UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

CARRERA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA



SISTEMA PORTÁTIL DE ADQUISICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN RÍOS MEDIANTE VOLTAMETRÍA CON FACTOR DE CORRECCIÓN

TESIS

Para optar el título profesional de Ingeniero Electrónico

AUTOR

José Luis Pérez Galindo (ORCID: 0000-0002-6747-0328)

ASESOR

Jimmy Tarrillo Olano (ORCID: 0000-0001-5140-7984) 💿

Lima - Perú Julio 2023



DECLARACIÓN JURADA

Yo, Mónica Cecilia Santa María Fuster identificada con DNI No 18226712 en mi condición de autoridad responsable de validar la autenticidad de los trabajos de investigación y tesis de la UNIVERSIDAD DE INGENIERIA Y TECNOLOGIA, DECLARO BAJO JURAMENTO:

Que la tesis denominada "SISTEMA PORTÁTIL DE ADQUISICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN RÍOS MEDIANTE VOLTAMETRÍA CON FACTOR DE CORRECCIÓN" ha sido elaborada por el señor José Luis Pérez Galindo, con la asesoría de Jimmy Fernando Tarrillo Olano, identificado con DNI 06804518, y que se presenta para obtener el título profesional de Ingeniero electrónico, ha sido sometida a los mecanismos de control y sanciones anti plagio previstos en la normativa interna de la universidad, encontrándose un porcentaje de similitud de 0%.

En fe de lo cual firmo la presente.

Dra. Móhica Santa María Fuster Directora de Investigación

En Barranco, el 29 de setiembre del 2023

Dedicatoria:

A Dios por ser luz, esperanza y guía en mi vida.

A mis padres, Alejandro Pérez y Martha Galindo, por su amor y sacrificio para que yo pueda cumplir mis sueños.

A mis hermanos y hermanas, quienes me inspiran a ser mejor cada día.

A mi enamorada, Rosalinda, quien fue mi soporte durante estos cinco años.

Esto es por y para ustedes.

Agradecimientos:

Al profesor Jimmy Tarrillo, mi asesor, a quien considero ha sido pilar fundamental en mi formación profesional.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

\mathbf{RE}	SUMEN	1
AB	STRACT	2
\mathbf{CA}	PÍTULO I INTRODUCCIÓN	3
1.1	Problemática	3
1.2	Objetivos	5
1.3	Alcances y limitaciones	5
1.4	Organización de la tesis	6
CA	PÍTULO II ANTECEDENTES	7
\mathbf{CA}	PÍTULO III MARCO TEÓRICO 1	2
3.1	Celda voltamperométrica	.2
3.2	Voltametría 1	.3
3.2.1	1 Voltametría de barrido lineal	.4
3.3	Potenciostato	.5
3.4	Factor de corrección	.6
3.5	Protocolos de comunicación	.7
3.5.	1 UART	.8
3.5.2	2 SPI	.8
3.5.3	3 I2C	.9
3.6	Tecnologías	.9

3.6.1 Bluetooth		19
3.6.2 GPS		20
$3.6.3$ Memoria SD \therefore		20
CAPÍTULO IV MÉT	CODOS	21
4.1 Propuesta de diseñ-	0	21
4.1.1 Transductores		22
4.1.1.1	Celda voltamperométrica	23
4.1.1.2	Peachímetro	23
4.1.1.3	RTD PT-100	24
4.1.2 Adquisición de da	tos	25
4.1.3 Comunicación dig	ital	32
4.1.4 Circuito de poteno	cia	38
4.1.5 Firmware		39
4.1.5.1	Trama de datos memoria SD	46
4.1.5.2	Trama de datos Bluetooth	48
4.2 Simulación del circ	uito de adquisición instrumental	49
4.2.1 Potenciostato		49
4.2.2 Circuito de adapta	ación de pH y temperatura	54
4.3 Implementación po	r partes	58
4.3.1 Implementación d	el circuito de adquisición instrumental	59
4.3.1.1	Circuito de adaptación PT-100	59
4.3.1.2	Circuito de adaptación pH	60
4.3.1.3	Circuito potenciostato	61
4.3.2 Validación del blo	que de comunicación digital	63
4.3.2.1	Interfaz de usuario	63
4.3.2.2	Módulo microSD	65
4.3.2.3	Módulo Bluetooth	67
4.3.2.4	Módulo GPS	69

0
0
2
3
4
6
6
7
7
9
1
1
2
4
5
7
8
0
1
3
5
7
7
2
4
4
9
V

CONCLUSIONES		 . 111
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		 . 114
ANEXOS		 . 118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1	Configuración de la interfaz SPI1	30
Tabla 4.2	Configuración de las interfaces UART1 y UART2	34
Tabla 4.3	Configuración de la interfaz SPI2	35
Tabla 4.4	Configuración de la interfaz I2C	35
Tabla 4.5	Resumen de las interrupciones existentes del sistema	40
Tabla 4.6	Respuesta del circuito de adaptación PT - 100 ante diferentes	
valor	es de resistencia	60
Tabla 4.7	Respuesta del circuito de adaptación pH ante diferentes valores	
de vo	ltaje	61
Tabla 5.1	Consumo de corriente por componente.	86
Tabla 5.2	Consumo de corriente por modo de operación.	86
Tabla 5.3	Características del almacenamiento de datos por medición in-	
cluye	n la velocidad y el tiempo de transmisión	87
Tabla 5.4	Características eléctricas del sistema portátil de adquisición de	
conce	entración de plomo.	89
Tabla 5.5	Rendimiento del sistema portátil de adquisición de concentra-	
ción e	de plomo	89
Tabla 5.6	Características físicas del sistema portátil de adquisición de	
conce	entración de plomo.	90
Tabla 5.7	Parámetros de medición para concentraciones de plomo durante	
la cal	ibración y validación del sistema.	91

Tabla 5.8	Resultados de temperatura, pH y concentración de plomo de la	
mues	stra de agua del Río Mantaro utilizando el equipo propuesto	98

- Tabla 5.9Resultados de geolocalización de la muestra de agua del RíoMantaro. Valores de latitud y longitud por medición.103
- Tabla 5.10 Resultados de temperatura, pH y concentración de plomo de la muestra de agua del Río Yauli utilizando el equipo propuesto. 105
- Tabla 5.11 Resultados de geolocalización de la muestra de agua del RíoMantaro. Valores de latitud y longitud por medición.110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama esquemático de una celda voltamétrica. w.e: elec-	
trodo o	de trabajo; r.e: electrodo de referencia; c.e: electrodo auxiliar	13
Figura 3.2	Circuito equivalente de una celda voltamperométrica	13
Figura 3.3	Voltametría de barrido lineal	15
Figura 3.4	Diagrama de un circuito potenciostato básico para tres elec-	
trodos.		16
Figura 4.1	Marco metodológico del proyecto de tesis.	21
Figura 4.2	Diagrama de bloques general del sistema propuesto. Confor-	
mado j	por cuatro módulos principales: (A) Transductores, (B) Adqui-	
sición (de datos, (C) Comunicación digital y (D) Circuito de potencia.	22
Figura 4.3	Celda voltamperométrica. Cable amarillo: electrodo de traba-	
jo, cab	le rojo: electrodo de referecnia y cable negro: electrodo auxiliar.	23
Figura 4.4	Peachímetro 662-1765 marca VWR	24
Figura 4.5	Detector de temperatura por resistencia PT-100	25
Figura 4.6	Diagrama general del circuito de adquisición instrumental pro-	
puesto		28
Figura 4.7	Diagrama general del módulo de comunicación digital	33
Figura 4.8	Interfaz de usuario.	36
Figura 4.9	Diagrama esquemático del circuito de potencia.	38
Figura 4.10	Máquina de estados resumida del programa principal	41
Figura 4.11	Máquina de estados detallada del modo medición	43
Figura 4.12	Máquina de estados detallada del modo calibración	44

Figura 4.13 Máquina de estados detallada del modo configuración	45
Figura 4.14 Composición en bytes de un punto de curva (a) y un ejemplo	
de la trama de datos enviada en formato hexadecimal (b). \ldots .	46
Figura 4.15 Composición en bytes de la trama de datos por medición que	
se almacena en memoria (a) y un ejemplo del paquete de datos en	
formato hexadecimal (b)	47
Figura 4.16 Diseño del circuito potenciostato en TINA-TI Spice	51
Figura 4.17 Respuesta de la simulación del circuito potenciostato utilizan-	
do TINA-TI Spice. Se muestran la corriente medida por el circuito	
equivalente para una celda electroquímica, así como el voltaje de ex-	
citación y el voltaje de salida (ADC INPUT).	53
Figura 4.18 Respuesta del filtro pasa bajas de cuarto orden	54
Figura 4.19 Diseño de los circuitos de adaptación de p H y temperatura $\ .$	55
Figura 4.20 Simulación del circuito de adaptación de temperatura	57
Figura 4.21 Simulación del circuito de adaptación de pH	58
Figura 4.22 Configuración utilizada para la validación del circuito de adap-	
tación PT100.	59
Figura 4.23 Configuración utilizada para la validación del circuito de adap-	
tación pH	60
Figura 4.24 Respuesta del circuito potenciostato ante la emulación de una	
celda electroquímica con impedancia de 100 k $\Omega.$	62
Figura 4.25 Respuesta del circuito potenci ostato ante la emulación de una $% \left({{{\rm{T}}_{{\rm{T}}}} \right)$	
cel da electroquímica con impedancia de 1 M Ω	63
Figura 4.26 Configuración utilizada para la validación de la interfaz de	
usuario.	64
Figura 4.27 Mensajes mostrados en el display LCD cuando los botones	
BTN1 (a), BTN2 (b), BTN3 (c) y BTN4 (d) son presionados	64

Figura 4.28 Configuración utilizada para la validación de lectura en la	
memoria	65
Figura 4.29 Configuración utilizada para la validación de escritura en la	
memoria	65
Figura 4.30 Mensaje al abrir el archivo $lectura.txt$ de la memoria SD (a) y	
contenido mostrado en el display LCD (b) después de leído el archivo.	66
Figura 4.31 Archivo <i>lectura.txt</i> creado por el microcontrolador (a), escri-	
tura de datos en el archivo (b) y validación de su contenido en un	
computador externo 8 (c)	67
Figura 4.32 Configuración utilizada para validar el funcionamiento del	
Bluetooth y su conexión con el aplicativo móvil	68
Figura 4.33 Aplicación móvil desarrollada para graficar el voltagrama de	
las mediciones en tiempo real. En el gráfico generado, el eje X repre-	
senta los valores de voltaje, mientras que el eje Y corresponde a los	
valores de corriente	69
Figura 4.34 Configuración utilizada para validar el funcionamiento del	
módulo GPS	69
Figura 4.35 Data de GPS recibida en el computador mediante el software	
Realterm a través de Bluetooth	70
Figura 4.36 Diseño de circuitos impresos mediante el software Eagle PCB.	
Se muestra el enrutado de las capas superior e inferior. En la figura	
(a) se muestra el diseño de la primera versión, mientras que en la	
figura (b) se muestra el diseño de la versión final	71
Figura 4.37 Diseño 3D de la parte electrónica del sistema de adquisición	
de concentración de plomo	72
Figura 4.38 Diseño 3D de las piezas mecánicas que conforman el case del	
sistema de adquisición de concentración de plomo	73

Figura 4.39 Diagrama de preparación de concentración de 1000 ppm de	
plomo en agua desionizada.	74
Figura 4.40 Preparación de concentración de 1000 ppm de plomo en agua	
a partir de 1.6 g de nitrato de plomo (a) y 1 L de agua desionizada (b).	75
Figura 4.41 Preparación de 100mL de 10 ppb de plomo a partir de una	
solución de 100 ppb	76
Figura 4.42 Representación gráfica para la reducción de pH en una unidad	
en concentraciones de plomo	76
Figura 4.43 Representación gráfica para la producción de solución KCL	
3M saturado.	77
Figura 4.44 Calibración del sensor de temperatura a partir de 85 puntos	
de medición (a), dando como resultado una calibración del sensor	
con una diferencia de 0.2 °C (b) respecto al termómetro comercial de	
ISOLAB	78
Figura 4.45 Curva de calibración para el sensor de temperatura	78
Figura 4.46 Curva de calibración del sensor de pH a diferentes niveles de	
temperatura.	79
Figura 4.47 Soluciones buffer de 4, 7 y 10 pH (a) empleadas para la cali-	
bración del sensor de pH (b). \ldots	80
Figura 5.1 Parte superior de la tarieta base del sistema de adquisición de	
concentración de plomo.	82
Figura 5.2 Parte inferior de la tarjeta base del sistema de adquisición de	
concentración de plomo.	83
Figura 5.3 Ensamblaje interno del sistema portátil de adquisición de con-	
centración de plomo.	84
Figura 5.4 Vista externa del sistema portátil de adquisición de concen-	
tración de plomo	85

Figura 5.5 Aplicación android que grafica en tiempo real las curvas de	
corriente versus voltaje	88
Figura 5.6 Configuración utilizada para la calibración del circuito de ad-	
quisición instrumental.	90
Figura 5.7 Respuesta del circuito de adquisición instrumental ante dife-	
rentes niveles de concentración de plomo con p H 7.0 y temperatura	
25 °C. Gráfica realizada con python usando la librería mat plotlib. $$.	92
Figura 5.8 Curva de calibración del circuito de adquisición instrumental	
ante muestras de concentración con p H 7.0 y temperatura 25 °C.	
Coeficientes de correlación $({\cal R})$ y determinación $({\cal R}^2)$ equivalentes a	
0.9989 y 0.9978	93
Figura 5.9 Respuesta del circuito de adquisición instrumental ante dife-	
rentes niveles de concentración de plomo con p H 6.0 y temperatura	
25 °C	94
Figura 5.10 Curva de calibración del circuito de adquisición instrumental	
ante muestras de concentración con p H 6.0 y temperatura 25 °C.	
Coeficientes de correlación $({\cal R})$ y determinación $({\cal R}^2)$ equivalentes a	
0.9982 y 0.9964	95
Figura 5.11 Toma de muestras de agua del Río Mantaro (a) y Río Yauli	
(b), corrientes ubicadas en la provincia de Yauli - La Oroya . $\ .$	96
Figura 5.12 Configuración utilizada para la medición de parametros de las	
muestras de agua del Río Mantaro y Río Yauli.	97
Figura 5.13 Respuesta del sistema portatil de adquisición de concentración	
de plomo al aplicar la muestra de agua de Río Mantaro a la celda	
voltamperométrica.	99
Figura 5.14 Gráfica de desviación estándar (σ = 0.453) de los resultados	
de temperatura de la muestra de agua del Río Mantaro	100

Figura 5.15 Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 0.064$) de los resultados
de pH de la muestra de agua del Río Mantaro
Figura 5.16 Gráfica de desviación estándar (σ = 1.666) de los resultados
de concentración de plomo de la muestra de agua del Río Mantaro. $$. 102
Figura 5.17 Representación gráfica de los resultados de GPS de la Tabla 5.9.104 $$
Figura 5.18 Respuesta del sistema portatil de adquisición de concentra-
ción de plomo al aplicar la muestra de agua de Río Yauli a la celda
voltamperométrica
Figura 5.19 Gráfica de desviación estándar (σ = 0.314) de los resultados
de temperatura de la muestra de agua del Río Yauli
Figura 5.20 Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 0.103$) de los resultados
de pH de la muestra de agua del Río Yauli
Figura 5.21 Gráfica de desviación estándar ($\sigma=2.00)$ de los resultados de
concentración de plomo de la muestra de agua del Río Yauli 109
Figura 5.22 Representación gráfica de los resultados de la Tabla ?? 110

RESUMEN

La contaminación del agua por metales pesados es un problema que repercute a todo el ecosistema, siendo el plomo uno de los contaminantes con mayor presencia en ríos peruanos. Según un reporte del año 2012 de la ONU [1], 1.6 millones de peruanos están expuestos a enfermedades por intoxicación a causa del plomo, lo que provoca una necesidad de equipos de medición que recopilen información de la concentración de plomo existente en los ríos. Por tal motivo, el presente proyecto de tesis presenta el desarrollo e implementación de un sistema portátil de adquisición de concentración de plomo en ríos mediante voltametría con factor de corrección. El dispositivo cuenta con GPS (siglas del inglés Global Positioning System), tecnología Bluetooth para comunicación inalámbrica con un dispositivo externo y una memoria SD (siglas del inglés Secure Digital) para almacenar la data recopilada de la ubicación y parámetros químicos del punto de medición. El sistema dispone de un modo de configuración donde se puede elegir el rango de medición en corriente y un modo de calibración para el electrodo pH y la celda voltamperométrica. El sistema cuenta con un circuito de adquisición instrumental que se calibró con concentraciones de plomo menores a 100 ppb (partes por billón) a diferentes niveles de pH. La validación integral del sistema se realizó en la ciudad de Lima con muestras de agua de los ríos Mantaro y Yauli, las cuales también fueron analizadas por un laboratorio tercero. El desarrollo e implementación dió como resultado un sistema portátil con un volumen de 1155 cm^3 y un peso de 0.340 Kg, el cual es capaz de medir concentraciones de plomo menores a 100 ppb (partes por billón) con una autonomía de hasta 6.89 horas en funcionamiento continuo.

