperado debido a que se tiene 2 resistencias conocidas y fijas deberá ser una rampa lineal representativa a la ley de Ohm. Se preparó el diseño de una celda muda con 2 resistencias de 180 KOhms conectadas en forma estrella con los electrodos auxiliar, referencia y trabajo.

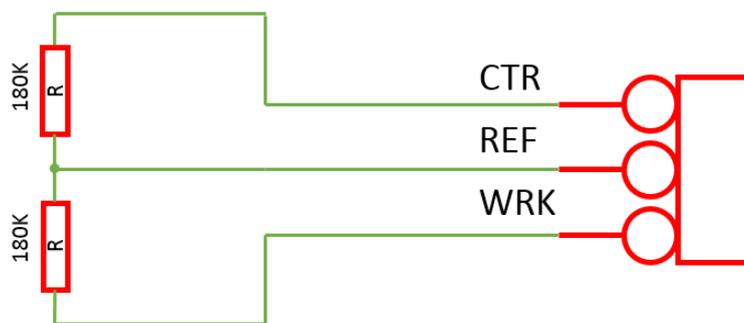


FIGURA 3.10: Celda muda para validación de potenciostato

### 3.8 Electrodo

Se describe en esta sección los tres tipos de electrodos usados en la celda de voltametría descrita en la sección 3.5, sus principales características y componentes.

#### 3.8.1 Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo ideal para la detección de cualquier metal pesado, en especial al plomo en estado iónico es de microfibras de oro [33]. Bajo esta premisa se elabora un electrodo con la punta cubierta de fibras de oro, con lo cual se espera obtener una mayor adherencia del metal pesado al momento de hacer la electrodeposición. El diseño se basa en una varilla de 16 mm de diámetro cubierto por una capa de polietileno en la mitad inferior, cubriendo la punta del electrodo donde está situado la cubierta de oro, dejando visible solo la punta de oro expuesta al interperie según se puede ver en la figura 3.11.

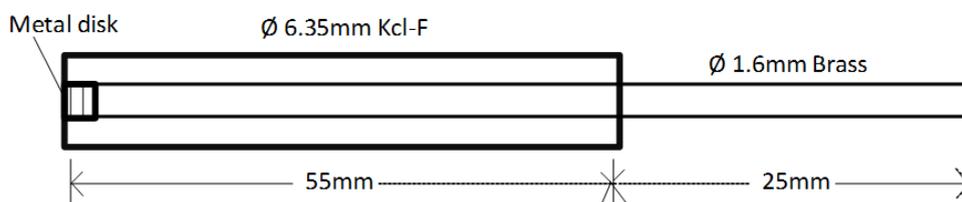


FIGURA 3.11: Modelo del electrodo de trabajo

### 3.8.2 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia encapsulado de plata-cloruro de plata es el diseño por excelencia para todo tipo de pruebas de voltamétricas [34]. El diseño y su elaboración fue realizado con un hilo de plata colocado en un recipiente epoxi, el cual se llena de KCl saturado a aproximadamente 3 mol/L, el encapsulamiento final da como resultado el electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como se muestra en la figura 3.12.

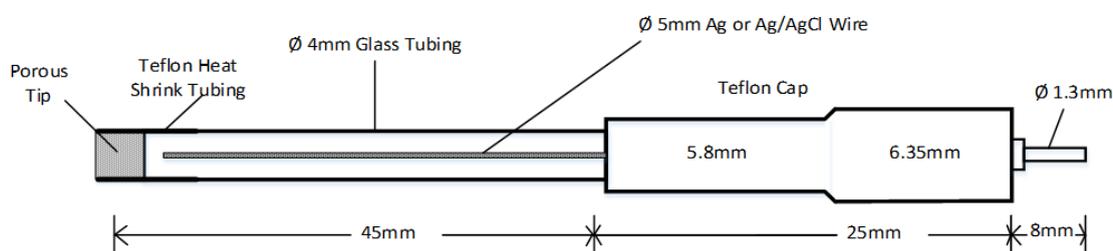


FIGURA 3.12: Modelo del electrodo de referencia Ag/AgCl

Para el electrodo auxiliar se usa un alambre de platino de aproximadamente 0.5 mm de diámetro.

### 3.9 Node-Red y IBM Bluemix

La metodología implementada para el envío de la data de concentración de plomo tanto de manera local hasta la llegada a la basa de datos utilizando la plataforma de IBM Bluemix. El envío del dato se realiza bajo dos partes y existe dos plataformas de NodeRed que se trabajan de manera independiente, una local y otra en la web. De manera local, Node-Red hace una lectura mediante comunicación serial con la antena receptora leyendo el dato de 16 bits. Los bloques de hardware del NodeRed inicializan la comunicación entre la antena XBee y el Raspberry.

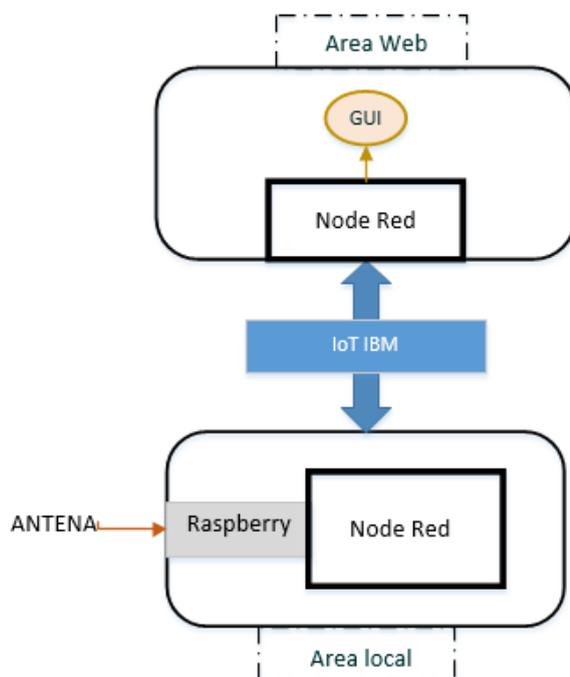


FIGURA 3.13: Diagrama bloques NodeRed - IBM Bluemix.

Los datos mostrados se visualizan en hexadecimal, sin embargo al ser mostrados en la plataforma de NodeRed en la nube, se muestran en decimal. Se muestra los datos de manera local en el debug de la plataforma NodeRed con la finalidad de comparar los valores que irán directamente a la nube, de esta forma asegurar que los datos lleguen correctamente. Este procedimiento no influye en procesamiento de datos ni en desvío de información, todo se visualiza de manera local, los datos hasta este punto no llegan a una base de datos en la nube. Los valores hallados de concentración son enviados a una base de datos en la nube utilizando el bloque de hardware de IoT IBM Watson. Una vez subida los datos recopilados, se enlaza la plataforma NodeRed en la nube con el ID creado en la plataforma de IBM cloud y la clave de sincronización. Al generar este enlace, se estará visualizando la plataforma de NodeRed en la nube y así generar una función que permite crear un interfaz en la web.

El bloque IoT IBM recibe el dato enviado de la plataforma NodeRed en modo

local, este dato ya es recibido en formato JSON, por ello se genera una función adicional que convierte el dato de hexadecimal a decimal, una vez convertido el dato se crea una interfaz gráfica la cual puede ser estadístico, texto, circular, entre otras. El dato mostrado se generara en formato de texto y es visible en un texto diferente cada vez que se ejecuta el programa, el dato se actualiza automaticamente cada vez que se ejecuta la secuencia del potenciostato.

## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta en este capítulo los resultados obtenidos de los objetivos específicos descritos en la sección 1.3.2 en base a la metodología planteada en el capítulo 3. Se presenta los resultados de la validación del nuevo diseño de la placa potencióstato junto a la placa desarrollada como interface basada en el microcontrolador Atmega328p, se valida el diseño de la celda voltaperométrica junto con los electrodos fabricados con equipos comerciales para asegurar la calidad y en el potencióstato propuesto, finalmente se presenta el sistema integrado completo y funcional terminado. Se discute los cambios realizados propuestos en la metodología hasta la etapa de resultados.

### 4.1 Validación de la placa potencióstato

La figura 4.1 muestra la placa potencióstato modificada de acuerdo a los cambios esquemáticos descritos en sección 3.1, es decir, anulando el control manual Joystick, la pantallas LCD y la alimentación via USB.



FIGURA 4.1: Implementación de la placa potencióstato

La validación del sistema de control se realiza con la celda muda descrita en la sección 3.7, utilizando resistencias con valores conocidos se espera que la respuesta sea una rampa. Para ello se utiliza un barrido lineal con un potencial entregado inicial de -1200 mV hasta un potencial final de +1200 mV, se utiliza una pendiente de 100 mV/s, un muestreo de 3 muestras/s y con una resolución de 10uA. El voltograma resultante es una pendiente constante, respondiendo correctamente a la Ley de Ohm, de esta forma se valida el potencióstato y su funcionalidad (ver figura 4.2).

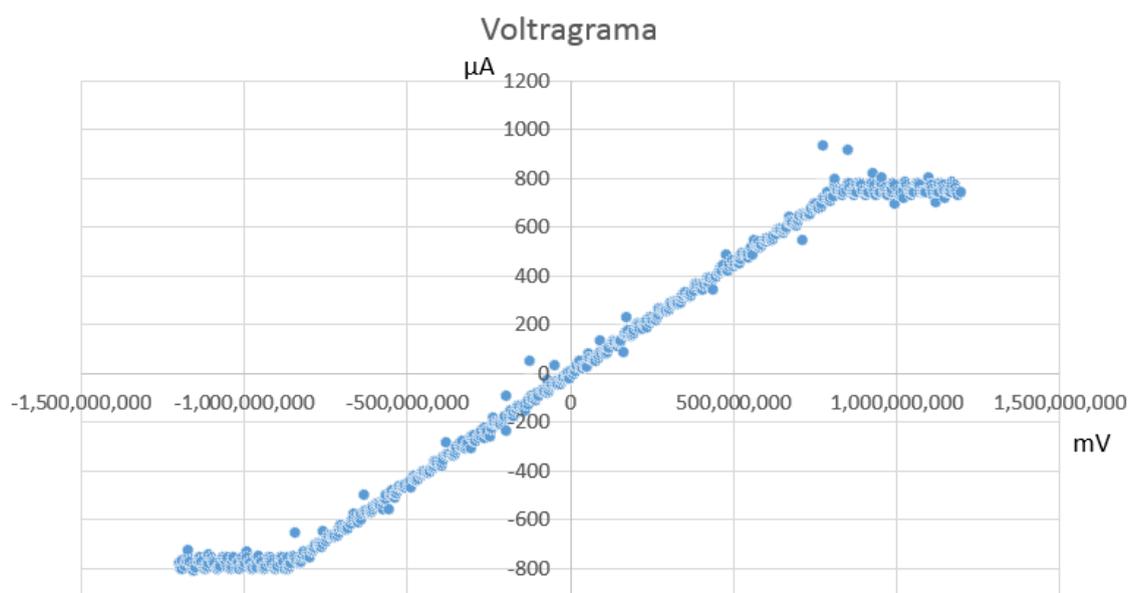


FIGURA 4.2: Voltograma de celda muda validada en el potencióstato propuesto

Como se puede apreciar la corriente resultante varía entre los  $\pm 800\mu\text{A}$  y se obtuvo cierta dispersión en todo el tramo de la rampa, generado por ruido leve de algún agente externo. La resultante de una pendiente lineal positiva es un buen indicador que el circuito potencióstato cumple con la ley de Ohm ya que se induce un voltaje constante como barrido lineal con resistencias conocidas de 180 KOhms en los electrodos de trabajo y auxiliar.

## 4.2 Ensayos de validación con celda voltaperométrica

### 4.2.1 Electrodo

El electrodo de trabajo basado en microfibras de oro tuvo modificaciones con respecto a lo planteado en la sección 3.8.1, debido a que la punta del electrodo no tenía una sensibilidad adecuada y la lámina de plomo que debió de depositarse en la etapa de preconcentración no era efectiva. Por ello de manera experimental se halla que una esfera en la punta corrige la adherencia del plomo en la primera etapa de preconcentración de la redisolución anódica.

Debido a que el electrodo auxiliar se planteó hacerlo con un fino alambre de platino, se optó por unir ambos electrodos, trabajo y auxiliar, en un mismo encapsulado epoxi, de esta manera se pudo asegurar la protección de ambos electrodos cuando estén expuestos a un ambiente y condiciones no controlables. Como se puede ver en la figura 4.3, el electrodo auxiliar a la izquierda de la imagen queda totalmente protegido por la capa epoxi y cubierto por un encapsulado. De la misma manera el electrodo modificado con microfibras de oro a la derecha de la imagen, en forma de esfera, queda protegido y solo expuesta la parte superficial de la punta.



FIGURA 4.3: Vista frontal de electrodos auxiliar y de trabajo encapsulados

En base a lo descrito en la sección 3.8.2, se elaboró el electrodo de referencia con un hilo de plata incrustado en un soporte de jefe para mantener la estabilidad y centrarlo lo mayor posible en el recipiente encapsulado epoxi. Una vez insertado en el encapsulado, se relleno el recipiente con KCl con concentración de 3 mol/L, creando el electrodo de referencia Ag/AgCl.

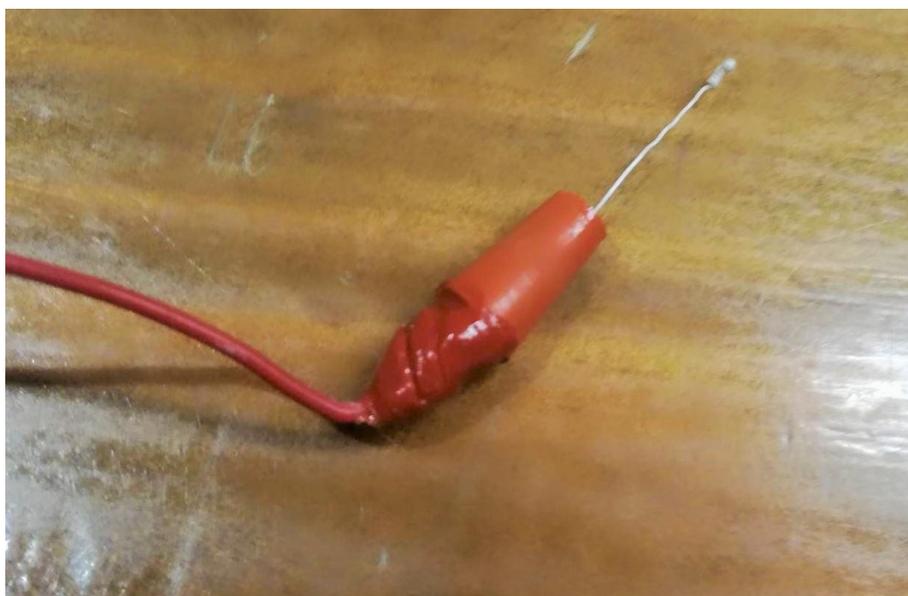


FIGURA 4.4: Electrodo de referencia sin cubierta encapsulada

Ambos modelos de electrodos tienen una extensión de alambre de cobre desde la base y son recubiertos con resina y teflón para protegerlos de temperaturas medias y golpes. Ambos encapsulados fueron torneados para montar y desmontar de la forma más segura, práctica y de manera que no se pueda filtrar nada de flujo.

#### 4.2.2 Celda voltaperométrica

La celda resultante elaborada a partir de acrilonitrilo butadieno estireno fue elaborada según lo descrito en el capítulo 3.5, no se realizó modificación alguna con respecto a lo diseñado. La cámara de los sensores torneada de 4x5 mm tuvo que ser cubierta por

teflón para evitar filtraciones de agua, teniendo una hermeticidad completa. No se producen burbujas de aire en el ducto recto de la celda gracias a la perforación perpendicular que se hizo desde la tapa superior hasta el centro de la celda, esta solución fue encontrada de manera experimental.



FIGURA 4.5: Celda de 3 electrodos montada

### **4.2.3 Validación de la celda con tres electrodos**

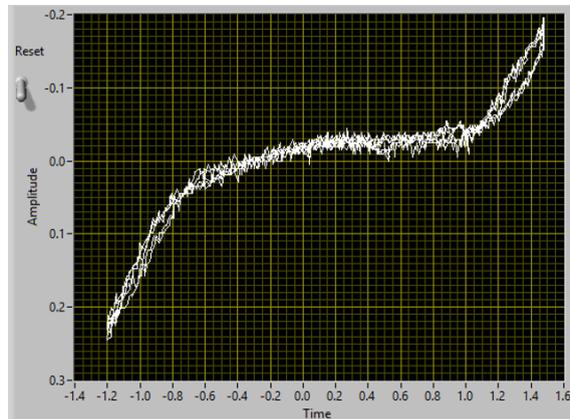
La validación es realizada luego de montar la celda con los 3 electrodos, en un equipo potenciostato comercial. Esta se realiza en las instalaciones de la empresa Fractal-Químicos, utilizando voltametría cíclica, técnica más semejando a barrido lineal, utilizando el equipos Bas SYSTEMS, modelo Cv-18-120 Bioanalytical. Los resultados obtenidos fueron para dos tipos de sistemas, el primero de ellos usando agua ultrapura y el segundo agregando ácido clorhídrico (HCl) a 0.001 M.

La primera validación se realizó con agua ultrapura haciendo un barrido por voltametría cíclica desde los -1200 mV hasta los +1200 mV con una sensibilidad de 50 uA y velocidad de barrido de 50 mV/s. La curva característica es una curva de reducción (cátodo), parte positiva de la curva y oxidación (ánodo), parte de retorno del barrido la cual representa la parte negativa.

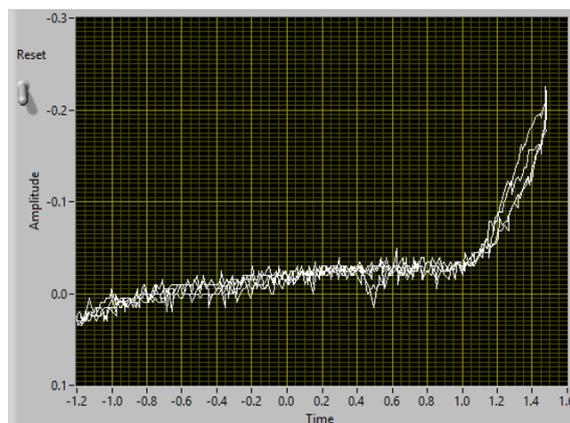
En la segunda validación se utilizó la misma agua ultrapura pero se adicionó ácido clorhídrico (HCl) a 0.001 M, de esta manera se elimina la caída en la parte anódica para mejorar los resultados en el voltagrama. Los parámetros usados fueron los mismo en el caso anterior, -1200 mV hasta los +1200 mV con una sensibilidad de 50 uA y velocidad de barrido de 50 mV/s (ver figura 4.6).

#### **4.2.3.1. Detección de plomo a bajas concentraciones en el equipo Bas SYSTEMS - niveles de ppm**

Se trabajó a 1 ppm de  $Pb^{2+}$  disuelto en HCl 0.001 M, usando el equipo Bas SYSTEMS, modelo Cv-18-120 Bioanalytical. La finalidad de trabajar con este equipo es para determinar los parámetros a usar en el equipo potenciostato desarrollado en esta tesis. Se indujo un potencial desde los -1200 mV hasta los +1200 mV a diferentes velocidades de barrido, de esta manera poder determinar el parámetro correcto. La sensibilidad



(a)



(b)

FIGURA 4.6: Voltagrama de validación con celda de tres electrodos con equipo Bas SYSTEMS modelo Cv-18-120 Bioanalytical. (a) Voltametría cíclica con agua ultrapura. (b) Voltametría cíclica con agua ultrapura + HCl a 0.001 M.

se mantuvo constante en los 50uA durante todas las implementaciones. Se obtuvo cuatro gráficos diferentes, uno por cada velocidad de barrido, de esta manera se obtiene el mejor parámetro de trabajo.

De los tres resultados, las mejores respuestas se dio cuando se utiliza una velocidad de barrido entre los 50 mV/s hasta los 100 mV/s, pasando los 100 mV/s el voltograma empieza a distorsionarse debido a que la doble capa de reordenamiento de electrones no se llega a completar del todo. Se determina los parámetros de trabajo para velocidad de