Palabras clave:

Sistema de adquisición; concentraciones de plomo; voltametría; potenciostato; celda voltamperométrica; electroquímica

ABSTRACT

PORTABLE SYSTEM FOR LEAD-CONCENTRATION ACQUISITION IN RIVERS THROUGH VOLTAMETRY WITH CORRECTION FACTOR

Water pollution produced by heavy metals is a problem that is affecting the entire ecosystem. In Peruvian rivers, one of the more present pollutants is lead. According to a 2012 report from the United Nations [1], 1.6 million Peruvians are exposed to disease due to lead poisoning, which causes a need for measurement equipment that collects information on the lead concentration in rivers. For that reason, this thesis project presents the development and implementation of a portable system for the acquisition of lead concentration in rivers using voltammetry with a correction factor. The device has global positioning system (GPS), Bluetooth for wireless communication with an external device, and an secure digital (SD) memory card to store data collected from the location and the chemical parameters from the measurement point. The system has a configuration mode where you can choose the current measurement range and a calibration model for the pH electrode and the voltammetric cell. The system has an instrument acquisition circuit calibrated with lead concentrations lower than 100 ppb (parts per billion) at different pH levels. The whole system validation was carried out in Lima with a Mantaro and Yauli river water samples, which was also analyzed by a third-party laboratory. The development and implementation resulted in a portable system with a volume of $1155 \ cm^3$ and a weight of 0.340 Kg, which is capable of measuring lead concentrations below 100 ppb (parts per billion) with a continuous operation autonomy of up to 6.89 hours.

Keywords:

Acquisition system; lead concentration; voltammetry; potentiostat; voltammetry cell; electrochemistry

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

El propósito de este capítulo es introducir este trabajo de tesis. En la primera Sección se expondrá la problemática que se abordará. La segunda Sección presentará el objetivo principal junto con los objetivos específicos. En la tercera Sección se describirán en detalle los alcances y limitaciones de la solución propuesta. Por último, en la cuarta Sección, se detalla la organización de la tesis.

1.1 Problemática

La contaminación del agua representa un problema que impacta en todo el ecosistema. Entre los contaminantes más frecuentes que se encuentran en las fuentes hídricas naturales se destacan los metales pesados, especialmente el plomo (Pb), mercurio (Hg), arsénico (As) y cadmio (Cd) [2]. Estos elementos, al ser no biodegradables y tener la tendencia a reaccionar con microorganismos vivos o a adherirse a ellos, resultan altamente tóxicos para la salud. En los ríos cercanos a zonas de influencia minera existe un riesgo alto de contaminación debido a la concentración de metales pesados. En menor medida, existen zonas hídricas donde el agua se encuentra contaminada debido al enriquecimiento natural al atravesar acuíferos formados por rocas que contienen diversos metales pesados en su composición [3].

El plomo es un metal tóxico que está presente de forma natural y sus partículas pueden encontrarse en la corteza terrestre, el aire y el agua. Entre las principales fuentes de contaminación destacan la minería, la metalurgia y las actividades de fabricación y reciclaje [4]. Según el Ministerio de Salud peruano (MINSA), los límites máximos permisibles de plomo en la sangre son de 10 g/dL (100 partes por billón) para niños y 20 g/dL (200 partes por billón) para adultos, respectivamente [5]. Un estudio realizado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2012 señala que aproximadamente 1.6 millones de peruanos están expuestos a enfermedades causadas por la intoxicación debido a que residen en zonas de influencia minera o en sus cercanías [1].

De acuerdo con los estándares nacionales de calidad de agua emitidos por el MINSA, la cantidad permitida de plomo en recursos hídricos destinados al consumo humano de 0.05 mg/L (50 partes por billón) [6]. Para conocer la concentración de plomo en ríos se requiere seguir el Protocolo de Monitoreo de Recursos Hídricos establecido por la Autoridad Nacional del Agua (ANA). Este protocolo implica la utilización de recursos humanos, equipos especializados de laboratorio y, sobre todo, largos tiempos de espera [7]. Por consiguiente, la detección y medición de la concentración de plomo adquieren gran importancia en la actualidad, lo que ha generado una creciente necesidad de contar con equipos portátiles de medición in-situ.

Existen diversos equipos de medición de la concentración de plomo, cuyas características dependen principalmente de la instrumentación utilizada para adquirir los datos. Entre las técnicas analíticas más comunes para determinar la concentración de plomo se encuentran las basadas en espectroscopia, como la absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés), la emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés) y la fluorescencia. Estas técnicas se destacan por su alta precisión y selectividad; pero requieren de equipos especializados como espectrómetros, largos tiempos de análisis y un experto en el tema [8], lo cual dificulta el análisis in-situ en la zona de influencia o al implementarlo de forma portable, como es el caso de espectroscopia de fluorescencia, reduce la capacidad de sus características de forma apreciable. Por otro lado, la técnica de voltametría ofrece ventajas como confiabilidad, alta sensibilidad y selectividad [9]. Para su análisis in-situ en la zona de influencia, se requiere un dispositivo de adquisición instrumental, siendo el potenciostato uno de los circuitos más utilizados debido a su compatibilidad con diferentes tipos de sensores voltamétricos.

1.2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo de tesis es desarrollar e implementar un sistema portátil de adquisición de concentración de plomo en ríos mediante voltametría con factor de corrección. En tal sentido, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar los componentes electrónicos necesarios para la implementación del sistema, teniendo en cuenta criterios de bajo ruido, alta precisión y bajo consumo de energía.
- Diseñar e implementar un sistema de adquisición capaz de medir bajas y medianas concentraciones de plomo, garantizando criterios de portabilidad, alta precisión y resolución.
- Optimizar el consumo energético del sistema de adquisición para aumentar su nivel de autonomía.

1.3 Alcances y limitaciones

El alcance de la tesis consiste en implementar un sistema de adquisición de baja y mediana concentración de plomo. Esto implica el diseño del circuito de adquisición instrumental que adapte las señales de los electrodos, así como las señales de pH y temperatura utilizadas para realizar el factor de corrección. Además, se adquirirá la ubicación del receptor GPS y se registrarán todos estos datos en una memoria flash extraíble. Asimismo, se debe establecer la comunicación inalámbrica entre el sistema y un dispositivo externo. Los electrodos, la celda voltamperométrica y la solución necesaria para la validación del sistema se adquirirán e integrarán al sistema propuesto.

Se llevará a cabo la calibración del sistema utilizando concentraciones con niveles de pH 6 y 7. No obstante, para esta tesis, no se considerarán concentraciones con niveles de pH 8 debido a que aumentar el pH de una solución requiere un estudio de perfil de solubilidad del metal, además de herramientas más sofisticadas que están fuera del alcance de esta investigación. La validación completa se llevará a cabo utilizando muestras de agua extraídas de los ríos Mantaro y Yauli.

1.4 Organización de la tesis

El presente trabajo se estructura de la siguiente manera: En el segundo capítulo, se ofrece una revisión exhaustiva de las investigaciones previas relacionadas con nuestro tema de estudio. El tercer capítulo detalla la teoría y los conceptos fundamentales necesarios para una comprensión completa de la tesis. El cuarto capítulo describe el marco metodológico del proyecto de tesis, que abarca el diseño del hardware y firmware del sistema, así como la estrategia de trabajo para la preparación de las soluciones requeridas para la calibración del sensor de concentración de plomo. Por último, en el quinto capítulo se muestra la validación del sistema y los resultados obtenidos.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

El presente capítulo se centra en la revisión de los trabajos relacionados con nuestro tema de tesis. Se presenta investigaciones y trabajos científicos que han abordado el diseño, desarrollo e implementación de sistemas de adquisición de concentración de plomo utilizando diversas técnicas electroquímicas.

En [10], los autores describen los diferentes métodos que existen para el análisis de metales pesados en bajos niveles de concentración en ríos y su constante evolución en el tiempo. Destacan la voltametría como un método preciso y de bajo costo instrumental. Del mismo modo, en [9] se menciona que la voltametría es uno de los métodos más utilizados para medir la concentración de plomo debido a sus características como alta sensibilidad, selectividad y fácil implementación. Los autores de [11] especifican que las técnicas basadas en voltametría como onda cuadrada, cíclica, barrido lineal y redisolución anódica, son capaces de determinar cantidades de concentración a niveles cercanos a las partes por billón (ppb). Para llevar a cabo diversos experimentos electroanalíticos utilizando técnicas voltamétricas, se requiere un potenciostato, hardware de instrumentación electrónica que mide la corriente del analito en una reacción mediante el control de tres electrodos [12].

Por otra parte, existen diversas publicaciones científicas en las que se proponen diferentes sistemas de adquisición de plomo usando un circuito potenciostato. Los autores de [13] presentan un circuito *open source* denominado CheapStat, el cual soporta técnicas como barrido lineal, onda cuadrada, cíclica y redisolución anódica. El rango de operación de potencial va desde -990 mV a 990 mV y puede detectar corrientres entre 100 nA y 50 uA. El sistema esta basado en un microcontrolador Atmel XMEGA que cuenta con un ADC y un DAC incorporado, ambos de 12 bits de resolución. El dispositivo es alimentado mediante USB conectado a un computador al que se le envía la data recopilada a través de protocolo UART, lo cual le resta portabilidad.

En [14] se presenta el diseño de un potencioestato para biosensores electroquímicos. Se utiliza un C8051F005, microcontrolador de 8-bit de Silicon Labs, que cuenta con un ADC y dos DAC, conversores con resolución de 12 bits. Sobre su operación, el rango de potencial va de -2 V a 2 V con una resolución de 1 mV y mide corrientes entre 200 nA y 20 mA. La validación del sistema se realizó mediante voltametría cíclica para la medición de solución de nitrato con una tasa de 100 mV/s y un rango de escaneo de -0.2 V a -1.4 V. Los resultados se muestran en un voltagrama (curva uA vs V) donde se evidencia que la solución reacciona en un potencial de -1 V y que alcanza corrientes entre 0 uA y 340 uA que representan concentraciones entre 0 y 10000 ppm, respectivamente.

Por otro lado, los autores de [15] presentan la implementación de un circuito de adquisición portable para aplicaciones basados en sensores electroquímicos desechables. El circuito está basado en el microcontrolador ATmega328P, el cual controla un DAC externo de 12 bits y muestrea la información con un ADC externo de 12 bits. La validación del sistema se realiza con una muestra de ferricianuro de potasio (K3[Fe(CN)6]) que reacciona con una solución de ácido sulfúrico (H2SO4) con un rango de operación entre -0.8 V y 0.8 V y con una tasa de 50 mV/s. Se presenta el voltagrama donde se puede observar que de las corrientes entre 1 uA a 20 uA se obtiene concentraciones entre 18 ppm y 71 ppm, respectivamente. Las investigaciones [14] y [15] detalladas anteriormente presentan una solución para la medición de concentración de metales pesados a partir de su hardware propiamente diseñado, pero son sistemas eficaces solo para mediciones de alta concentración, a niveles de ppm, más no a niveles de ppb. Si bien los describen como sistemas portátiles, estos pierden autonomía al necesitar de un computador externo para presentar los resultados de la data tomada.

En contraste a los sistemas descritos antes, los autores de [16] plantean una solución de alta precisión capaz de medir concentraciones de metales pesados cercanos a partes por billón (ppb). El sistema se comprende de un computador, potenciostato, actuadores y una celda de tres electrodos. Un computador externo controla el potenciostato, las válvulas magnéticas y las bombas peristálticas para realizar la medición, muestreo y limpieza del metal pesado de interés. DS80C323 es el microcontrolador que establece los valores del DAC y registra los resultados del ADC, de los cuales no se menciona su resolución. Los resultados son transmitidos a la computadora por puerto serial. La técnica utilizada para la validación del sistema es la de redisolución anódica con un rango de operación entre -1.8 V y -1,4 V para hierro y desde -1.4 V a 0.2 V para zinc, cadmio, plomo y cobre. Respecto a los niveles de concentración, para el plomo, metal de interés, se obtiene una corriente resultante que oscila entre 0.2 uA y 0.8 uA lo que significa niveles de concentración entre los 3 ppb y 18 ppb, respectivamente. El sistema garantiza precisión, estabilidad y robustez, características que permiten llegar a medir niveles de concentración cercanos a las partes por billón; sin embargo, el uso de un computador para registrar la data adquirida resta portabilidad al equipo.

En relación a equipos comerciales, podemos encontrar una gran diversidad de dispositivos de adquisición compatibles a sensores voltamétricos. Por ejemplo, existen potenciostatos portátiles como EmStat3 [17] y Zive PP1e [18]. El primero tiene rangos de corriente de 1 nA a 100 mA y el segundo de 1 nA a 100 A. Ambos portátiles y de uso en campo; sin embargo, son equipos que carecen de selectividad por ser equipos multipropósito y de autonomía, pues se necesita de un computador externo para apreciar los resultados y análisis de la prueba tomada. Por otro lado, encontramos potenciostatos más robustos, de alta precisión, como los que propone Gamry con la serie 1000E [19] o Amelchem con el equipo 2553P [20]; sin embargo, su mayor desventaja es el déficit de análisis in-situ en la zona de influencia pues su aplicación es netamente para laboratorios ya que requieren de una fuente de alimentación externa.

Las propuestas y/o dispositivos referenciados líneas atrás necesitan de un computador conectado al circuito para poder observar la cantidad de concentración y la representación gráfica de la corriente frente a la variación del potencial de escaneo. Los autores de [21] observan esta necesidad y proponen un sistema de adquisición remota de plomo en agua usando voltametría por redisolución anódica. La propuesta se centra en dos estaciones, una remota y una base, las cuales están conectadas punto-punto mediante tecnología Xbee. La estación remota, basada en la plataforma CheapStat [13], mide la concentración de plomo y envía la data a un Raspberry Pi 3 (estación base) que está alejado 1.5 kilómetros. La data es guardada en una base de datos y enviada a la nube para que los usuarios interesados puedan observar la concentración desde cualquier ubicación.

Los autores de [22] presentan un sistema de detección de concentración de metales con comunicación inalámbrica. El sistema se basa en un microcontrolador RFduino, el cual contiene un procesador ARM de 32 bits, que se comunica a través de I2C con el DAC y ADC con resoluciones de 10 bits, lo que le permite medir concentraciones a niveles de ppm. Utiliza tecnología Bluetooth Low energy, el cual permite comunicarse de forma inalámbrica con un dispositivo móvil que muestra el voltagrama de la reacción, gráfica que registra las corrientes versus voltaje aplicado. Las dos investigaciones referenciadas recientemente proponen sistemas eficientes que brindan una mejor presentación de resultados. Si bien [21] no presenta un voltagrama de la reacción, soluciona el problema de medición en zonas de difícil acceso geográfico. Por otro lado, [22] presenta una solución que se orienta más a la medición de campo, pues, a través de un smartphone presenta el voltagrama de la reacción y la concentración del metal de interés.

Como se ha demostrado, se han desarrollado diversas soluciones en sistemas de adquisición de concentración de metales pesados basados en voltametría. Muchas de estas propuestas ofrecen una solución efectiva para sistemas portátiles de medición de concentración en valores cercanos a las partes por millón (ppm). Por otro lado, algunos fabricantes han diseñado sistemas de adquisición capaces de medir cantidades cercanas a las partes por billón (ppb); no obstante, la instrumentación utilizada para obtener datos con alta precisión implica que el sistema esté destinado a un uso estacionario en laboratorios.

CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se proporcionan definiciones y conceptos teóricos pertinentes al trabajo de tesis. Las tres primeras Secciones abordan temas relacionados con la electroquímica, específicamente la voltametría, la celda voltamperométrica y el potenciostato, en ese orden. En la segunda Sección, se explica la teoría esencial para comprender el factor de corrección. Finalmente, en la tercera y cuarta Sección, se detallan los protocolos de comunicación y las tecnologías más relevantes para la implementación del presente trabajo.

3.1 Celda voltamperométrica

Una celda de tres electrodos es lo más utilizado en voltametría para análisis electroquímicos. Los electrodos se denominan de la siguiente manera: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contraelectrodo (ver Figura 3.1). En el electrodo de trabajo es donde se produce la reacción de interés con el analito. El electrodo de referencia proporciona un potencial constante con el cual se compara el potencial del electrodo de trabajo [23], mientras que el electrodo auxiliar o contraelectrodo, al aplicarle un potencial, compensa la reacción redox que ocurre en el electrodo de trabajo [24]. La inyección de N_2 tiene como tarea desplazar las partículas de oxígeno para obtener una medición más precisa.

Además, el comportamiento de una celda voltamperométrica puede emularse mediante el circuito mostrado en la Figura 3.2. Una resistencia conectada en serie a una resistencia en paralelo a un condensador, usualmente la resistencia conectada al



FIGURA 3.1: Diagrama esquemático de una celda voltamétrica. w.e: electrodo de trabajo; r.e: electrodo de referencia; c.e: electrodo auxiliar. Imagen extraída de [23].

contra electrodo CE tiene el valor de 1 k Ω , mientras que el valor de la resistencia R y del condensador C dependen del metal de interés a medir, siendo habitualmente valores cercanos a 100 k Ω y 1 nF, respectivamente [25].



FIGURA 3.2: Circuito equivalente de una celda voltamperométrica. Imagen recreada por el autor en base a [26]

3.2 Voltametría

La voltametría es un método que se basa en medir la corriente producida en una celda voltamétrica en función del potencial aplicado. Las técnicas más utilizadas para medir la concentración de plomo mediante voltametría son el barrido lineal, la onda cuadrada, la voltametría cíclica y la redisolución anódica. En el presente trabajo, se utilizará la técnica de barrido lineal.

3.2.1 Voltametría de barrido lineal

La voltametría de barrido lineal (LSV-Lineal sweep voltammetry) es una de las técnicas más comunes y utilizadas en voltametría para el estudio de reacciones redox de componentes orgánicos e inorgánicos [27].

En este método voltamperométrico (ver Figura 3.3), se varía de manera lineal el potencial de excitación entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia a medida que transcurre el tiempo, como se muestra en la Figura 3.3(a). A partir de la curva, se puede obtener (III.1), donde el signo depende de la dirección del potencial (positivo para el barrido anódico y negativo para el barrido catódico).

$$E = E_i \pm vt \tag{III.1}$$

La Figura 3.3(b) muestra la forma de un voltagrama, curva que relaciona la corriente y el potencial, obtenida en un experimento de voltametría de barrido lineal. En el voltagrama, se pueden observar la corriente pico (i_p) y la corriente medio-pico $(i_{p/2})$, que son las respuestas del electrodo de trabajo al excitar la celda con un potencial de E_p y $E_{p/2}$, respectivamente. El valor de la corriente pico (i_p) proporciona información sobre la concentración del metal que se está midiendo [27].



FIGURA 3.3: Voltametría de barrido lineal. Imagen extraída de [27].

3.3 Potenciostato

La Figura 3.4 muestra el diagrama esquemático de un circuito potenciostato clásico que está diseñado para medir la corriente de la reacción cuando se aplica un diferencial de potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE). En términos sencillos, el circuito se utiliza para controlar y medir el potencial en el electrodo de trabajo mientras se mide la corriente resultante [26].

El bloque generador crea una señal requerida por el usuario, ya sea lineal, rampa, onda sinusoidal, triangular, entre otras, que será enviada al amplificador de control. Este amplificador aplica la señal a la celda voltamperométrica y ajusta su amplitud para que corresponda al valor deseado por el usuario. La señal de retroalimentación del amplificador de control pasa por el electrodo de referencia y se compara con el valor del voltaje deseado. Idealmente, el electrodo de referencia RE debe tener una corriente de entrada igual a 0 para evitar errores en el potencial del electrodo.



FIGURA 3.4: Diagrama de un circuito potenciostato básico para tres electrodos. Imagen recreada por el autor en base a [26]

El flujo de corriente que pasa por la celda electroquímica entre el electrodo de trabajo y de referencia se mide en el conversor I/V. Esto se realiza gracias a un amplificador de transimpedancia, el cual convierte la corriente en voltaje mediante una resistencia de ganancia (R_{var}) .

En este caso, el bloque generador y el sistema de adquisición pueden reemplazarse por conversores DAC y ADC, respectivamente. El funcionamiento difiere dependiendo del tipo de conversión y resolución. La teoría de funcionamiento de los conversores se encuentra en [28] y las características dependen del fabricante.

3.4 Factor de corrección

El factor de corrección se utiliza para ajustar la lectura de un parámetro en función de otros parámetros ya conocidos. Por ejemplo, la lectura del nivel de pH se ve afectada por la variable de temperatura, así como por otros factores que afectan al electrodo transductor. De manera similar, la medición de la concentración de plomo depende del nivel de pH del agua, ya que este está relacionado con la solubilidad de los compuestos. En el caso específico del plomo, el metal se encuentra soluble en aguas naturales, las cuales tienden a tener un pH aproximado de 6 a 8 [29].

La ecuación (III.2), conocida como la ecuación de Nernst, muestra la relación directa existente entre el potencial corregido de un electrodo E y las variables de temperatura T y la concentración de iones de hidrógeno (pH) H^+ . El cambio de temperatura afecta en las mediciones de pH, ya que a medida que la temperatura aumenta, las vibraciones moleculares aumentan, lo que repercute en el agua y forma más iones de hidrógeno.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} [logH^+]$$
(III.2)

donde:

- E = Potencial corregido del electrodo
- $E^0 =$ Potencial en condiciones estándar (nivel de pH de 7)
- R =Constante de gas ideal
- T =Temperatura (escala Kelvin)
- $n={\rm Cantidad}$ de mol que participa en la reacción
- F = Constante de Faraday
- ${\cal H}^+$ = Concentración de iones hidrógeno

3.5 Protocolos de comunicación

Los protocolos de comunicación más utilizados al momento de trabajar con microcontroladores son UART (Universal Asynchronous Receiver-Transmitter), SPI (Serial Peripheral Interface) e I2C (Inter-Integrated Circuit) ya que desempeñan un papel esencial al facilitar la transferencia de datos entre dispositivos. Cada uno de estos protocolos tiene características únicas que los hacen adecuados para diferentes aplicaciones. A continuación, se describe cada una de ellas.

3.5.1 UART

El protocolo UART es conocido por su flexibilidad en aplicaciones donde se requiere transmisión de datos punto a punto. Utiliza comunicación asíncrona empleando dos pines principales: Tx (Transmisor) y Rx (Receptor). La velocidad de comunicación puede variar según la configuración, partiendo de tasas de 300 bps (bits por segundo) hasta varios kbps (kilobits por segundo) [30].

3.5.2 SPI

El protocolo SPI destaca por su alta velocidad y capacidad de conectar múltiples dispositivos. Opera de forma síncrona, utilizando una configuración primariosecundario, donde los dispositivos primarios controlan uno o más dispositivos secundarios a través de una línea de selección (CS). La comunicación se efectua a través de tres líneas: Una línea de reloj (SCLK) y dos líneas de datos (MOSI y MISO). La velocidad de transmisión de este protocolo puede llegar a 10 Mbps (megabits por segundo) o hasta más. El protocolo SPI es común en aplicaciones donde se requiere transferencia de datos con altas velocidades, como memorias flash, *display LCD*, etcétera [30].

3.5.3 I2C

El protocolo I2C también permite la conexión de múltiples dispositivos en una disposición primario-secundario a través de dos líneas, SDA (línea de datos) y SCL (línea de reloj). Los dispositivos pueden comunicarse en velocidades desde los 100 Kbps (kilobits por segundo) hasta 3 o 4 Mbps (megabits por segundo). Aunque las velocidades no son tan altas como las del protocolo SPI, su simplicidad hace que este medio de comunicación sea ampliamente utilizado en diversas aplicaciones [30].

3.6 Tecnologías

A continuación, se describen las tecnologías utilizadas tanto en la transmisión de datos hacia un dispositivo externo como en la adquisición de la geolocalización y el almacenamiento de datos.

3.6.1 Bluetooth

El Bluetooth es una tecnología utilizada para redes inalámbricas de área personal (*WPAN*, por sus siglas en inglés) que posibilita la transmisión de datos entre diferentes dispositivos mediante radiofrecuencia en la banda libre de 2.4 GHz con una velocidad que puede alcanzar las unidades de los Mbps (megabits por segundo). Desde su introducción, esta tecnología ha experimentado diferentes cambios, mejorando la velocidad de transmisión, alcance y consumo energético. Utilizado en ecosistemas interconectados y aplicaciones IoT (*Internet of Things*).

3.6.2 GPS

El Sistema de Posicionamiento Global (GPS) constituye un sistema de localización que, a través de computadoras y una constelación de 30 satélites, determina, empleando diversas técnicas, la latitud, longitud y altitud de un dispositivo o equipo en la Tierra.

Por su parte, la geolocalización implica la identificación de un punto geográfico en el mundo mediante coordenadas como la latitud, longitud y altitud. Para lograr la ubicación de un punto en la Tierra mediante un módulo GPS se requieren al menos tres satélites, los cuales transmiten información acerca de su posición y hora. El receptor mide el tiempo que tarda en llegar una señal de radio desde un satélite previamente identificado y calcula la distancia que lo separa de cada satélite. Al determinar tanto la distancia como la ubicación de los tres satélites es posible establecer la posición del receptor a través de una triangulación [31].

3.6.3 Memoria SD

Estas tarjetas extraíbles brindan una solución eficiente para el almacenamiento y recuperación de datos en sistemas embebidos. Estas tarjetas ofrecen capacidades de almacenamiento a nivel de los GB (gigabytes) y velocidades de lectura y escritura en el rango de los MBps (megabytes por segundo), lo cual es adecuado para diversas aplicaciones que necesitan registrar datos de manera efectiva para su uso posterior.
CAPÍTULO IV MÉTODOS

En el presente capítulo, se ofrece una descripción detallada del marco metodológico del proyecto de tesis. La Figura 4.1 ilustra la línea de trabajo a seguir para lograr la implementación del sistema de adquisición de concentración de plomo. Concretamente, se presentará la propuesta de diseño en la que se detalla la funcionalidad de cada una de las principales partes del sistema, especificando los componentes elegidos para cada una de ellas. A continuación, se llevará a cabo la simulación de los circuitos de adquisición instrumental mediante el software TINA-TI Spice. Posteriormente, se procederá a la implementación por partes del sistema, asegurando su correcto funcionamiento antes de integrarlas entre sí. Finalmente, se llevará a cabo la preparación de las muestras necesarias para realizar la calibración de los sensores con el propósito de obtener mediciones precisas y confiables.



FIGURA 4.1: Marco metodológico del proyecto de tesis.

4.1 Propuesta de diseño

La presente tesis tiene como objetivo la implementación de un sistema portátil para la adquisición de concentración de plomo, capaz de comunicarse de forma inalámbrica con un dispositivo externo que permita graficar las curvas de reacción. En la Figura 4.2, se ilustra el diagrama de bloques correspondiente al diseño propuesto. Dicho diseño se compone de cuatro elementos esenciales, los cuales serán detallados en las siguientes subsecciones respectivas. La subsección siguiente a estas se enfocará en describir el firmware del sistema.



FIGURA 4.2: Diagrama de bloques general del sistema propuesto. Conformado por cuatro módulos principales: (A) Transductores, (B) Adquisición de datos, (C) Comunicación digital y (D) Circuito de potencia.

4.1.1 Transductores

En el desarrollo del proyecto de tesis se utilizan tres transductores: una celda voltamperométrica, un peachímetro y un detector de temperatura por resistencia PT-100 (RTD, por sus siglas en inglés). El primer transductor se emplea para detectar la concentración de plomo, mientras que los otros dos se utilizan para implementar el factor de corrección. Es importante destacar que todos los transductores han sido adquiridos previamente para su uso en este proyecto.

4.1.1.1. Celda voltamperométrica

La Figura 4.3 muestra la celda que se utilizará para medir la concentración de plomo. Esta celda está compuesta por cres electrodos: el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar o contra-electrodo. El electrodo de trabajo está hecho de un filamento de oro (Au), mientras que el electrodo de referencia está compuesto por plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio tres molar (KCl 3M). Por último, el electrodo auxiliar está hecho de platino. Es importante destacar que este dispositivo pertenece a la Universidad de Ingeniería y Tecnología y fue utilizado previamente en [32].



FIGURA 4.3: Celda voltamperométrica. Cable amarillo: electrodo de trabajo, cable rojo: electrodo de referecnia y cable negro: electrodo auxiliar.

4.1.1.2. Peachímetro

Para medir el pH se utiliza un peachímetro modelo 662-1765 de la empresa VWR (ver Figura 4.4). Este transductor permite la lectura del pH en un rango de 0 a 14 con una precisión de 0.01 pH. Además, puede operar en un rango de temperatura de 0 °C a 100 °C y su tiempo de respuesta es inferior a 1 segundo. Se trata de un instrumento comúnmente utilizado en laboratorios para medir la acidez o la alcalinidad de una solución. Se pueden encontrar más detalles sobre sus características en [33].



FIGURA 4.4: Peachímetro 662-1765 marca VWR.

4.1.1.3. RTD PT-100

El detector de temperatura por resistencia PT-100 permite medir la temperatura del agua en un rango que va desde -200 °C hasta 400 °C. Sin embargo, para el proyecto en cuestión, se ha establecido un rango de medición que abarca desde 0 °C hasta 100 °C, lo que se traduce en valores de resistencia entre 100 Ω y 138 Ω , respectivamente. En la Figura 4.5 se puede apreciar el transductor mencionado.



FIGURA 4.5: Detector de temperatura por resistencia PT-100.

4.1.2 Adquisición de datos

En la Sección 3.3 del capítulo anterior se definió el concepto de circuito potenciostato mediante la Figura 3.4. Este circuito se utilizará como referencia base para el desarrollo del circuito de adquisición instrumental en la presente tesis.

La Figura 4.6 muestra el diagrama del circuito propuesto para la adquisición de datos. El voltaje de control (V_{DAC}) es generado por un conversor digital-analógico de 16 bits y se introduce en un amplificador de control que regula el potencial que llega a la celda. Para lograr este control, se realiza una retroalimentación de voltaje a través del electrodo de referencia (RE). El voltaje en este electrodo es inferior al voltaje de salida del amplificador de control debido a la resistencia interna de la celda. La reacción electroquímica tiene lugar entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE). El potencial de excitación E_{exc} entre ambos electrodos se define como:

$$E_{exc} = E_{WE} - E_{RE} \tag{IV.1}$$

25

donde:

 E_{exc} = Potencial de excitación E_{WE} = Potencial del electrodo de trabajo E_{RE} = Potencial del electrodo de referencia $E_{WE} = V_{REF}$

Con el propósito de eliminar las frecuencias altas del voltaje de control V_{DAC} que no son necesarias para la aplicación en cuestión, se ha incluido un filtro pasa bajas de cuarto orden con una frecuencia de corte de 80 Hz. Se ha tomado esta decisión debido a que los voltajes generados tienen periodos superiores a 0.1 segundo. Para esta tarea en particular, se ha utilizado un filtro tipo Butterworth con topología Sallen-Key. Esta elección se debe a que es fácil de construir, posee un bajo nivel de ruido, presenta una respuesta estable y controlada en todo el rango de frecuencias y es flexible, ya que permite ajustar la frecuencia de corte al variar los valores de los componentes empleados.

En un circuito potenciostato, lo ideal es que la corriente que circula por el electrodo de referencia (RE) sea nula. Para lograr esto, se agrega un amplificador seguidor o buffer en dicho electrodo, el cual se conecta a la entrada no inversora del amplificador. Dado que la impedancia es muy alta en este punto, se consigue que la corriente sea mínima. Por otro lado, se conecta la entrada inversora a la salida del amplificador, de manera que se pueda suministrar la corriente requerida al amplificador de control y se eviten los efectos de carga.