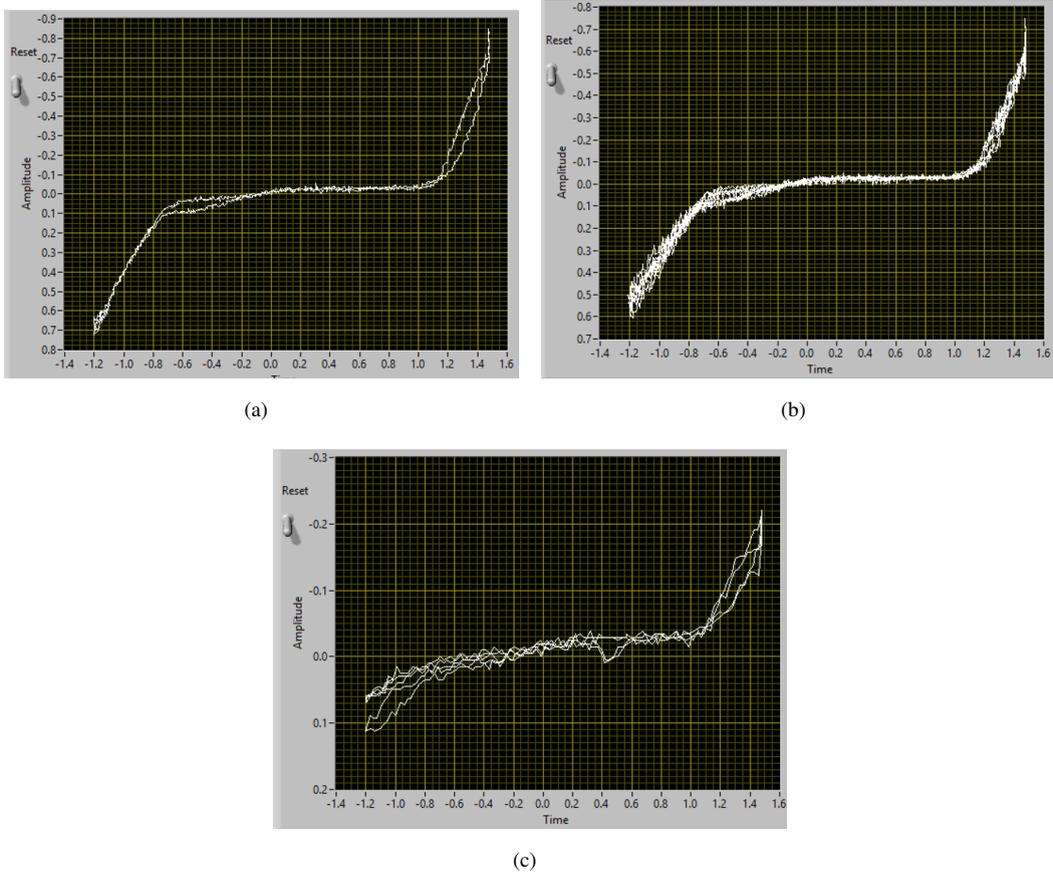


FIGURA 4.7: Voltagramas de voltametría cíclica. (a) Voltametría cíclica 1 ppm 50 mV/s con HCl 0.001 M. (b) Voltametría cíclica 1 ppm 100 mV/s con HCl 0.001 M. (c) Voltametría cíclica 1 ppm 200 mV/s con HCl 0.001 M.

barrido con un valor tanto de 50 mV/s o 100 mV/s, ambos validados.

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje inicial	-1200	mV
Voltaje final	1200	mV
Pendiente	50-100	mV/s

TABLA 4.1: Parámetros para barrido lineal en equipo Bas SYSTEMS a 1 ppm de Pb<sup>2+</sup>

### 4.3 Detección de plomo a bajas concentraciones en potenciostato propuesto

Para la prueba de voltametría se usa el equipo potenciostato a bajas concentraciones de plomo, 1 ppm de  $Pb^{2+}$  en HCl de 0.001 M, usando la técnica de voltametría por barrido lineal bajo los parámetros de un potencial constante de 300 mV durante 90 segundos para la etapa de pre concentración y con una rampa lineal con potencial desde -1200 mV hasta los 1200 mV, pendiente de 100 mV/s, muestreo de 3 muestras/s, sensibilidad de 50uA y un tiempo de reposo de 5 segundos. La prueba voltamétrica se realiza en la celda utilizando la muestra estática, se utilizó un jerigna de 5 ml para generar un pequeño canal y simular el flujo de cualquier fuente hídrica. Antes de iniciar la prueba se lija suavemente la punta de los electrodos y manteniendo su posición original de 0.13 mm del punto medio del ducto, se garantiza la mayor fiabilidad en los resultados (ver figura 4.8).

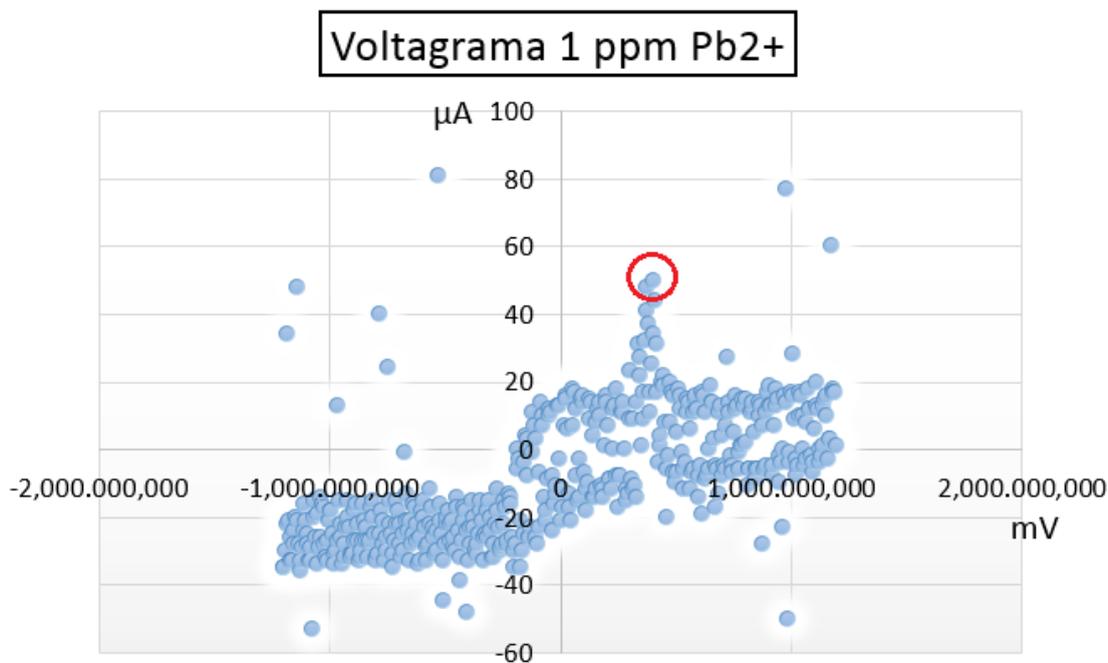


FIGURA 4.8: Voltametría por redisolución anódica para 1 ppm Pb<sup>2+</sup>

Se observa una pequeña dispersión debido a ruido externo al sistema, sin embargo se nota claramente un pico de corriente aproximadamente en los 400 mV, indicando que

los parámetros encontrados usando el equipo Bas SYSTEMS fueron los correctos. La obtención del pico de concentración se halló en la parte positiva del potencial, debido a las características y diseño del equipo potenciostato.

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje constante	300	mV
Tiempo	90	seg

TABLA 4.2: Parámetros para voltaje constante en potenciostato propuesto a 1 ppm de Pb<sup>2+</sup>

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje inicial	-1200	mV
Voltaje final	1200	mV
Pendiente	100	mV/s
Muestreo	3	muestras/s
Sensibilidad	50	uA
Tiempo reposo	5	seg

TABLA 4.3: Parámetros para barrido lineal en potenciostato propuesto a 1 ppm de Pb<sup>2+</sup>

#### 4.4 Detección de plomo en multiples concentraciones - rango de trabajo

##### 4.4.1 Protocolo de laboratorio

Para realizar la prueba en diferentes concentraciones, se elaboraron 15 muestras de Pb<sup>2+</sup> diluido en agua ultrapura con un rango desde los 0.001 hasta los 60 ppm de Pb<sup>2+</sup>.