Cuando ocurre una reacción de oxidación o reducción en el sustrato (la solución que se desea medir), se produce una transferencia de electrones que da lugar a un flujo de corriente debido a la excitación del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Este flujo de corriente atraviesa un amplificador de transimpedancia que convierte la carga en voltaje a través de una resistencia. Por lo general, la entrada no inversora de este amplificador se conecta a una tierra virtual, lo que resulta en un desplazamiento positivo en la señal de interés para que sea compatible con la entrada (V_{IN1}) de un conversor analógico-digital de 24 bits. La ecuación final que describe el voltaje que ingresa al conversor es la siguiente:

$$V_{IN1} = V_{REF} \pm I \cdot R_{var} \tag{IV.2}$$

donde:

 V_{IN1} = Voltaje de salida del potenciostato. Conectado al primer canal del conversor analógico-digital

 V_{REF} = Voltaje de referencia

I = Potencial del electrodo de referencia

 R_{var} = Resistencia variable seleccionada por el multiplexor

Al circuito de adquisición instrumental se adiciona un detector de temperatura resistivo RTD y un sensor de pH para establecer un factor de corrección durante el sensado de concentración de plomo. Respecto al primer sensor, el RTD PT-100, este exhibe una relación lineal entre su resistencia y la temperatura. Sin embargo, para poder medir adecuadamente esta resistencia, se requiere un circuito de adaptación conocido como el *Puente de Wheatstone*. Este circuito se utiliza para determinar el valor de una resistencia desconocida. El *Puente de Wheatstone* consta de un arreglo de cuatro resistencias: dos se utilizan para polarizar el circuito y las otras dos



FIGURA 4.6: Diagrama general del circuito de adquisición instrumental propuesto.

para medir la diferencia de voltaje. Este diferencial de voltaje se amplifica mediante un amplificador de instrumentación con una ganancia fija de 48 y la salida del amplificador se introduce en el segundo canal (V_{IN2}) del conversor analógico-digital.

Es importante mencionar que tener la señal del electrodo pH en niveles cercanos a los milivoltios tanto en la parte positiva como en la negativa puede generar problemas en la adquisición de la señal, debido a que la señal se encuentra en un rango muy cercano al ruido eléctrico presente en los circuitos. Por lo tanto, es necesario adaptar la señal del electrodo pH mediante el circuito de adaptación para obtener una señal puramente positiva y así poder adquirir la señal de forma más precisa. El sensor consta de dos cables: uno emite la señal y el otro es la referencia. El primer cable se conecta a un amplificador no inversor con ganancia variable de 1 a 480, lueglo la salida de este se introduce en un amplificador diferencial. Este último adapta la señal agregando un valor de offset V_{REF} , lo que permite obtener una señal positiva (V_{IN3}) para su posterior conversión al formato digital.

El microcontrolador gestiona tanto el conversor digital-analógico (DAC, por sus siglas en inglés) como el conversor analógico-digital (ADC, por sus siglas en inglés) mediante una interfaz serial SPI (etiquetado como SPI1). Esta interacción se lleva a cabo a través de un bus de comunicación por el cual se transmiten los datos. El DAC recibe las instrucciones y genera el voltaje correspondiente de manera directa. Por otro lado, el ADC requiere una configuración previa antes de poder leer las señales analógicas, las cuales son posteriormente transmitidas al microcontrolador a través del mismo bus de comunicación. El microcontrolador almacena temporalmente estas señales en sus registros de memoria.

La Tabla 4.1 presenta la configuración de la interfaz SPI1. La velocidad máxima admitida por el DAC y el ADC es de 50 MHz y 2.5 mHz, respectivamente. Por esta razón, se ha seleccionado una velocidad de 2 MHz para la interfaz. El número de bits de datos para la interfaz se establece en 16. Los valores de polaridad y fase del reloj son ambos 0, lo que indica que el reloj SPI estará en estado inactivo en bajo y los datos se capturarán en el flanco de subida del reloj. Finalmente, se configura el orden de transmisión y recepción para que los datos menos significativos se transmitan y reciban primero, y se establece el voltaje de alimentación y los niveles lógicos en 5V por motivos de compatibilidad.

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de comunicación	2	MHz
N° de bits de datos	16	bits
Polaridad (CPOL)	0	-
Fase de reloj (CPHA)	0	-
Orden de bits	LSB Primero	-
Voltaje de alimentación	5	V

TABLA 4.1: Configuración de la interfaz SPI1.

En relación a los componentes que integran el circuito de adquisición instrumental, es imperativo que satisfagan determinados criterios de selección, los cuales se detallan a continuación:

- Amplificador LMP7704: Se utiliza en los circuitos para adaptar los sensores de temperatura, el potenciostato y el filtro pasa bajas de cuarto orden. Su elección se debe a que la familia de amplificadores LMP770x está diseñada para aplicaciones electroquímicas, ya que ofrecen alta precisión y estabilidad. Asimismo, estos amplificadores presentan una baja corriente de polarización de entrada (en niveles del orden de los picoamperios), lo que garantiza que el error en el voltaje de salida de los amplificadores sea insignificante. Además, al tratarse de un amplificador,
- Multiplexor MAX4558: Se selecciona este componente debido a su capacidad para realizar conmutaciones entre distintos canales de manera eficiente, rápida y precisa. Su diseño está optimizado especialmente para aplicaciones sensibles al ruido, ya que prácticamente no presenta interferencia entre los canales de conmutación. Además, de acuerdo al datasheet del componente, la corriente de fuga entre canales es muy baja.

- Amplificador de transimpedancia LMP7721: Producido por *Texas Instruments*, representa un amplificador operacional de alta precisión y bajo nivel de ruido. Este dispositivo está especialmente diseñado para aplicaciones que involucran la amplificación y conversión de corriente. Una característica destacada es su corriente de polarización de entrada, la cual es de 100 fA (femtoamperios). Esta particularidad confirma su idoneidad para operar sin inconvenientes dentro del espectro de nanoamperios y microamperios.
- Microcontrolador STM32L452RE: Destaca por su eficiencia energética y alto rendimiento. Incorpora un núcleo ARM Cortex-M4 de 32 bits, lo que lo hace particularmente adecuado para nuestra aplicación. Además, presenta una variedad de periféricos, como interfaces de comunicación (SPI, UART, I2C), temporizadores y puertos GPIO, entre otros. Una característica sobresaliente del microcontrolador es su disponibilidad de varios modos de operación (*run*, *sleep, stop, shutdown*, etc.), los cuales posibilitan optimizar el consumo de energía al limitar la utilización de recursos.
- Conversor digital-analógico DAC8831: Se caracteriza por su capacidad de conversión de 16 bits, lo que posibilita la generación de voltajes con una resolución excepcionalmente alta. Este dispositivo emplea una interfaz SPI para su configuración y el envío de datos, lo que garantiza un mayor nivel de control sobre el voltaje de salida. De esta manera, se logra la generación de una señal con una precisión notable. Además, es importante destacar que este componente demanda una fuente de alimentación de bajo voltaje, lo cual lo convierte en una elección adecuada para integrarse en nuestro sistema.
- Conversor analógico-digital ADS1256: Se destaca por proporcionar una resolución de 24 bits, lo que lo convierte en una elección adecuada para aplicaciones en las que se deben medir señales analógicas extremadamente pequeñas. Además, el diseño del conversor ADS1256 está orientado a mantener niveles

reducidos de ruido, lo cual resulta crucial en aplicaciones sensibles como la de un potenciostato. Adicionalmente, este conversor incorpora filtros integrados que contribuyen a la reducción del ruido de alta frecuencia, mejorando así la calidad de la señal y aumentando su precisión de manera significativa.

4.1.3 Comunicación digital

En la Figura 4.7 se presenta el diagrama general del módulo de comunicación digital. Este módulo tiene la función de adquirir los valores de posicionamiento a través del módulo GPS, registrar los datos en una memoria extraíble situada en el módulo microSD, transmitirlos a un dispositivo externo utilizando tecnología Bluetooth y llevar a cabo la interacción del sistema con el usuario mediante cuatro botones y un *display LCD*.

El microcontrolador establece comunicación con el módulo GPS a través de una interfaz UART (etiquetada como UART1), lo que implica una transmisión asíncrona de datos. Previamente, es necesario acordar la velocidad en baudios (*baud rate*) para garantizar que ambos dispositivos envíen y reciban los datos a la misma velocidad. El microcontrolador envía comandos AT (abreviatura de *attention*) al módulo, y este, a su vez, responde enviando datos de posición en formato NMEA (siglas de *National Marine Electronics Association*). Estos datos son recibidos byte por byte, y el microcontrolador interpreta y procesa esta información para obtener la geolocalización en forma de valores de latitud y longitud. Finalmente, el microcontrolador almacena temporalmente estos datos en sus registros de memoria.

De manera similar, el microcontrolador puede establecer comunicación con un dispositivo externo mediante un módulo Bluetooth, con el cual se comunica a través de una interfaz UART (etiquetada como UART2) de manera asíncrona. En un primer paso, es necesario acordar la velocidad en baudios para garantizar que ambos



FIGURA 4.7: Diagrama general del módulo de comunicación digital.

dispositivos envíen y reciban los datos a la misma velocidad. Esta configuración se lleva a cabo mediante el envío de comandos AT desde el microcontrolador al módulo Bluetooth. Una vez completada esta configuración, el módulo Bluetooth queda listo para recibir y transmitir datos.

La Tabla 4.2 muestra la configuración de las interfaces UART. La velocidad comúnmente utilizada para estos módulos es de 9600 baudios. Se configura el estándar de 8 bits de datos más 1 bit de parada. No se utiliza paridad, ya que no es necesario verificar la integridad de los datos transmitidos. El modo de comunicación seleccionado es Half-Duplex, lo que significa que se puede transmitir o recibir datos, pero no ambas acciones simultáneamente. Por último, se emplea un voltaje lógico de 5V en cada módulo.

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de comunicación	9600	baudios
N° de bits de datos	8	bits
Bit de parada	1	bit
Paridad	ninguna	-
Modo	Half Duplex	-
Voltaje de alimentación	5	V

TABLA 4.2: Configuración de las interfaces UART1 y UART2.

La comunicación entre el microcontrolador y el módulo microSD se realiza a través de una interfaz SPI (etiquetada como SPI2). Esta interacción se efectúa mediante un bus de comunicación independiente, a través del cual se transmiten y reciben los datos. Antes de escribir en la memoria flash, es necesario realizar una configuración previa en el módulo microSD. Esta configuración se lleva a cabo para almacenar los datos de los parámetros químicos y de geolocalización que se obtienen en cada lectura realizada y que están guardados en los registros de memoria del microcontrolador.

La Tabla 4.3 presenta la configuración de la interfaz SPI2. La velocidad estándar de un módulo microSD es de 4 MHz. El número de bits de datos para la interfaz se establece en 16. Los valores de polaridad y fase del reloj son ambos 0, lo que indica que el reloj SPI estará en estado inactivo en bajo y los datos se capturarán en el flanco de subida del reloj. Finalmente, se configura el orden de transmisión y recepción para que los datos más significativos se transmitan y reciban primero, y se establece el voltaje de alimentación y los niveles lógicos en 3.3 V por requerimiento del módulo.

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de comunicación	4	MHz
N° de bits de datos	16	bits
Polaridad (CPOL)	0	-
Fase de reloj (CPHA)	0	-
Orden de bits	MSB Primero	-
Voltaje de alimentación	3.3	V

TABLA 4.3: Configuración de la interfaz SPI2.

El dispositivo cuenta con un *display LCD* para interactuar con el usuario. El microcontrolador se comunica con este dispositivo mediante interfaz I2C. Esta interacción se lleva a cabo también por un bus de comunicación por donde se envían los datos y direcciones. El *display*, como el resto de los módulos, requiere de una configuración inicial para su correcto funcionamiento.

La Tabla 4.4 muestra la configuración de la interfaz I2C. Se ha configurado a una velocidad estándar de 100 kHz. Se utiliza el bit ACK (*Acknowledge*), lo que implica que el receptor debe enviar un bit para indicar si ha recibido correctamente los datos. En cuanto al orden de transmisión y recepción, se ha establecido que los datos más significativos se transmiten y reciben primero. Además, se ha fijado un voltaje de alimentación y niveles lógicos de 5V por requerimiento del *Display LCD*.

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de comunicación	100	kHz
Bit ACK/NACK	ACK	-
Orden de bits	MSB Primero	-
Voltaje de alimentación	5	V

TABLA 4.4: Configuración de la interfaz I2C.

Es necesario precisar también que el microcontrolador maneja un total de cinco interrupciones, cuatro de las cuales son generadas por botones como interrupciones externas, y la quinta es una interrupción interna generada por un *Timer*. Todas estas interrupciones son procesadas por un controlador que gestiona su ocurrencia y notifica al CPU cuando se presentan. La Figura 4.8 muestra la interfaz de usuario propuesta, donde se pueden apreciar los botones y las interrupciones que cada uno de estos genera.



FIGURA 4.8: Interfaz de usuario.

En lo que respecta a la selección de los componentes que forman parte del bloque de comunicación digital, se tomaron en consideración los siguientes criterios:

 Módulo GPS u-blox NEO-6M: La elección de este módulo se fundamenta en su tamaño compacto, lo que lo convierte en una opción idónea para aplicaciones portátiles. Además, su consumo de energía es moderado, aproximadamente 20 mA en funcionamiento continuo. Este dispositivo tiene la capacidad de rastrear hasta 22 satélites GPS simultáneamente, lo que mejora de manera significativa la velocidad de adquisición de señales. Asimismo, destaca por su alta sensibilidad en la recepción, lo que le permite adquirir señales de geolocalización incluso en entornos menos óptimos. Su facilidad de uso simplifica la integración y programación, y cuenta con una amplia documentación disponible.

- Módulo Bluetooth HC-05: Se ha seleccionado este componente debido a su disponibilidad, versatilidad y facilidad de uso. Ofrece un alcance de comunicación de hasta 10 metros en condiciones ideales, junto con una velocidad de transferencia de datos de 2 megabits por segundo, lo que lo convierte en una opción adecuada para transmisiones rápidas de información. Además, su consumo máximo de energía durante la transmisión es de 10 mA, lo que lo hace una elección apropiada para proyectos con requisitos de bajo consumo energético.
- Módulo micro SD shield: Se ha optado por este componente con el propósito de simplificar la integración de memoria flash en el sistema y evitar configuraciones adicionales complejas. Además, es compatible con varias marcas de memorias disponibles en el mercado, lo que brinda flexibilidad al elegir el tipo de memoria a utilizar.
- Display LCD HD44780: La elección de esta pantalla se fundamenta en su facilidad de uso y amplia disponibilidad en el mercado. Además, presenta un consumo de energía moderado que puede llegar a los 2 mA con una alimentación de 5 V. Su velocidad de actualización es de 1 milisegundo, lo que permite una respuesta rápida en la pantalla.

4.1.4 Circuito de potencia

En la Figura 4.9, se muestra el diagrama del circuito de potencia. La fuente de alimentación proviene de una batería LiPo de 7.4 V, la cual suministra energía a dos reguladores lineales LM2940, cada uno proporcionando una salida de 5 V. Estas salidas alimentan componentes digitales (V_{DVCC}) y componentes analógicos (V_{AVCC}). El voltaje V_{AVCC} se conecta al regulador LM2662MX, que convierte el voltaje de entrada en uno negativo, generando -5 V para alimentar los amplificadores operacionales (V_{-5V}). Además, este mismo voltaje V_{AVCC} se distribuye a los reguladores de voltaje de referencia LM4040, LM4125 y LM4121, los cuales generan salidas de 3.3 V, 2.5 V y 1.25 V identificadas como $V_{3.3}$, $V_{2.5}$ y V_{REF} , respectivamente. Estos voltajes se utilizan para referencias del DAC, ADC y circuitos de adaptación.



FIGURA 4.9: Diagrama esquemático del circuito de potencia.