Reactivos:

- Agua ultrapura
- Solución patrón de Pb<sup>+2</sup>(II) de 1000 ppm

Compuesto	Concentración
HCl	25 mL HCl 30 % en peso
Pb <sup>2+</sup>	0.001 ppm - 0.8 ppm - 0.85 ppm - 0.9 ppm - 0.95 ppm - 1 ppm - 5 ppm - 15 ppm - 20 ppm - 25 ppm - 30 ppm - 40 ppm - 45 ppm - 50 ppm - 60 ppm

TABLA 4.4: Concentraciones de plomo para determinar rango de trabajo

- HCl 38 %

El HCl a 38 % debe de ser diluida para alcanzar una concentración de 30 %, se realiza mediante el proceso de la figura 4.9. Con esta nueva concentración de HCl se obtiene las concentraciones deseadas de Pb<sup>2+</sup>.

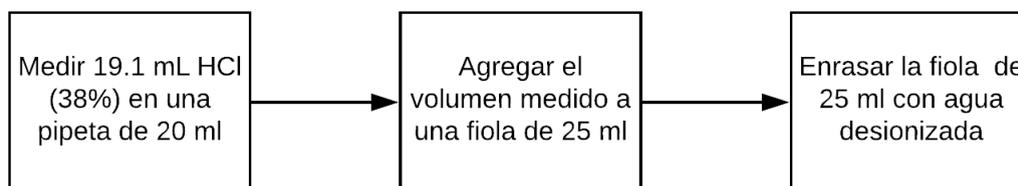


FIGURA 4.9: Producción de 25 mL HCl 30 % en peso

A partir del HCl elaborado, se diluye el patrón de Pb<sup>2+</sup>(II) de 1000 ppm y de manera proporcional se agrega agua ultrapura para crear las concentraciones entre los rangos de 0.001 hasta los 60 ppm.

#### 4.4.2 Rango de trabajo

Una vez validada la celda voltaperométrica y la placa potenciostato con los parámetros ya definidos, se precede a determinar el rango de trabajo para las diferentes concentraciones de plomo que se va a medir. Se realiza cinco tipos de pruebas para cinco tipos de

concentraciones a nivel de ppm, entre ellos se obtuvo resultados desde 0 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 20 ppm y finalmente 40 ppm. Las pruebas realizadas se trabajaron bajo un caudal de agua contaminada con plomo de manera estacionaria utilizando una jeringa de 5 ml para inducir por momentos la remoción de agua en los electrodos simulando parcialmente el flujo de agua de un caudal.

Se realiza finalmente un rango lineal de trabajo entre las concentraciones de 0 ppm hasta los 40 ppm y se obtuvo el voltagrama con picos de concentración para plomo. Se presenta los resultados de la redisolución anódica para bajas concentraciones de  $Pb^{2+}$  diluido en agua en el potencisotato propuesto con la celda de 3 electrodos elaborada (ver figura 4.10).

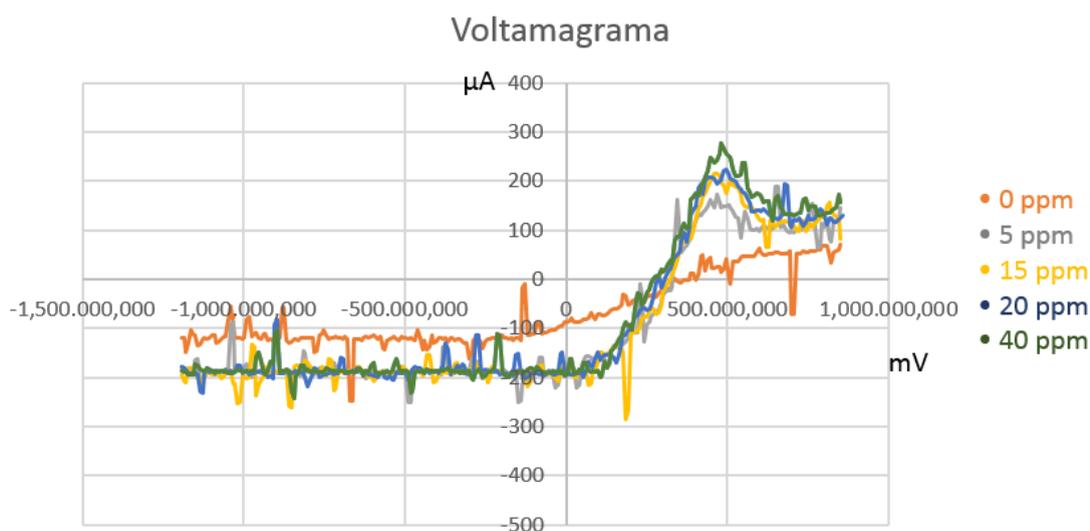


FIGURA 4.10: Voltagrama ASV de  $Pb^{2+}$  diluido en agua

Los parámetros finales de trabajo se obtuvieron de manera experimental, debido a que cada diseño de celda con 3 electrodos puede tener su propia variación de parámetros, además la celda voltaperométrica no cuenta con un estudio de campo previo.

Los picos de corriente tienden a ser proporcionales hasta los 15 ppm aproximadamente, sin embargo mientras más es la concentración de plomo, los picos tienden a ser

iguales en niveles superior. Se observa una gran dispersión pasando los 800 mV aproximadamente. Se discrimina los valores superiores a los 800 mV para evitar error en la toma de datos.

La fiabilidad del equipo se resume de la siguiente manera.

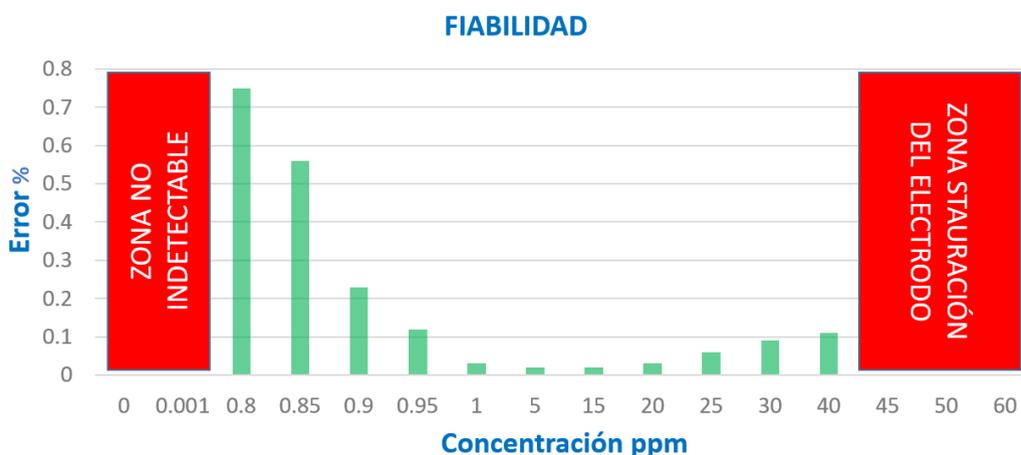


FIGURA 4.11: Fiabilidad según los rangos de concentración.

A pesar que no se mostraron resultados de concentración desde los 0.8 hasta los 0.95 ppm, el equipo puede hacer la detección, sin embargo el voltograma resultante no define un pico de corriente muy claro, por ello mientras más baja es la concentración menor a 1 ppm, el error de fiabilidad del equipo aumenta. Concentraciones muy por debajo de los 0.8 ppm son indetectables para el equipo potenciostato debido a la resolución limitada del ADC de 12 bits. En el otro extremo, para valores mayores a 40 ppm, el equipo siempre tendrá el mismo cálculo de concentración del metal pesado, debido a la saturación en el electrodo de trabajo.

#### 4.5 Transmisión de dato por antena de radiofrecuencia

El valor máximo de pico de corriente encontrado siendo proporcional a la concentración del metal pesado es enviado con un índice (0x10) para ser reconocido en la

estación base y en la interfaz local mostardo en la pantalla LCD. El primer byte representa la dirección como índice, el segundo byte es el dato, se representa de esta forma la trama de datos completos, debido a que la antena Xbee solo admite valores de 1 byte por secuencia de envío (ver figura 4.12).

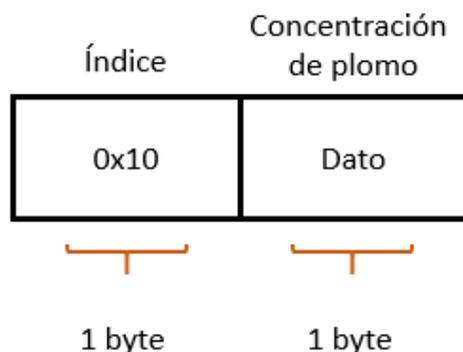


FIGURA 4.12: Trama transmisión de datos por antena de radiofrecuencia.

Esta trama de datos es recibida tanto por la antena XBee transmisora como también por la interface de usuario local, ya que la información final de concentración de plomo se visualiza por dos lugares, de manera local y en la nube. La finalidad de enviar un índice con valor en hexadecimal 0x10 es debido a que la interrupción por UART Rx envía una trama de datos por defecto, según los parámetros configurados que tiene, de esta manera se obliga al sistema a sólo reconocer el dato con el índice establecido.

#### 4.6 Estación base y NodeRed local

La estación base recibe los datos enviados por la placa ponteciostato, utilizando la antena receptora Xbee sincronizada por el Raspberry Pi 3 modelo B mediante un puerto USB. Mediante el nodo serial de la plataforma NodeRed local, se transmite el dato hacia la función que discrimina cualquier valor excepto por el que posee el índice correcto que indique que se lee el valor de concentración de plomo.

```

var a=msg.payload;
var m=a[0];
var plomo=a[1];
if (m==16)
{
    return{payload:plomo}
}

```

FIGURA 4.13: Reconocimiento de la dirección 0x10 y discriminación de valores.

El algoritmo propuesto recibe dos variables de 1 byte cada una, almacena el primer valor en un array en la posición 0, el valor del siguiente dato recibido lo almacena en la posición 1 del mismo array. Finalmente compara el valor de la posición 0 con el índice correcto de la concentración de plomo (0x10 o 16 en dec) y al evaluar correctamente esta comparación envía el valor siguiente como el valor real y final de la concentración de metal pesado, cualquier otro valor lo discrimina.

A pesar de tener ruido o interferencia externa, el algoritmo de discriminación siempre mantiene el orden de un array con dos variables y evalúa ambas variables para ver si el dato es el correcto y discriminar la interferencia, de esta manera poder enviarlo a la plataforma de IBM Bluemix usando el nodo Watson IoT. Cada vez que la función encuentre un valor con el índice correcto, se envía al nodo Watson IoT para que el valor pueda ser recibido en la plataforma NodeRed en la nube.

#### 4.7 NodeRed en la nube - IBM Bluemix

El dato enviado por el nodo Watson IoT ('plomo') de 1 byte, se recibe por el nodo IBMiot de la plataforma NodeRed en la nube, siguiendo el diagrama de bloques propuesto en la figura 3.16. El dato se transmite por formato JSON y por defecto se visualiza en hexadecimal, por ello se utiliza la conversión a decimal para poder ser mostrado en una interfaz gráfica.

Una vez obtenido el dato en decimal trabajado en formato JSON, se transmite a una interfaz gráfica mediante cualquier bloque de hardware del grupo unit interface. Para acceder a la interfaz mediante un URL, se deberá ingresar mediante el siguiente enlace <http://plomodetect.mybluemix.net/ui//0/>.

```
var m=msg.payload.d.value;  
plomo = Number(m);  
return {payload:plomo};
```

(a) Conversión de dato a decimal en formato JSON.



(b) Interfaz gráfica concentración de plomo.

FIGURA 4.14: Interface web de la concentración final de plomo.

#### 4.8 Estación remota con celda de tres electrodos implementada

La estación remota se implementa dentro de una caja estanca impermeable IP55 con una fuente de 12 V a 1.3 AH, se coloca adicional 2 botones fuera de la carcasa, uno para iniciar el proceso de voltametría y un segundo pulsador para hacer reinicio de programa. Hay tres conector tipo banana como entradas, uno para cada electrodo (trabajo, referencia y auxiliar), la antena transmisora ubicada dentro de la caja es aislada de las 2 placas de interfaz y proceso. Se muestra a continuación diferentes vistas del prototipo e internamente.

Se implementa una interfaz de usuario local utilizando botones mediante interrupción por flanco de bajada para activar y restaurar el sistema potenciostato. Además, se cuenta con una pantalla LCD la cual permite visualizar los estados en que se encuentra los procesos y finalmente la concentración final de plomo.

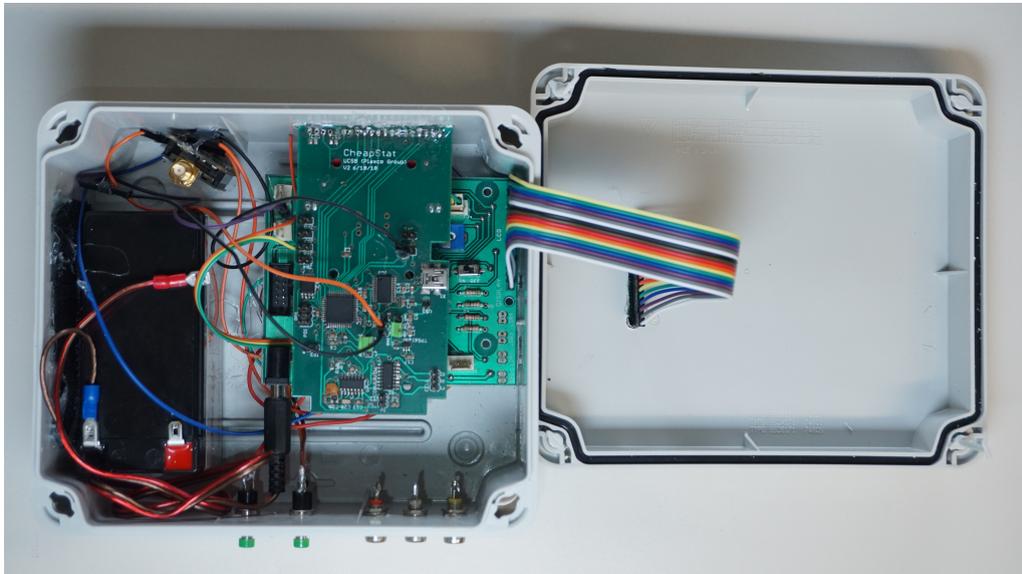


FIGURA 4.15: Vista interior de la estación remota.



FIGURA 4.16: Vista superior de la estación remota.

#### 4.9 Prueba en el equipo montado final

Se diluye 15 ppm de plomo en agua ultrapura con HCl a 0.01 M y se realiza la medición con el sistema alimentado por una batería de 12 V. Una vez el sistema procese



FIGURA 4.17: Vista lateral de la estación remota.