La elección de los reguladores empleados en el circuito de potencia se debe a su capacidad para proporcionar una tensión de salida estable y precisa, lo que contribuye al logro de un rendimiento óptimo y una operación precisa en el circuito. En cuanto a los reguladores de voltaje de referencia, todos ellos presentan una tolerancia igual o inferior al 1 %, lo que significa que la salida de estos reguladores se mantiene muy cercana al valor nominal especificado. En lo que respecta a su consumo de energía, es importante destacar que todos los reguladores tienden a consumir menos de 0.1 mA de corriente, lo cual resulta beneficioso en aplicaciones donde se requiere una alta eficiencia energética.

4.1.5 Firmware

La Figura 4.10 muestra un resumen de la máquina de estados del programa principal del sistema propuesto. Se trata de una máquina de estados finita con un número limitado de estados y transiciones, sin bucles infinitos. La máquina de estados propuesta es del tipo Moore, ya que las salidas y acciones están directamente asociadas a los estados y no dependen de las entradas. El programa principal consta de cinco modos: inicialización (*inicializationMode*), reposo (*sleepMode*), medición (*measurementMode*), calibración (*calibrationMode*) y configuración (*configuration-Mode*). Los cambios entre modos y estados dentro de ellos son causados por diversas interrupciones configuradas en el sistema. La Tabla 4.5 presenta un resumen de las interrupciones existentes en el sistema.

Interrupción	Acción que la provoca
EXT1	Flanco de subida al presionar BTN1
EXT2	Flanco de subida al presionar BTN2
EXT3	Flanco de subida al presionar BTN3
EXT4	Flanco de subida al presionar BTN4
TIM1	Interrupción por Timer después de 60 segundos de activado

TABLA 4.5: Resumen de las interrupciones existentes del sistema.

El proceso de inicialización comienza automáticamente al encender el equipo. En este modo, se lleva a cabo la configuración de registros, variables, puertos y periféricos. Luego, el sistema entra en el modo de reposo, donde el núcleo del CPU se suspende hasta que se produzca una interrupción o evento. Esto permite una reducción significativa en el consumo de energía del microcontrolador. El cambio de modo a medición, calibración o configuración se activa mediante las interrupciones EXT1, EXT3 o EXT4, respectivamente.



FIGURA 4.10: Máquina de estados resumida del programa principal.

La Figura 4.11 muestra en detalle la máquina de estados del modo de medición. Para ingresar a este modo, se utiliza la interrupción EXT1. Inmediatamente, el programa entra en un estado en el que espera la conexión de los transductores y debe ser validado mediante la interrupción EXT1. Si la validación no se realiza en un minuto, se dispara la interrupción TIM1 y el sistema vuelve al modo reposo.

Si la conexión de los transductores se valida, el programa avanza a un estado en el que configura automáticamente el rango de medición, el nombre del archivo que se guardará en la memoria SD y valida la conexión con un dispositivo externo, como un smartphone. El programa espera un minuto adicional (TIM1) para la interrupción EXT1 antes de pasar al estado de lectura de datos. Si no se recibe la interrupción, el sistema vuelve al modo reposo.

Cuando se recibe la señal EXT1, el programa comienza a leer los parámetros de GPS, temperatura, pH y la concentración de plomo. Estos valores se muestran al usuario en el display LCD y se escriben en la memoria. Luego, se determina si se deben enviar a un dispositivo externo o no, en función de la validación de conexión que se realizó previamente. Una vez completado este proceso, el sistema regresa al modo reposo.



FIGURA 4.11: Máquina de estados detallada del modo medición.

La Figura 4.12 muestra en detalle la máquina de estados del modo de calibración. Para ingresar a este modo, se utiliza el botón BTN3, que genera la interrupción EXT3. Al entrar en este modo, el programa entra en un estado en el que espera la conexión de la celda electroquímica y debe ser validado mediante la interrupción EXT3. Si la validación no se realiza en un minuto, se dispara la interrupción TIM1 y el sistema vuelve al modo reposo.

Si la conexión de la celda electroquímica se valida, el programa continúa hacia un estado en el que el usuario debe configurar a través de la interfaz de usuario el pH y la concentración de plomo de la muestra de agua. Para esto, se utilizan los botones BTN1, BTN2 y BTN4. La interrupción EXT3, generada por el BTN3, permite avanzar al siguiente estado. Si no se recibe la interrupción del BTN3 en un intervalo de un minuto se dispara la interrupción TIM1 y el sistema retorna al modo de reposo.

Cuando se recibe la señal EXT3 el programa comienza a leer el valor de corriente de la muestra de agua, para luego escribir este valor en un registro de memoria y mostrar al usuario el valor de corriente. Se deben leer tres muestras con niveles de concentración de 1 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Una vez completado este proceso, el sistema retorna al modo reposo.



FIGURA 4.12: Máquina de estados detallada del modo calibración.

La Figura 4.13 detalla la máquina de estados en el modo de configuración. En este modo el usuario puede seleccionar el rango de corriente deseado para las mediciones. La interrupción EXT4, desde el modo de reposo, nos lleva al modo de configuración. Al ingresar a este modo el programa muestra el rango de corriente actual en el display LCD al usuario. A través de la interrupción EXT1 se puede cambiar el rango de corriente que se muestra al operador en el *display LCD*. Cuando el usuario presiona el botón BTN4, se genera la interrupción EXT4. Esto hace que el programa seleccione el rango de corriente actual, lo almacene en un registro de memoria para su uso posterior y luego regrese al modo reposo. Es necesario mencionar que el usuario puede salir de este modo y cancelar la configuración mediante el botón BTN2.



FIGURA 4.13: Máquina de estados detallada del modo configuración.

Como se mencionó anteriormente, el dispositivo será capaz de guardar los datos de medición en una memoria extraíble y posteriormente enviar estos datos a un dispositivo inalámbrico. Parte de la información enviada será la curva completa de reacción de la medición de concentración de plomo (corriente versus voltaje), donde cada punto se representa como un valor de voltaje y corriente. En la Figura 4.14 se define el tamaño en bytes de un punto de la curva, que consta de un total de 12 bytes, de los cuales 4 bytes son para la identificación y 8 bytes para los datos.

LSB			MSB
Bytes 0 a 1	Bytes 2 a 5	Byte 6 a 7	Bytes 8 a 11
ldentificador Voltaje	Data Voltaje	Identificador Corriente	Data Corriente

LSB	MSB		
Bytes 0 a 1	Bytes 2 a 5	Byte 6 a 7	Bytes 8 a 11
0xFF01	0x3E75C28F	0xFF02	0x4123D70A

(b)

FIGURA 4.14: Composición en bytes de un punto de curva (a) y un ejemplo de la trama de datos enviada en formato hexadecimal (b).

donde:

Bytes 0 a 1 = Identificador de voltaje

Bytes 2 a 5 = Datos de voltaje en formato de coma flotante 32 bits

Bytes 6 a 7 = Identificador de corriente

Bytes 8 a 11 = Datos de corriente en formato de coma flotante 32 bits

4.1.5.1. Trama de datos memoria SD

En la figura 4.15, se puede observar la trama de datos que se envía a la memoria SD para su almacenamiento. La trama comienza con la información de latitud y longitud recopilada del GPS, seguida por la temperatura y el pH, y finaliza con los puntos de la curva de reacción de la concentración de plomo. Antes de cada valor, se envían dos bytes de identificación para distinguir a qué parámetro pertenece dicho valor.

-									-
Byte 0 a 1	Bytes 2 a 5	Bytes 6 a 7	Bytes 8 a 11	Bytes 12 a 13	Bytes 14 a 17	Bytes 18 a 19	Bytes 20 a 23	Bytes 24 a 25	Bytes 26 a B _{num} *
Identificador Latitud	Data Latitud	Identificador Longitud	Data Longitud	Identificador Temperatura	Data Temperatura	Identificador pH	Data pH	Identificador Voltagrama	Data Voltagrama

(a)

LSB									MSB
Byte 0 a 1	Bytes 2 a 5	Bytes 6 a 7	Bytes 8 a 11	Bytes 12 a 13	Bytes 14 a 17	Bytes 18 a 19	Bytes 20 a 23	Bytes 24 a 25	Bytes 26 a B _{num} *
OxFFFF	0x428C4055	OxFFFE	0xC28C4055	0xFFFD	0x41C1DB57	0xFFFC	0x40E00000	OxFFFB	**

(b)

FIGURA 4.15: Composición en bytes de la trama de datos por medición que se almacena en memoria (a) y un ejemplo del paquete de datos en formato hexadecimal (b).

donde:

- Bytes 0 a 1 =Identificador de latitud
- Bytes 2 a 5 = Datos de latitud en formato de coma flotante 32 bits
- Bytes 6 a 7 =Identificador de longitud
- Bytes 8 a 11 = Datos de longitud en formato de coma flotante 32 bits
- Bytes 12 a 13 = Identificador de temperatura
- Bytes 14 a 17 = Datos de temperatura en formato de coma flotante 32 bits
- Bytes 18 a 19 =Identificador de pH
- Bytes 20 a 23 = Datos de pH en formato de coma flotante 32 bits
- Bytes 24 a 25 = Identificador de voltagrama
- $Bytes 26 a B_{num} = Datos de voltagrama en formato de coma flotante 32 bits$
- B_{num} = Asumiendo que el voltagrama está compuesto por 359 puntos, y que cada punto está formado por 12 bytes según se muestra en la Figura 4.14, el valor es de (359 * 12) + 26, lo que equivale a 4333.
- ** = Asumiendo que el voltagrama está compuesto por 359 puntos, y que cada punto está formado por 12 bytes según se muestra en la Figura 4.14, se envían un total de (359 * 12) bytes, lo que equivale a 4308 bytes.

4.1.5.2. Trama de datos Bluetooth

La Figura 4.14 representa la trama de datos que se envía por Bluetooth al dispositivo externo que se conecta al sistema. Es importante destacar que ambos

dispositivos deben estar configurados para transmitir y recibir los datos en el mismo orden. En este caso, se utiliza la convención de *big-endian*, lo que significa que se transmite el byte más significativo primero, seguido del segundo byte más significativo y así sucesivamente hasta el byte menos significativo. Por lo tanto, el primer byte enviado por el emisor corresponderá al byte más significativo, mientras que el octavo byte enviado corresponderá al byte menos significativo.

4.2 Simulación del circuito de adquisición instrumental

Para simular el circuito analógico propuesto en la Figura 4.6, se utilizó el software libre TINA Spice de Texas Instruments, que proporciona todos los circuitos integrados que son parte de nuestro diseño. Esto permite obtener resultados que se asemejan lo más posible a la realidad. A continuación, se describe la simulación en etapas.

4.2.1 Potenciostato

En la Figura 4.16 se muestra el diseño eléctrico del circuito potenciostato, IV.1 define la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo WE y referencia RE. El potencial del primer electrodo se fija en 1.25 V, debido a que la entrada no inversora del amplificador de transimpedancia está conectada a ese nivel de voltaje.

El voltaje del electrodo de referencia se define por las relaciones entre el amplificador de control, el buffer y el voltaje generado filtrado. El nodo común entre las resistencias de 10 K Ω y la entrada inversora del amplificador de control se mantiene a V_{REF} , mientras que el voltaje del buffer es igual al voltaje de referencia. Las ecuaciones que relacionan el voltaje del electrodo de referencia RE y el voltaje del generador son las siguientes:

$$\frac{V_{REF} - V_{GEN}}{10k} = \frac{V_{RE} - V_{REF}}{10k}$$
(IV.3)

$$2 \cdot V_{REF} - V_{GEN} = V_{RE} \tag{IV.4}$$

donde:

 V_{REF} = Voltaje de referencia V_{GEN} = Voltaje generado por el DAC V_{RE} = Voltaje del electrodo de referencia V_{REF} = 1.25 V

Por lo tanto, para obtener un voltaje de excitación que oscile entre -1.2V y 1.2 V en la celda, podemos utilizar IV.1 y IV.4 y establecer que el generador de voltaje debe variar entre 0.05 V y 2.45 V.



CIRCUITO POTENCIOSTATO

FIGURA 4.16: Diseño del circuito potenciostato en TINA-TI Spice.

Para la simulación del circuito, se utiliza el modelo descrito en [26], el cual establece un circuito equivalente para la celda electroquímica que incluye una resistencia de 1 K Ω conectada al contra electrodo, una resistencia de 5.7 K Ω conectada al electrodo de referencia, un condensador de 1 nF y una resistencia de 100 K Ω conectada en paralelo con el condensador, con un voltaje de excitación lineal que varía entre -1.2 V y 1.2 V. A partir de esta simulación se pueden obtener los resultados de la corriente medida, el voltaje de excitación, el voltaje del contra electrodo CE y el voltaje de entrada al ADC después de pasar por el amplificador de transimpedancia (conversor I/V).

En la Figura 4.17, se muestran los resultados obtenidos de la simulación del circuito potenciostato presentado en la Figura 4.16. Se observa que la corriente medida (curva amarilla) incrementa de manera lineal desde -12.2 uA hasta 11.99 uA, lo cual es consistente con la ley de Ohm, ya que la corriente es la división del voltaje de excitación entre los 100 K Ω . Además, se aprecia que el voltaje del contra electrodo CE disminuye linealmente de 2.46 V a 39.49 mV sin llegar a saturarse, lo que confirma el buen desempeño de la celda en estos rangos de voltaje de excitación y corriente. También se muestra la gráfica del voltaje de entrada al ADC, el cual aumenta linealmente desde 1.13 V hasta 1.37 V. Es importante resaltar que estos niveles de voltaje pueden ser fácilmente medidos por un convertidor analógico-digital de 24 bits de resolución (ADC INPUT en la Figura 4.16).



FIGURA 4.17: Respuesta de la simulación del circuito potenciostato utilizando TINA-TI Spice. Se muestran la corriente medida por el circuito equivalente para una celda electroquímica, así como el voltaje de excitación y el voltaje de salida (ADC INPUT).

Por otro lado, en la Figura 4.18 se puede apreciar la respuesta en frecuencia del filtro pasa bajas de cuarto orden simulado. La gráfica confirma que el filtro presenta una ganancia unitaria y una frecuencia de corte de 80 Hz, lo que permite eliminar el ruido eléctrico (60 Hz) y otros ruidos externos de alta frecuencia que podrían afectar la señal de salida del generador de voltaje.



FIGURA 4.18: Respuesta del filtro pasa bajas de cuarto orden.

4.2.2 Circuito de adaptación de pH y temperatura

La Figura 4.19 muestra el diseño de los circuitos de adaptación de pH y temperatura, dividido en tres bloques: el sensor de temperatura, el sensor de pH, y los voltajes de alimentación y referencia. En cuanto al sensor de temperatura, se simula el PT-100 RTD como una resistencia llamada PT100, que se conecta en el puente de Wheatstone. Este puente genera un voltaje diferencial ($V_A - V_B$) que oscila entre 0 V y 18 mV, cuando la resistencia PT100 varía entre 100 Ω y 138 Ω , respectivamente. El voltaje diferencial se introduce en un amplificador de instrumentación de dos etapas de entrada diferencial, que amplifica la señal con una ganancia de 48. El voltaje de salida medido se define en IV.5.

$$V_{tempOut} = 48 \cdot (V_A - V_B) \tag{IV.5}$$

donde:

 $V_{tempOut}$ = Voltaje de salida (temperatura medida) del circuito de instrumentación. $V_A - V_B$ = Voltaje resultante del puente de Wheatstone



CIRCUITO DE ADAPTACIÓN PARA SENSORES

FIGURA 4.19: Diseño de los circuitos de adaptación de pH y temperatura.

En cuanto al sensor de pH, se simula el electrodo del transductor mediante un generador de voltaje llamado V_{pHIn} (ver Figura 4.19). Este voltaje de entrada se introduce en un amplificador diferencial con ganancia ajustable entre 1 y 480, y luego se envía a un amplificador de adaptación, donde se suma con el voltaje de referencia para obtener un voltaje de salida puramente positivo que puede ingresar al conversor analógico-digital. El voltaje de salida medido se define en IV.6.

$$V_{pHOut} = V_{REF} + (G_{adj} + 1) \cdot V_{pHIn} \tag{IV.6}$$

donde:

- V_{pHOut} = Voltaje de salida (pH medido) del circuito de instrumentación.
- V_{REF} = Voltaje de referencia
- $G_{adj} =$ Ganancia ajustable
- V_{pHIn} = Voltaje de entrada, resultante del sensor de pH

La Figura 4.20 muestra el resultado de la simulación del circuito de adaptación de temperatura. En la figura se puede observar que V_{TempIn} representa el voltaje diferencial generado por el puente de Wheatstone, que oscila entre 0 V y 18 mV. También se presenta una segunda gráfica que muestra el valor del voltaje de salida $(V_{TempOut})$ del amplificador de instrumentación de dos etapas, el cual alcanza un valor máximo de 864 mV, cumpliendo con lo definido en IV.5.


FIGURA 4.20: Simulación del circuito de adaptación de temperatura.

De manera similar, en la Figura 4.21 se muestra la respuesta en amplitud del circuito de adaptación de pH. En esta figura, V_{pHIn} simula el voltaje del electrodo de pH, que oscila en niveles de microvoltios. Para esta prueba, se utiliza una señal sinusoidal que varía entre -200 uV y 600 uV. En la segunda gráfica se presenta la respuesta del circuito (V_{pHOut}) ante la entrada de la señal sinusoidal mencionada anteriormente. La señal de salida es puramente positiva, lo que permite que pueda ser leída por el ADC, y tiene un valor mínimo de 1.10 V y un valor máximo de 1.31 V.



FIGURA 4.21: Simulación del circuito de adaptación de pH.

4.3 Implementación por partes

En esta Sección se describirá en detalle la implementación tanto del circuito de adquisición instrumental como del bloque de comunicación digital. Con respecto al circuito de adquisición instrumental, se llevará a cabo la implementación de tres circuitos diferentes: el circuito de adaptación de temperatura, el circuito de adaptación de pH y el circuito potenciostato. Por otro lado, para el bloque de comunicación digital, se llevará a cabo la implementación de la interfaz de usuario, el módulo microSD, el módulo GPS y el módulo Bluetooth.

4.3.1 Implementación del circuito de adquisición instrumental

4.3.1.1. Circuito de adaptación PT-100

Este circuito convierte una entrada resistiva en una salida de voltaje que es leída por el ADC. Los transductores de temperatura por resistencia (RTD) tienen valores de resistencia que varían en el rango de 100 Ω a 138 Ω , lo que se corresponde con temperaturas entre 0 °C y 100 °C, respectivamente. Para validar el circuito, es necesario emular estas entradas resistivas. Este objetivo se logra mediante el uso de resistencias de carbón o un potenciómetro. En este caso, se utilizó un potenciómetro de 200 Ω .

La Figura 4.22 muestra la configuración utilizada para validar el circuito de adaptación del transductor de temperatura. Se conectó un potenciómetro de 200 Ω al circuito de adaptación, que está compuesto por un puente Wheatstone y un amplificador de instrumentación (ver Figura 4.6). Para validar el circuito, se realizaron pruebas con tres niveles de resistencia, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.6.



FIGURA 4.22: Configuración utilizada para la validación del circuito de adaptación PT100.

De la Tabla 4.6 podemos observar que la salida del circuito de adaptación de temperatura se asemeja a los valores de voltaje deseado, teniendo un error menor o igual a 1.185 %, lo que valida que el circuito opera de manera estable.

Temperatura (° C)	Resistencia (Ω)	$V_{esperado}$ (V)	V_{medido} (V)	Error (%)
0.000	100	0.000	0.000	0.000
26.000	110	0.235	0.237	0.850
46.800	118	0.422	0.417	1.185

TABLA 4.6: Respuesta del circuito de adaptación PT - 100 ante diferentes valores de resistencia.

4.3.1.2. Circuito de adaptación pH

El circuito de adaptación de pH recibe una señal de entrada con un valor de voltaje en el rango de microvoltios, que debe ser amplificada para obtener una salida en milivoltios y poder ser leída. Para validar el circuito, se requiere emular la señal de entrada mediante una fuente de voltaje que proporcione una salida estable mínima de 10 mV, la cual es reducida en amplitud mediante un divisor de voltaje.

En la figura 4.23 se observa la configuración utilizada para validar el circuito de adaptación pH. Se utiliza un divisor de voltaje mediante un potenciómetro con una entrada de 10 mV, la salida regulada ingresa al circuito de adaptación con ganancia variable. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados de las pruebas de validación para diferentes niveles de voltaje.



FIGURA 4.23: Configuración utilizada para la validación del circuito de adaptación pH.

A partir de los datos presentados en la Tabla 4.7, podemos inferir que el circuito de adaptación de pH funciona correctamente. Los valores medidos en el circuito son comparables con los valores de voltaje esperados, y se observa un error inferior al 4 % en las tres muestras validadas.

$V_{input} (mV)$	Ganancia	$V_{esperado} \ (mV)$	$V_{medido} \ (mV)$	Error (%)
1.00	11	11.00	10.80	1.82
0.80	200	160.00	154.00	3.75
0.05	320	16.00	15.70	1.88

TABLA 4.7: Respuesta del circuito de adaptación pH ante diferentes valores de voltaje.

4.3.1.3. Circuito potenciostato

En la Sección 3.1, se presenta en la Figura 3.2 el circuito equivalente de una celda electroquímica que es empleado para validar el sistema de adquisición implementado. Para llevar a cabo la validación, se establecen los valores de C y R en 1 nF y 100 k Ω respectivamente, lo que permite generar corrientes en niveles de microamperios.

La Figura 4.24 muestra el comportamiento del sistema ante corrientes en niveles de microamperios. Al analizar la curva de corriente medida en tiempo real (rojo) y la curva de referencia (azul), se puede inferir que el sistema puede operar de manera óptima a estos niveles de corriente. El sistema realiza un barrido lineal de voltaje que abarca un rango de -1.2 V a 1.2 V en el circuito, y cumple perfectamente con la linealidad de la ley de Ohm. Además, el coeficiente de correlación de la curva de validación es de 0.9998, lo que indica una relación lineal casi perfecta. En otras palabras, ambas curvas se mueven en la misma dirección y están estrechamente relacionadas.



Respuesta del circuito potenciostato ante una impedancia de $R_{exc} = 100 \text{k} \Omega$

FIGURA 4.24: Respuesta del circuito potenciostato ante la emulación de una celda electroquímica con impedancia de 100 k $\Omega.$

Del mismo modo, la Figura 4.25 muestra el comportamiento del sistema ante corrientes en niveles de nanoamperios. Al analizar la curva de corriente medida en tiempo real (rojo) y la curva de referencia (azul), se puede inferir que el sistema puede operar de manera óptima a estos niveles de corriente. El coeficiente de correlación de la curva de validación es de 0.9996, lo que indica una relación lineal casi perfecta. En otras palabras, ambas curvas se mueven en la misma dirección y están estrechamente relacionadas.



Respuesta del circuito potenciostato ante una impedancia de $R_{exc} = 1 M \Omega$

FIGURA 4.25: Respuesta del circuito potenciostato ante la emulación de una celda electroquímica con impedancia de 1 M Ω .

4.3.2 Validación del bloque de comunicación digital

4.3.2.1. Interfaz de usuario

La interfaz de usuario está compuesta por un *display LCD* HD44780, la cual es controlada mediante protocolo I2C, y por cuatro botones (B1, B2, B3 y B4) que se encuentran conectados al microcontrolador. Si uno de estos botones emite una señal en flanco de subida, el microcontrolador detecta la interrupción correspondiente. En la Figura 4.26 se muestra la configuración empleada para validar la interfaz de usuario. Al presionar cada botón, el microcontrolador debe interrumpir el flujo del programa principal y ejecutar una rutina de interrupción que, para efectos de validación, muestra un mensaje en el *display LCD* indicando qué botón se pulsó.



FIGURA 4.26: Configuración utilizada para la validación de la interfaz de usuario.

La Figura 4.27 muestra los diferentes mensajes que se muestran en el *display LCD* de la interfaz de usuario cuando se presiona cada uno de los cuatro botones. Esto permite validar el correcto funcionamiento de la interfaz de usuario del sistema de adquisición de concentración de plomo.





FIGURA 4.27: Mensajes mostrados en el display LCD cuando los botones BTN1 (a), BTN2 (b), BTN3 (c) y BTN4 (d) son presionados.

4.3.2.2. Módulo microSD

Los datos se almacenarán en una memoria que se alojará en un módulo microSD. Este módulo se comunica con el microcontrolador STM32L452RE mediante el protocolo SPI. En las Figura 4.28 y Figura 4.29 se muestra la configuración utilizada para validar la lectura y escritura en la memoria, respectivamente. En el primer caso, el microcontrolador se comunica con la memoria para leer el archivo preestablecido con el nombre *lectura.txt*. Este archivo contiene el texto *plomo:25*, que será mostrado en el *display LCD*.



FIGURA 4.28: Configuración utilizada para la validación de lectura en la memoria.



FIGURA 4.29: Configuración utilizada para la validación de escritura en la memoria.

El microcontrolador se comunica con la memoria y envía una rutina de apertura de archivo *lectura.txt* para leer su contenido, mientras que en el *display* se muestra el mensaje de la Figura 4.30(a). Después de leer el contenido dentro del archivo elegido, se muestra la información en el *display LCD* como se observa en la Figura 4.30(b). Luego, se procede a mandar una rutina de cerrado de archivo. La Figura 4.31 muestra la evidencia del correcto funcionamiento de la lectura en la memoria por parte del sistema.



FIGURA 4.30: Mensaje al abrir el archivo *lectura.txt* de la memoria SD (a) y contenido mostrado en el display LCD (b) después de leído el archivo.

El microcontrolador también se comunica con la memoria y envía una rutina de creación de nuevo archivo con el nombre de *escritura.txt*, como se observa en la Figura 4.31(a). Luego, para efectos de validación, se escribe dentro del archivo la información mostrada en el *display LCD*, tal y como se muestra en la Figura 4.31(b). Finalmente, la Figura 4.31(c) muestra la evidencia del correcto funcionamiento de la escritura en la memoria por parte del sistema en el bloque de comunicación digital.





FIGURA 4.31: Archivo *lectura.txt* creado por el microcontrolador (a), escritura de datos en el archivo (b) y validación de su contenido en un computador externo 8 (c).

4.3.2.3. Módulo Bluetooth

La Figura 4.33 muestra la configuración empleada para validar el módulo Bluetooth y su conexión con un smartphone que cuenta con una aplicación Android para graficar el voltagrama (una gráfica de corriente vs voltaje) de las muestras. En este caso, el microcontrolador se comunica con el dispositivo móvil a través del protocolo UART con tecnología Bluetooth.



FIGURA 4.32: Configuración utilizada para validar el funcionamiento del Bluetooth y su conexión con el aplicativo móvil.

La Figura 4.33 muestra la configuración utilizada para validar el módulo Bluetooth y su conexión con un dispositivo móvil que cuenta con una aplicación Android implementada para graficar el voltagrama (gráfica de corriente vs voltaje) de las muestras. El microcontrolador se comunica con el dispositivo móvil mediante el protocolo UART con tecnología Bluetooth.

Con el fin de validar la funcionalidad del módulo Bluetooth y de la aplicación móvil desarrollada llamada *UTECStat*, se envía al microcontrolador una curva lineal de forma repetitiva por tres veces. Dicha curva puede apreciarse en la Figura 4.33, lo que evidencia el correcto funcionamiento del sistema en su conjunto.



FIGURA 4.33: Aplicación móvil desarrollada para graficar el voltagrama de las mediciones en tiempo real. En el gráfico generado, el eje X representa los valores de voltaje, mientras que el eje Y corresponde a los valores de corriente.

4.3.2.4. Módulo GPS

En la Figura 4.34 se ilustra la configuración empleada para validar el funcionamiento del módulo GPS en el bloque de comunicación digital presentado en la Figura 4.2. En primer lugar, se lleva a cabo la inicialización del GPS y se establece la comunicación con el microcontrolador a través del protocolo UART. A continuación, el GPS envía información al microcontrolador, el cual transmite esta mediante tecnología Bluetooth a un dispositivo portátil. Finalmente, se utiliza el software Realterm para visualizar y analizar la información recibida.



FIGURA 4.34: Configuración utilizada para validar el funcionamiento del módulo GPS.

La Figura 4.35 muestra la información recibida por el GPS y transmitida a través de tecnología Bluetooth a un ordenador equipado con el software RealTerm. Se pueden observar varias sentencias de datos con el estándar de la Asociación Nacional de Electrónica Marina *(NMEA en sus siglas en inglés)*. Para la validación del correcto funcionamiento del módulo GPS, se utilizó la sentencia GPRMC para determinar los valores de latitud y longitud.



FIGURA 4.35: Data de GPS recibida en el computador mediante el software Realterm a través de Bluetooth.

4.4 Integración del sistema

4.4.1 Tarjeta electrónica

Después de implementar y validar la funcionalidad de cada uno de los periféricos de manera individual, se procede al diseño del circuito impreso que integrará dichos elementos. En la Figura 4.36 se muestra el diseño de los circuitos utilizando el software Eagle PCB. La Figura 4.36(a) corresponde al primer diseño, el cual se realizó para verificar de forma integral el funcionamiento del sistema utilizando componentes estándar disponibles en el mercado local. Por otro lado, la Figura 4.36(b) muestra el diseño final, el cual utiliza componentes de empaque SMD ubicados en una doble capa.



FIGURA 4.36: Diseño de circuitos impresos mediante el software Eagle PCB. Se muestra el enrutado de las capas superior e inferior. 2n la Figura (a) se muestra el diseño de la primera versión, mientras que en la Figura (b) se muestra el diseño de la versión final.

El diseño final se realizó teniendo en consideración la distribución de componentes, agrupándolos según su función y su conexión entre ellos. De esta manera, se buscó minimizar la longitud de las trazas para reducir el ruido y las interferencias. Asimismo, se configuraron las reglas de diseño del software de manera que cumplieran con los estándares de distancia mínima entre trazas, tamaños de vía, restricciones de enrutamiento, entre otros aspectos. Por otro lado, se tuvieron en cuenta las limitaciones físicas para determinar el tamaño de la tarjeta, lo que resultó en una tarjeta de aproximadamente 91 mm x 101 mm.

4.4.2 Case

Dado que el sistema propuesto pretende ser utilizado en el campo, es necesario contar con un estuche que mejore sus características de protección. Por lo tanto, se ha realizado el modelado de la circuitería y los componentes, para luego diseñar un estuche compacto basado en ellos. El modelado de los componentes electrónicos y las piezas se ha llevado a cabo utilizando el software Autodesk Inventor.

En la Figura 4.37 se muestra el modelado 3D de la parte electrónica del sistema de adquisición de concentración de plomo. Se pueden observar la tarjeta de control NUCLEO 64 (tarjeta electrónica blanca) del fabricante STM, la tarjeta de adquisición y comunicación (tarjeta electrónica marrón), la memoria SD, el *display LCD* y una batería. Es importante destacar que los componentes electrónicos restantes (Bluetooth y GPS) no fueron incluidos en el diseño, ya que se colocarán en las partes laterales libres del estuche.



FIGURA 4.37: Diseño 3D de la parte electrónica del sistema de adquisición de concentración de plomo.

En la Figura 4.38 se muestra el estuche o *case (por su traducción al inglés)* del sistema de adquisición de concentración de plomo. Se ha diseñado una caja para colocar ambas tarjetas, los componentes electrónicos del sistema, así como los terminales donde se conectarán los tres transductores. Además, cuenta con una división que separa las tarjetas electrónicas de la batería.

También se ha procedido al diseño de la tapa del estuche, la cual dispone de espacio para la interfaz de usuario. Esta interfaz está compuesta por 4 botones, un *display LCD* y unos pequeños agujeros para sujetar un compartimiento donde se ubicará la antena que se conectará al módulo GPS. Dicha antena permitirá apuntar directamente hacia el cielo cuando esté en pleno uso.



FIGURA 4.38: Diseño 3D de las piezas mecánicas que conforman el case del sistema de adquisición de concentración de plomo.

4.5 Preparación de muestras

En esta Sección se describe la metodología utilizada para preparar diferentes niveles de concentraciones y soluciones necesarios para la futura calibración del circuito de adquisición instrumental. Se detallarán los diferentes procesos utilizados para obtener concentraciones de plomo en distintos niveles, así como para reducir el pH de una solución mediante ácido cítrico y obtener una solución saturada de cloruro de potasio 3M para el electrodo de referencia.

4.5.1 Concentraciones de plomo

En la Figura 4.39 se muestra un resumen del proceso utilizado para la preparación de una concentración de 1000 ppm de plomo en agua desionizada.



FIGURA 4.39: Diagrama de preparación de concentración de 1000 ppm de plomo en agua desionizada.