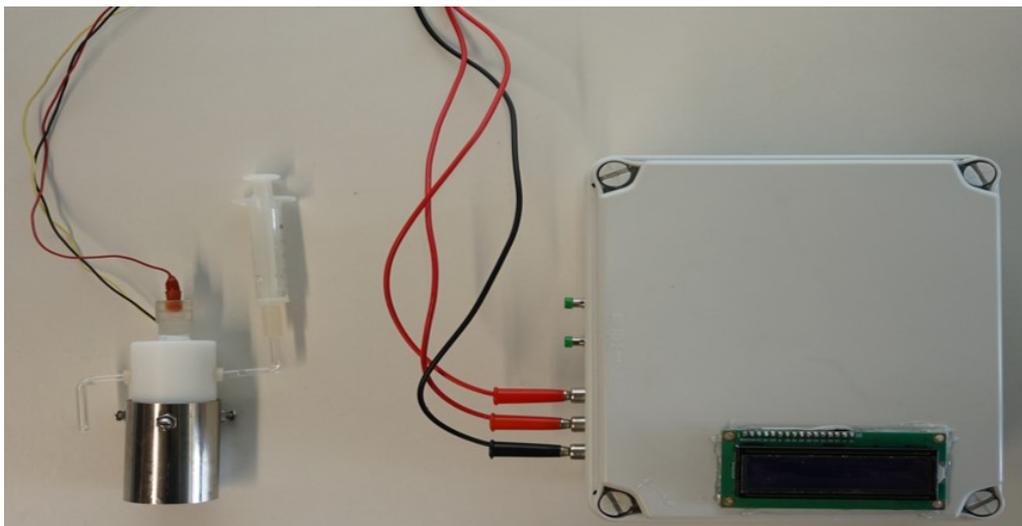


FIGURA 4.18: Estación remota con celda voltaperométrica y los 3 electrodos.

la información, este envía el dato final de concentración en unidades de ppm y es visible en la pantalla LCD y en la página web.

La muestra fue trabajada bajo una celda de manera estacionaria y con flujo de agua muy leve, debido a que no se cuenta con una fuente hídrica disponible para realizar pruebas a niveles de ppm. Los resultados obtenidos son los mismos que la muestra preparada

con a 15 ppm de  $Pb^{2+}$ , a pesar de contar con ruido y bytes enviados por confirmación y fin de trama, estos se discriminaron y solo se reconoce el byte con el índice predeterminado para concentración de plomo (ver figura 4.19).



(a)



(b)

FIGURA 4.19: Interface web de la concentración final de plomo. (a) Interfaz visual en estación remota de la concentración de plomo. (b) Interfaz gráfica web de la concentración de plomo.

#### 4.10 Consumo de potencia

El consumo de potencia se hizo por partes, para el sistema en estado reposo, cuando ejecuta la primera etapa de preconcentración, en la segunda etapa de redisolución y finalmente para las periféricas de la antena XBee S2C Pro y la pantalla LCD para la interfaz local.

El consumo de potencia en las dos etapas no varían mucho con respecto a la etapa de reposo. El alto consumo de potencia proviene de la pantalla LCD y de la antena

Variable	Sistema IDLE	Preconcentración	Redisolución	Antena	LCD
Voltaje	11.65 V	11.65 V	11.65 V	3.3 V	5 V
Amperaje	122 mA	130 mA	133 mA	31 mA	53 mA
Potencia	1.42 W	1.52 W	1.54 W	0.1 W	0.265 W

TABLA 4.5: Consumo de potencia

XBee S2C Pro las cuales contienen una fuente de alimentación de 12V con operaciones continuas de 5 horas aproximadamente.

## CONCLUSIONES

Se logra el diseño y la implementación de un potencióstato remoto usando una celda voltaperométrica de 3 electrodos y con dos interfaces gráficas, limitando la adquisición a altas concentraciones de plomo en estado iónico diluido en agua.

1. Debido a la resolución del ADC de 12 bits del microcontrolador, el equipo se limita a hallar concentraciones de plomo menores a 1 ppm, siendo este el valor mínimo de adquisición, no se halló un valor máximo debido a que los valores altos son limitados por la celda voltaperométrica y no por el equipo potencióstato.
2. El sistema puede ser usado para determinar contaminación de plomo en fuentes hídricas con muy altas concentraciones mayores a 1 ppm, pero no puede determinar la calidad del agua en rangos alrededor del límite máximo permisible de consumo de plomo en agua de 0.01 ppm.
3. La redisolución anódica ejecutada por 2 técnicas en secuencia programada en el equipo potencióstato tiene una confiabilidad del 98 % para este equipo potencióstato en los rangos de 1 ppm a 40 ppm debido a la resolución del ADC de 12 bits.
4. El sistema de control del equipo potencióstato es poco sensible a ruido electromagnético, generando una ligera dispersión en la toma de datos que no influye en encontrar el pico más alto de concentración de cada prueba voltamétrica, no se realizaron pruebas con otros factores externos como temperatura, nivel de pH, vibración.

5. Según los rangos de trabajo calculados de 300 mV para voltaje constante, -1200 mV hasta los 1200 mV, pendiente de 100 mV/s, muestreo de 3 muestras/s, sensibilidad de 50uA y un tiempo de reposo de 5 segundos se determinó que el muestreo y la sensibilidad al incrementarse puede llegar a medir valores de parte por billón si se realiza mejoras en el microcontrolador del potenciostato.
6. La celda voltaperométrica puede hacer lecturas de hasta parte por trillón debido al diseño mecánico y el diseño de los electrodos. A altas concentraciones (mayor a 40 ppm) los electrodos se saturan y no es posible hacer mediciones a estos niveles.
7. El sistema consume un total de 117 mA en su totalidad cuando no está operativo, siendo el nivel de consumo de potencia en 1.38 Watts. Cuando el sistema se encuentra operando, el nivel de consumo de potencia aumenta a 1.521 Watss, siendo la antena Xbee Pro S2C y la pantalla LCD los que consumen mayor potencia en todo el sistema, teniendo un tiempo de trabajo promedio de 5 horas continuas.
8. El eletrodo de trabajo tiene una mayor sensibilidad usando microfibras de oro como material y en forma esférica en la punta, de esta manera el plomo recubre toda la superficie de manera más eficiente y el despredimiento es más completo. Este tipo de forma de electrodo facilita su limpieza antes de cada prueba voltaperométrica.

## RECOMENDACIONES

1. Para una detección a niveles de cerca del límite máximo permisible de plomo en agua de 0.01 ppm se debe hacer el uso de un convertidor analógico-digital con resolución de 16 bits. Además, se recomienda hacer pruebas con parámetros de temperaturas altas, bajas y con variaciones de pH del agua.
2. Debido a la capacidad del potenciómetro se utilizaron dos técnicas en secuencia con codificación en el microcontrolador para crear la resolución anódica, es recomendable realizar una única técnica para optimizar recursos y acelerar el proceso de ejecución en el microcontrolador.
3. Se recomienda optimizar la entrada de flujo de agua de la celda voltaperométrica si se quiere probar en fuentes hídricas para evitar residuos sólidos y la toma de datos no sea alterada. De la misma manera el sistema de salida tipo caño, puede ser reemplazado para que el flujo sea más continuo por diferencial de presión.
4. La información si bien tiene la finalidad de ser pública, puede haber manipulación externa que altere los datos reales, por ello se recomienda hacer encriptamiento de datos y crear un acceso con perfil de entrada para poder tener más control del dato.
5. Utilizar mejores tecnologías inalámbricas por radiofrecuencia como LoRa, ideal para conexiones a largas distancias, bajo consumo energético, rango de alcance de 10 a 20 km y la alta sensibilidad para transmitir y recibir datos.