Una unidad de ppm es equivalente a 1 mg/L, lo que significa que, si deseamos obtener una concentración de 1000 ppm en 1 litro, debemos diluir 1 gramo de plomo en agua. El peso molecular del plomo es de 207,2 g/mol, mientras que el del nitrato de plomo es de 331,2 g/mol. Esto indica que el nitrato de plomo está compuesto por un 62,56 % de plomo y el 37,44 % restante corresponde a nitrógeno y oxígeno. Por lo tanto, si deseamos obtener 1 gramo de plomo, realizando una simple relación entre los porcentajes, necesitaremos diluir 1,6 gramos de nitrato de plomo en agua para obtener la cantidad mencionada. La Figura 4.40 muestra el proceso de preparación de este nivel de concentración utilizando una balanza analítica y equipo químico.



FIGURA 4.40: Preparación de concentración de 1000 ppm de plomo en agua a partir de 1.6 g de nitrato de plomo (a) y 1 L de agua desionizada (b).

El proceso para reducir la concentración de plomo se basa en el concepto de cálculos de dilución, que se define matemáticamente de la siguiente manera:

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f \tag{IV.7}$$

De IV.7, M_i y V_i representan la molaridad y el volumen de la solución inicial, mientras que M_f y V_f representan la molaridad y el volumen de la solución final, respectivamente. Un ejemplo sencillo de cómo obtener 100 mL de una concentración de 10 ppb de plomo a partir de una concentración inicial de 100 ppb de plomo se describe gráficamente en la Figura 4.41.

A partir de IV.7, donde $M_i = 100 \ ppb$, $V_f = 100 \ mL$ y $M_f = 10 \ ppb$, se obtiene que $V_i = 10 \ mL$. Esta cantidad se mezcla con 90 mL de agua desionizada para obtener los 100 mL de la concentración deseada de 10 ppb.



FIGURA 4.41: Preparación de 100mL de 10 ppb de plomo a partir de una solución de 100 $$\rm ppb$$

4.5.2 Reducción del pH de una solución

Para validar y calibrar el factor de corrección por pH en la medición de la concentración de plomo, se requieren muestras con un pH inferior a 7. Para reducir el pH, se utiliza un ácido suave como el ácido cítrico (para evitar posibles riesgos asociados con ácidos fuertes). Al agregar 0.3 g de ácido cítrico a una cantidad de 50 mL de concentración de plomo, el pH disminuye en una unidad. La Figura 4.42 ilustra gráficamente la reducción de pH en una concentración de plomo. Es importante destacar que el pH disminuye independientemente de la cantidad de concentración presente en el agua.



FIGURA 4.42: Representación gráfica para la reducción de pH en una unidad en concentraciones de plomo.

4.5.3 Cloruro de potasio 3M saturado

El cloruro de potasio (KCl) 3M saturado es una solución electrolítica utilizada para el almacenamiento de electrodos de referencia. El peso molecular de esta solución es de 74.5513 g/mol. Por lo tanto, si deseamos obtener una solución saturada de 3M, es necesario diluir el peso molecular en tres veces, lo que equivale a 223.654 g/mol, en 1 litro de agua desionizada. Para el proyecto de tesis, solo se producirán 100 mL de esta solución, lo que implica que la cantidad de KCl también debe reducirse en un factor de 10, es decir, un total de 22.35 g/mol. En la Figura 4.43 se muestra gráficamente el proceso de obtención del KCl 3M saturado.



FIGURA 4.43: Representación gráfica para la producción de solución KCL 3M saturado.

4.6 Calibración de sensores

En esta Sección se describe el proceso de calibración de los sensores de pH y temperatura. Inicialmente, se debe calibrar el sensor de temperatura. Luego, con el sensor de temperatura ya calibrado, se procede a calibrar el sensor de pH utilizando soluciones buffer con valores de pH conocidos a diferentes niveles de temperatura.

4.6.1 Calibración del sensor de temperatura

Para la calibración del sensor de temperatura, se utilizó un termómetro comercial de la marca ISOLAB, modelo *desktop*, como dispositivo de referencia. Se realizaron mediciones en 85 puntos de temperatura, abarcando desde 3.60 °C hasta 47.40 °C. Estos valores se corresponden con voltajes de 0.083 V y 0.391 V, respectivamente. La Figura 4.45 muestra la curva de calibración del sensor de temperatura en color rojo, y la curva de referencia en color azul. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9989 entre ambas curvas, lo que indica una relación casi directa entre ellas.



FIGURA 4.44: Calibración del sensor de temperatura a partir de 85 puntos de medición (a), dando como resultado una calibración del sensor con una diferencia de 0.2 °C (b) respecto al termómetro comercial de referencia.



FIGURA 4.45: Curva de calibración para el sensor de temperatura.

4.6.2 Calibración del sensor de pH

En la Figura 4.46, se pueden observar las curvas de calibración del sensor de pH a diferentes temperaturas. Las curvas punteadas de color verde, amarillo y naranja representan los niveles de pH a diferentes temperaturas, mientras que la curva azul corresponde a la referencia. Es notable que, a pesar de las variaciones de temperatura, las gráficas son casi idénticas. Esto sugiere que el transductor de pH utilizado no es sensible a los cambios de temperatura, manteniendo las mediciones prácticamente constantes. Además, se presenta el coeficiente de correlación de cada curva, todas superiores a 0.99, lo que indica una similitud muy alta y una representación lineal casi perfecta, similar a la curva de referencia.



FIGURA 4.46: Curva de calibración del sensor de pH a diferentes niveles de temperatura.

En la Figura 4.47, se muestra las soluciones buffer utilizadas para la calibración del sensor de pH, así como el dispositivo realizando una lectura de voltaje al sumergir el transductor en el buffer de pH 10. Es importante destacar que se varió la temperatura de los buffers utilizando un refrigerador y un horno microondas.



(a)

(b)

FIGURA 4.47: Soluciones buffer de 4, 7 y 10 pH (a) empleadas para la calibración del sensor de pH (b).

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se presentan los resultados del sistema de adquisición de plomo para baja y mediana concentración. La primera Sección abarca las características más importantes del sistema de adquisición de concentración de plomo, resultado del desarrollo e implementación de la tesis. En la segunda Sección, se describe la calibración del circuito de adquisición instrumental utilizando muestras de concentración de plomo conocidas en niveles de partes por billón (ppb). Por último, en la tercera Sección, se lleva a cabo la validación integral del sistema de adquisición de concentración de plomo utilizando muestras validadas del Río Mantaro y Río Yauli y se presentan los resultados de las mediciones de concentración de plomo, los cuales se comparan con los resultados obtenidos para las mismas muestras por un laboratorio externo.

5.1 Sistema portátil de adquisición de concentración de plomo

En esta Sección se presenta el sistema portátil de adquisición de baja y mediana concentración de plomo. Se muestra la tarjeta base final del sistema, tanto su vista superior como inferior, así como también la vista interna y externa de todo el sistema ya integrado. Además, se proporcionan los valores de consumo de corriente por etapas del dispositivo. Por último, se detallan las características fundamentales que presenta el dispositivo.

5.1.1 Tarjeta base

La parte superior e inferior de la tarjeta base se muestran en la Figura 5.1 y la Figura 5.2, respectivamente. En lo que respecta a la parte superior (ver Figura 5.1), se presenta el circuito de potencia (línea amarilla sólida), el generador de voltaje (línea verde sólida), el conversor analógico-digital (línea naranja sólida), el filtro pasa bajas de 80 Hz (línea celeste sólida), así como también los conectores del bloque de transductores (línea celeste punteada) y los diferentes conectores de los periféricos (línea naranja punteada), interfaz de usuario (línea roja sólida) y microcontrolador (línea verde punteada) del sistema.



FIGURA 5.1: Parte superior de la tarjeta base del sistema de adquisición de concentración de plomo.

En referencia a la parte inferior de la tarjeta base (ver Figura 5.2), se presenta el circuito de adquisición instrumental (línea amarilla sólida), el cual adapta las señales de temperatura, pH y corriente proporcionadas por los tres transductores utilizados. Además, en esta parte de la tarjeta se encuentra el multiplexor analógico 8-1 (línea verde sólida), componente utilizado para seleccionar el rango de medición del sistema a partir de las señales de control que son enviadas por el microcontrolador. Las características de diseño y la explicación de la instrumentación utilizada se describen de manera más detallada en la Sección 4.1.



FIGURA 5.2: Parte inferior de la tarjeta base del sistema de adquisición de concentración de plomo.

5.1.2 Vista interna y externa del sistema de adquisición

En la Figura 5.3 se puede observar el ensamblaje interno del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo. En la parte izquierda se muestra la tapa del *case*, donde se coloca el *display LCD*, el módulo GPS conectado a una antena y los cuatro botones. Todos estos elementos están conectados mediante cableado a la tarjeta base, la cual se encarga de establecer la conexión entre los componentes y la tarjeta de control.

El case consta de dos compartimentos. Uno de ellos se utiliza para conectar los conectores de los tres transductores y la batería, mientras que el segundo compartimento alberga la tarjeta base. En los pines centrales de la tarjeta base se conecta la tarjeta de control NUCLEO-64, que se basa en el microcontrolador STM32L452RE. Además, se pueden observar los módulos microSD y Bluetooth, los cuales están adheridos a las paredes internas del *case* y conectados mediante cableado a la tarjeta base.



FIGURA 5.3: Ensamblaje interno del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo.

La Figura 5.4 muestra la vista externa del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo, el cual está conectado a los tres transductores utilizados para medir los parámetros de temperatura, pH y concentración de plomo. El sistema cuenta con un *display LCD* y cuatro botones que funcionan como interfaz de usuario. Además, la tapa del sistema tiene una rejilla en la que se coloca el compartimiento de la antena GPS, esto se hace para que la antena esté orientada hacia el cielo y pueda tener una mejor conectividad.



FIGURA 5.4: Vista externa del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo

5.1.3 Consumo de corriente

El consumo de corriente se midió por etapas, es decir, conectando secuencialmente cada uno de los periféricos a la placa base. Se utilizó una pinza amperométrica de la marca *EXTECH Instruments*, la cual se conectó entre la batería y el conector de alimentación de la tarjeta base. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1, donde se obtuvo un consumo total de 136 mA al alimentar todos los componentes del sistema de adquisición.

Componente	Corriente (mA)
Placa base	21
Placa de control	13
Display LCD	28
Módulo Bluetooth	20
Módulo GPS	28
Módulo microSD	26
Total	136

TABLA 5.1: Consumo de corriente por componente.

Asimismo, se midió la corriente en cinco modos diferentes del dispositivo. En el modo de inicialización el sistema consume 136 mA. Cuando el sistema se encuentra en modo de reposo consume alrededor de 125 mA. En el modo de configuración y calibración, el sistema consume alrededor de 138 mA, mientras que en el modo de medición es donde se registra el mayor consumo energético, alcanzando un pico de 145 mA.

Modo	Corriente (mA)
Inicialización	136
Reposo	125
Calibración	138
Configuración	138
Medición	145

TABLA 5.2: Consumo de corriente por modo de operación.

5.1.4 Almacenamiento de data y graficador de voltagrama

En la tabla 5.3 se muestran las características de almacenamiento de datos por medición del sistema de adquisición de concentración de plomo. Este sistema crea un archivo por cada medición y cada archivo tiene un tamaño de 4.24 kilobytes. La velocidad de transmisión del sistema es de 0.25 megabytes y el tiempo de transferencia es de aproximadamente 16.53 milisegundos. Es importante tener en cuenta que los valores de velocidad y tiempo mencionados son referenciales, ya que pueden variar dependiendo del dispositivo receptor externo utilizado. En el caso presente, se utilizó un celular Nokia 2.3. La estructura de los datos se explica en la Sección 4.1 y se representa en la Figura 4.15.

Parámetro	Valor	Unidad
Tamaño del archivo texto	4.24	KB
Velocidad de transmisión	0.25	MB/s
Tiempo de transmisión	16.53	ms

TABLA 5.3: Características del almacenamiento de datos por medición incluyen la velocidad y el tiempo de transmisión.

Por otro lado, en la Figura 5.5 se muestra la interfaz del aplicativo móvil que grafica las curvas de corriente versus voltaje, también conocidas como voltagramas. Este aplicativo se conecta al sistema mediante tecnología Bluetooth y recibe los datos, punto por punto, de la curva de reacción de la muestra de agua en respuesta a un voltaje de excitación que varía entre -1.2 V y 1.2 V. La estructura de los datos recibidos se describe en la Sección 4.1 y se representa en la Figura 4.14.



FIGURA 5.5: Aplicación android que grafica en tiempo real las curvas de corriente versus voltaje.

5.1.5 Características del sistema de adquisición de concentración de plomo

En esta subsección se presentan diversas características del sistema implementado, las cuales se han dividido en tres grupos para facilitar su comprensión: eléctricas, de rendimiento y físicas.

La Tabla 5.4 muestra las características eléctricas del sistema de adquisición de concentración de plomo. El sistema se alimenta con una batería LiPo de 7.4 V y una capacidad de 1000 mAh. Considerando un consumo máximo de 145 mA (según el valor máximo de la Tabla 5.2), la potencia consumida por el dispositivo y su tiempo de operación continua serían de 1073 mW y 6.89 horas, respectivamente.

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje de entrada	7.4	V
Consumo de corriente	145	mA
Consumo de potencia	1073	mW
Tiempo de operatividad	6.89	horas

TABLA 5.4: Características eléctricas del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo.

De manera similar, la Tabla 5.5 presenta las características del sistema en relación al análisis electroquímico. El sistema tiene un rango de medición de corriente que va desde 10 nA hasta 100 mA, y un rango de excitación en el electrodo de trabajo que va desde -1.2 V hasta 3.8 V. Además, el sistema está diseñado para operar en un rango de pH entre 6 y 8. Según los resultados obtenidos en las secciones 5.2 y 5.3, la resolución del sistema portátil de concentración de plomo es de 1 ppb (partes por billón) o 1 ug/L (microgramos por litro), mientras que el error absoluto promedio es de aproximadamente 1 ppb.

Parámetro	Valor	Unidad
Rango de medición	10 - 100	nA - mA
Rango de excitación	-1.2 - 3.8	V
Rango de operación pH	6 - 8	pH
Resolución	1	ppb
Error de medición	±1	ppb

TABLA 5.5: Rendimiento del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo.

Por último, en la Tabla 5.6 se muestran los valores del peso y las dimensiones del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo. El sistema tiene un peso de 340 g y unas dimensiones de 15 cm de largo, 11 cm de ancho y 7 cm de alto, lo que permite al usuario manipularlo de manera cómoda.

Parámetro	Valor	Unidad
Peso	0.340	Kg
Medida	15 x 11 x 7	cm

TABLA 5.6: Características físicas del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo.

5.2 Calibración del circuito de adquisición instrumental

Para calibrar el circuito de adquisición instrumental, se utilizó la configuración que se muestra en la Figura 5.6. El circuito instrumental es capaz de detectar diferentes niveles de concentración de plomo con dos valores de pH distintos. Los datos son enviados directamente a la computadora a través de tecnología Bluetooth. Posteriormente, la información recopilada se guarda en archivos de texto, los cuales son leídos, analizados y representados gráficamente mediante el lenguaje de programación Python.



FIGURA 5.6: Configuración utilizada para la calibración del circuito de adquisición instrumental.

En la Tabla 5.7, se presentan los parámetros utilizados para la calibración y validación del circuito de adquisición instrumental. Antes de realizar las mediciones, se lleva a cabo la etapa de preconcentración durante 30 segundos aplicando un potencial de 1.2 V, que es el potencial de referencia del circuito. Esto se realiza con el fin de mejorar la sensibilidad de la técnica y permitir la detección de los analitos en concentraciones muy bajas. Posteriormente, se realiza un barrido desde -1.2 V hasta 1.2 V entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, con un tiempo de muestreo de aproximadamente 6 minutos, obteniendo 1 muestra por segundo, lo que finalmente equivale a una velocidad de muestreo de 6.7 mV/s. El convertidor analógico-digital (ADC) está configurado para realizar 60 conversiones por segundo, los cuales se promedian para obtener 1 sola muestra por segundo, finalmente, se ha implementado un filtro digital de segundo orden en el microcontrolador con una frecuencia de corte de 10 Hz.