6. La batería es compatible y puede ser reemplazada sin problema alguno por una batería de iones de Litio Gba de 12V recargable, de esta manera se aumenta el tiempo operativo del módulo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, “Heavy metal toxicity and the environment,” in *Molecular, clinical and environmental toxicology*. Springer, 2012, pp. 133–164.
- [2] C. V. Mohod and J. Dhote, “Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health,” *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, vol. 2, no. 7, pp. 2992–2996, 2013.
- [3] R. d. I. C. del Agua, “para consumo humano ds n 031-2010-sa,” *Dirección General de Salud Ambiental Ministerio de Salud Lima–Perú*, 2011.
- [4] B. Pernía, M. Mero, X. Cornejo, N. Ramírez, L. Ramírez, K. Bravo, D. López, J. Muñoz, and J. Zambrano, “Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el estero salado, ecuador,” *Enfoque UTE*, vol. 9, no. 2, pp. 89–105, 2018.
- [5] S. Arce and M. Calderón, “Suelos contaminados con plomo en la ciudad de la oroyajunín y su impacto en las aguas del río mantaro,” *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, vol. 20, no. 40, pp. 48–55, 2017.
- [6] J. U. C., “Contaminación por arsénico y plomo en el agua subterránea del distrito de mórrope –lambayeque,” *INFORME DE EMERGENCIA N° 313 - 18/03/2019 / COEN - INDECI*, pp. 1–45, 2019.

- [7] M. S. Islam, M. K. Ahmed, M. Raknuzzaman, M. Habibullah-Al-Mamun, and M. K. Islam, "Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country," *Ecological indicators*, vol. 48, pp. 282–291, 2015.
- [8] J. Bustamante and G. Enrique, "Aplicación de nuevas tecnologías y nuevos modelos de arquitecturas de red con bajo coste y eficiente calidad de servicio, para la implementación de servicios básicos de telecomunicaciones, internet, voz y vídeo, para localidades pobres y aisladas de Perú," 2012.
- [9] A. A. Rowe, A. J. Bonham, R. J. White, M. P. Zimmer, R. J. Yadgar, T. M. Hobza, J. W. Honea, I. Ben-Yaacov, and K. W. Plaxco, "Cheapstat: An open-source, "do-it-yourself" potentiostat for analytical and educational applications," *PloS one*, vol. 6, no. 9, p. e23783, 2011.
- [10] M. T. InMotion, "25 environmental equipment."
- [11] Ó. Baltuano, A. La Rosa Toro, L. Coria, A. Cjuno, J. Santiago, J. Morales, Y. Hernández, and E. Montoya, "Desarrollo de un medidor autónomo de bajo costo para la determinación de calidad química del agua," 2014.
- [12] J. Guzman, G. Comina, T. Tuesta, G. García, C. Negron, R. Morán, G. Rodriguez, M. Mondragon, and H. Bedon, "Global water pollution monitoring using a nanosatellite constellation (waposat)."
- [13] J. B. Contreras Pérez, C. L. Mendoza Gómez, and A. Gómez, "Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del río haina," *Ciencia y sociedad*, 2004.
- [14] E. E. García, "Teoría de la voltimetría por redisolución anódica en electrodos de película de mercurio," Ph.D. dissertation, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, 1977.

- [15] Á. Arrieta Almario and O. Fuentes Amín, “Lengua electrónica portátil para el análisis de leche cruda basada en tecnología psoc (programmable system on chip) y android,” *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 24, no. 3, pp. 445–453, 2016.
- [16] M. D. Dryden and A. R. Wheeler, “Dstat: A versatile, open-source potentiostat for electroanalysis and integration,” *PloS one*, vol. 10, no. 10, p. e0140349, 2015.
- [17] C. Kuhnel, *AVR RISC microcontroller handbook*. Newnes, 1998.
- [18] Microchip, “Atmega328p,” July 2018. [Online]. Available: <https://www.microchip.com/wwwproducts/en/ATmega328P>
- [19] Digi, “Xbee®/xbee-pro s2c zigbee,” January 2020. [Online]. Available: <https://www.digi.com/resources/documentation/digidocs/pdfs/90002002.pdf>
- [20] S. Safaric and K. Malaric, “Zigbee wireless standard,” in *Proceedings ELMAR 2006*. IEEE, 2006, pp. 259–262.
- [21] Y. Lin, D. Gritsenko, S. Feng, Y. C. Teh, X. Lu, and J. Xu, “Detection of heavy metal by paper-based microfluidics,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 83, pp. 256–266, 2016.
- [22] J. Wang, “Anodic stripping voltammetry: an instrumental analysis experiment,” *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 12, p. 1074, 1983.
- [23] F. G. Thomas and G. Henze, *Introduction to voltammetric analysis: theory and practice*. Csiro Publishing, 2001.
- [24] G. March, T. D. Nguyen, and B. Piro, “Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis,” *Biosensors*, vol. 5, no. 2, pp. 241–275, 2015.
- [25] T. Riley, C. Tomlinson, and A. M. James, “Principles of electroanalytical methods,” 1987.

- [26] J. Stauber and T. Florence, "Fumed silica for the direct determination of lead in urine by differential-pulse anodic stripping voltammetry," *Analytica chimica acta*, vol. 237, pp. 177–180, 1990.
- [27] T. F. Sharpe, "Low-rate cathodic linear sweep voltammetry (lsv) studies on anodized lead," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, no. 7, p. 845, 1975.
- [28] N. Mouhamed, K. Cheikhou, G. E. M. Rokhy, D. M. Bagha, M.-D. C. Guèye, and T. Tzedakis, "Determination of lead in water by linear sweep anodic stripping voltammetry (lsasv) at unmodified carbon paste electrode: Optimization of operating parameters," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 171–186, 2018.
- [29] M. Atienza Boronat, M. A. Herrero Villen, P. S. Noguera Murray, L. A. Tortajada Genaro, and S. B. Morais Ezquerro, "Celdas galvánicas o voltaicas," 2016.
- [30] S. Birkle, J. Kammermaier, R. Schulte *et al.*, "Working electrode for electrochemical enzymatic sensor systems," Sep. 3 1996, uS Patent 5,552,027.
- [31] R. Pi, "Raspberry pi 3 model b," *online*].(<https://www.raspberrypi.org>, 2015.
- [32] M. Lekić and G. Gardašević, "Iot sensor integration to node-red platform," in *2018 17th International Symposium INFOTEH-JAHORINA (INFOTEH)*. IEEE, 2018, pp. 1–5.
- [33] S. Laschi, I. Palchetti, and M. Mascini, "Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, no. 1, pp. 460–465, 2006.
- [34] E. Zárate and J. Mendoza, "Implementación del método voltamperométrico de redisolución anódica con electrodo de oro para la determinación de mercurio en agua potable universidad de santander," *Universidad de Santander*, vol. 1, pp. 1–18, 2009.