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje de preconcentración	1.2	V
Voltaje de excitación	- 1.2 a 1.2	
Velocidad de barrido	6.7	mV/s
Muestreo $*$	60	SPS
Frecuencia de corte del filtro pasa bajas	10	Hz

TABLA 5.7: Parámetros de medición para concentraciones de plomo durante la calibración y validación del sistema. * La tasa de muestreo efectiva del sistema es de 1 SPS, la cual se obtiene mediante el promedio de las 60 muestras tomadas por segundo.

5.2.1 Concentraciones de plomo con nivel de p
H 7.0 y temperatura 25 $^{\circ}\mathrm{C}$

Se llevaron a cabo mediciones utilizando concentraciones de plomo que oscilan entre 1 ppb y 100 ppb en agua desionizada con un pH de 7.0 y a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Figura 5.7, donde se observan distintas curvas que han sido suavizadas debido al filtro de 10 Hz implementado en el microcontrolador. Se puede apreciar que a 0.248 V se generan picos de corriente en todas las concentraciones medidas, lo que sugiere que este es el potencial de oxidación del plomo en nuestro sistema. Por lo tanto, los valores asociados a ese voltaje se consideran para la construcción de la curva de calibración del sistema en este nivel de pH.



FIGURA 5.7: Respuesta del circuito de adquisición instrumental ante diferentes niveles de concentración de plomo con pH 7.0 y temperatura 25 °C. Gráfica realizada con python usando la librería matplotlib.

En la Figura 5.8, se muestra la curva de calibración del circuito de adquisición instrumental utilizando muestras de concentración de plomo en agua con un pH de 7. El gráfico exhibe la curva de referencia en color azul, la curva de calibración en color rojo y los 9 puntos de medición. Los valores del coeficiente de correlación y coeficiente de determinación son 0.9989 y 0.9978, respectivamente. Esto indica que el sistema presenta un error de variabilidad inferior al 0.22%, lo que nos permite inferir que el sistema es óptimo para trabajar con niveles de concentración de plomo inferiores a 100 ppb y pH 7.


Curva de calibración del circuito potenciostato (pH = 7, T = 25 °C)

FIGURA 5.8: Curva de calibración del circuito de adquisición instrumental ante muestras de concentración con pH 7.0 y temperatura 25 °C. Coeficientes de correlación (R) y determinación (R^2) equivalentes a 0.9989 y 0.9978.

5.2.2Concentraciones de plomo con nivel de pH 6.0 y temperatura 25 $^{\circ}\mathrm{C}$

En la Figura 5.9 se muestra la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado a las muestras con diferentes niveles de concentración de plomo, manteniendo un pH de 6.0 y una temperatura ambiente de 25 °C. Se puede observar una relación directamente proporcional entre la concentración de plomo y la corriente registrada. Es importante destacar que el plomo es soluble en el rango de pH típico de las aguas naturales, que se sitúa entre 6 y 8.



FIGURA 5.9: Respuesta del circuito de adquisición instrumental ante diferentes niveles de concentración de plomo con pH 6.0 y temperatura 25 °C.

La Figura 5.10 muestra la curva de calibración obtenida a partir de los valores registrados a un potencial de 0.465 V en la Figura 5.9. Los valores de R y R^2 son 0.9982 y 0.9964, respectivamente. Esto indica que la curva presenta un error de variabilidad inferior al 0.36%. En otras palabras, podemos inferir que el sistema es óptimo para medir niveles de concentración de plomo con un pH aproximado de 6.0.



Curva de calibración del circuito potenciostato (pH = 6, T = 25 °C)

FIGURA 5.10: Curva de calibración del circuito de adquisición instrumental ante muestras de concentración con pH 6.0 y temperatura 25 °C. Coeficientes de correlación (R) y determinación (R^2) equivalentes a 0.9982 y 0.9964.

5.3Validación integral del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo

Para realizar la validación integral del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo, se utilizaron muestras del Río Mantaro y del Río Yauli, ambos cuerpos de agua ubicados en la provincia de Yauli - La Oroya, en la región Junín. En la Figura 5.11, se muestra la representación geográfica de la toma de las muestras de agua de ambos ríos, las cuales fueron analizadas por un laboratorio externo. Este laboratorio utilizó el Método Electrométrico y la Espectroscopia de absorción atómica para medir el valor de pH y la concentración de plomo en las muestras, respectivamente. Los resultados obtenidos fueron 7.05 de pH y 47 ppb de plomo para la muestra del Río Mantaro, y 6.03 de pH y 96 ppb de plomo para la muestra del Río Yauli (más detalle en la Sección de Anexos).



FIGURA 5.11: Toma de muestras de agua del Río Mantaro (a) y Río Yauli (b), corrientes ubicadas en la provincia de Yauli - La Oroya.

En la Figura 5.12 se muestra la configuración utilizada para la medición de los parámetros de las muestras de agua del Río Mantaro y del Río Yauli. El sistema de adquisición registra la ubicación donde se realizaron las mediciones, así como los parámetros químicos como temperatura, pH y concentración de plomo. Además, guarda los puntos de la curva del voltagrama (respuesta de la corriente en función del voltaje aplicado) de este último parámetro en la memoria SD y envía estos datos a un smartphone. A través de una aplicación móvil desarrollada, el smartphone grafica la curva en tiempo real.



FIGURA 5.12: Configuración utilizada para la medición de parametros de las muestras de agua del Río Mantaro y Río Yauli.

5.3.1 Análisis de la muestra de agua del Río Mantaro

5.3.1.1. Medición de parámetros químicos

Se realizaron un total de siete mediciones consecutivas a la muestra de agua para obtener una mayor fiabilidad. La Tabla 5.8 muestra los resultados de temperatura, pH, concentración de plomo, error porcentual y error absoluto de cada medición realizada.

De acuerdo con la tabla 5.8, se puede observar que las mediciones tienen valores de pH cercanos a 7.0. Por lo tanto, el sistema utiliza como referencia la curva de calibración mostrada en la Figura 5.8 para la medición de la concentración de plomo. Los resultados de la concentración de plomo obtenidos por el sistema se encuentran entre 43 ppb y 48 ppb, los cuales son cercanos a los valores medidos por el laboratorio tercero (47 ppb).

Medición	Temperatura (° C)	pH	Pb (ppb)	Error (%)	Error (ppb)
1	22.0	7.1	46	2.1	1
2	21.8	7.2	48	2.1	1
3	22.0	7.2	43	8.5	4
4	21.0	7.0	45	4.3	2
5	22.6	7.1	44	6.4	3
6	22.2	7.1	47	0.0	0
7	22.1	7.1	47	0.0	0
Promedio	22.0	7.1	46	2.1	1

TABLA 5.8: Resultados de temperatura, pH y concentración de plomo de la muestra de agua del Río Mantaro utilizando el equipo propuesto. El error porcentual (%) y el error absoluto (ppb) se calculan en base al resultado del laboratorio externo, que fue de 47 ppb de Pb.

La Figura 5.13 muestra la respuesta del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo al introducir la muestra de agua del Río Mantaro en la celda voltamperométrica y excitarla hasta en 7 ocasiones. Se puede observar que efectivamente hay picos de corriente en el potencial de referencia de calibración (0.248 V), lo cual indica la presencia de concentración de plomo. Además, en el gráfico se aprecian otras perturbaciones a diferentes niveles de potencial lo que sugiere la posible presencia de concentraciones de otros metales pesados no identificados.



FIGURA 5.13: Respuesta del sistema portatil de adquisición de concentración de plomo al aplicar la muestra de agua de Río Mantaro a la celda voltamperométrica.

Las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 muestran las gráficas de desviación estándar de la temperatura, el nivel de pH y la concentración de plomo, respectivamente. Estas gráficas son el resultado de las siete mediciones realizadas a la muestra de agua del Río Mantaro. En cada gráfica se muestra el valor promedio, los valores medidos y las barras de error resultantes de la desviación estándar.

La Figura 5.16 muestra la gráfica de desviación estándar para el parámetro de temperatura. La media de las mediciones es de 21.96 °C, mientras que la desviación estándar es igual a 0.453, es decir que el intervalo de confianza para este conjunto de datos es de 21.50 °C y 22.41 °C aproximadamente. A partir de la Figura, se puede inferir que existe variabilidad en los datos, dado que las barras de cinco de las mediciones intersectan con el valor promedio, lo que indica que estos valores no son significativamente diferentes a este.



FIGURA 5.14: Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 0.453$) de los resultados de temperatura de la muestra de agua del Río Mantaro.

La Figura 5.15 muestra la gráfica de desviación estándar para el parámetro de pH. La media de los mediciones es de 7.114 pH, mientras que la desviación estándar es igual a 0.064, es decir que el intervalo de confianza para este conjunto de datos es de 7.05 pH y y 7.18 pH aproximadamente. A partir de la Figura, se puede inferir que existe variabilidad en los datos, dado que las barras de cuatro de las mediciones intersectan con el valor promedio, lo que indica que estos valores no son significativamente diferentes a este. La diferencia entre la media de las mediciones y el resultado proporcionado por el laboratorio tercero (consulte la Sección de Anexos) es de 0.05 pH.



FIGURA 5.15: Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 0.064$) de los resultados de pH de la muestra de agua del Río Mantaro.

En cuanto a la concentración de plomo en la muestra de agua del Río Mantaro, en la Figura 5.16 se puede observar que la media del conjunto de mediciones es de 45.71 ppb con una desviación estándar de 1.666. El intervalo de confianza está comprendido entre 44.04 ppb y 47.38 ppb. El valor promedio de las mediciones es menor en 1 ppb en comparación con el resultado proporcionado por el laboratorio tercero (consulte la Sección de Anexos), lo cual implica un error porcentual mínimo de 2.1%. Estos resultados nos indican que los valores obtenidos por el circuito de adquisición instrumental están relativamente agrupados alrededor de la media.



FIGURA 5.16: Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 1.666$) de los resultados de concentración de plomo de la muestra de agua del Río Mantaro.

5.3.1.2. Geolocalización

El sistema portátil de adquisición de concentración de plomo utiliza una antena GPS conectada a un módulo NEO-6M para adquirir la ubicación donde se realizan las mediciones de los parámetros químicos de la muestra. El módulo NEO-6M recibe la información específica de la antena GPS en formato GPRMC y envía los datos al microcontrolador. A continuación, el microcontrolador convierte el formato original a latitud y longitud. En la Tabla 5.9 se muestran estos valores para cada medición realizada.

Medición	Latitud	Longitud	
1	-12.13757563	-77.01269325	
2	-12.13755530	-77.01252392	
3	-12.13766083	-77.01266355	
4	-12.13761920	-77.01269524	
5	-12.13766277	-77.01268137	
6	-12.13774603	-77.01260215	
7	-12.13760177	-77.01248331	

TABLA 5.9: Resultados de geolocalización de la muestra de agua del Río Mantaro. Valores de latitud y longitud por medición.

En la Figura 5.17 se muestra la representación gráfica de la ubicación de las siete mediciones registradas en la Tabla 5.9. Los marcadores verdes representan las ubicaciones registradas por el módulo GPS mientras que el marcador rojo indica la ubicación exacta donde se realizaron las mediciones. La distancia más larga entre una de las ubicaciones registradas y la ubicación de referencia es de 22 metros, lo cual indica un error superior al valor mencionado en la hoja de datos del fabricante quien establece un error aproximado de 10 metros. Cabe recalcar que la precisión del GPS puede variar en función de diversos factores como la calidad de la señal recibida, el número de satélites disponibles, la interferencia electromagnética, la buena visibilidad del cielo y la antena utilizada.



FIGURA 5.17: Representación gráfica de los resultados de GPS de la Tabla 5.9. El marcador rojo y verde representan la posición real donde se hizo la medición y un valor de posición proporcionado por el GPS, respectivamente.

5.3.2 Análisis de la muestra de agua del Río Yauli

5.3.2.1. Medición de parámetros químicos

La Tabla 5.10 presenta los resultados de temperatura, pH, concentración de plomo, error porcentual y error absoluto de cada una de las siete mediciones realizadas en la muestra de agua del Río Yauli.

Al analizar la tabla 5.10, se puede observar que las mediciones tienen valores de pH cercanos a 6.0. Debido a esto, el sistema utiliza como referencia la curva de calibración de la Figura 5.10 para la medición de concentración de plomo. Los resultados de concentración de plomo obtenidos por el sistema se encuentran en el rango de 92 ppb y 98 ppb, lo cual es cercano al valor medido por el laboratorio tercero (96 ppb).

Medición	Temperatura (° C)	pH	Pb (ppb)	Error (%)	Error (ppb)
1	22.0	6.3	93	3.1	3
2	21.8	6.3	95	1.0	1
3	22.0	6.0	97	1.0	1
4	22.0	6.3	94	2.1	2
5	21.5	6.3	98	2.1	2
6	22.2	6.2	96	0.0	0
7	22.6	6.2	92	4.2	4
Promedio	22.0	6.2	95	1.0	1

TABLA 5.10: Resultados de temperatura, pH y concentración de plomo de la muestra de agua del Río Yauli utilizando el equipo propuesto. El error porcentual (%) y el error absoluto (ppb) se calculan en base al resultado del laboratorio externo, que fue de 96 ppb de Pb.

En la Figura 5.18, se presenta la respuesta del sistema portátil de adquisición de concentración de plomo al introducir la muestra de agua del Río Yauli en la celda voltamperométrica y excitarla hasta en siete ocasiones. Se puede observar que hay picos de corriente en el potencial de referencia de calibración (0.465 V), lo cual indica la presencia de concentración de plomo en la muestra.



FIGURA 5.18: Respuesta del sistema portatil de adquisición de concentración de plomo al aplicar la muestra de agua de Río Yauli a la celda voltamperométrica.

Las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21 muestran las gráficas de desviación estándar de la temperatura, el nivel de pH y la concentración de plomo, respectivamente. Estas gráficas son el resultado de las siete mediciones realizadas en la muestra de agua del Río Yauli. En cada gráfica se muestra el valor promedio, los valores medidos y las barras de error resultantes de la desviación estándar

La Figura 5.19 muestra la gráfica de desviación estándar para el parámetro de temperatura. La media de las mediciones es de 22.01 °C, mientras que la desviación estándar es igual a 0.314, es decir que el intervalo de confianza para este conjunto de datos es de 21.70 °C y 22.33 °C aproximadamente. A partir de la Figura, se puede inferir que existe variabilidad en los datos, dado que las barras de cinco de las mediciones intersectan con el valor promedio, lo que indica que estos valores no son significativamente diferentes a este.



FIGURA 5.19: Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 0.314$) de los resultados de temperatura de la muestra de agua del Río Yauli.

La Figura 5.20 muestra la gráfica de desviación estándar para el parámetro de pH. La media de los mediciones es de 6.230 pH, mientras que la desviación estándar es igual a 0.103, es decir que el intervalo de confianza para este conjunto de datos es de 6.13 pH y y 6.33 pH aproximadamente. A partir de la Figura, se puede inferir que existe variabilidad en los datos, dado que las barras de cuatro de las mediciones intersectan con el valor promedio, lo que indica que estos valores no son significativamente diferentes a este. La diferencia entre la media de las mediciones y el resultado proporcionado por el laboratorio tercero (consulte la Sección de Anexos) es de 0.20 pH.



FIGURA 5.20: Gráfica de desviación estándar ($\sigma=0.103)$ de los resultados de pH de la muestra de agua del Río Yauli.

En relación a la concentración de plomo en la muestra de agua del Río Yauli, la Figura 5.16 muestra que la media del conjunto de mediciones es de 95 ppb con una desviación estándar de 2.00. El intervalo de confianza está comprendido entre 93 ppb y 97 ppb. El valor promedio de las mediciones es menor en 1 ppb en comparación con el resultado proporcionado por el laboratorio tercero (consulte la Sección de Anexos), lo cual implica un error porcentual mínimo de 1.0%. Estos resultados nos indican que los valores obtenidos por el circuito de adquisición instrumental están relativamente agrupados alrededor de la media.



FIGURA 5.21: Gráfica de desviación estándar ($\sigma = 2.00$) de los resultados de concentración de plomo de la muestra de agua del Río Yauli.

5.3.2.2. Geolocalización

La Tabla 5.11 presenta los valores de latitud y longitud correspondientes a cada una de las mediciones realizadas en la muestra de agua del Río Yauli. Además, la Figura 5.22 muestra la representación gráfica de la ubicación de las siete mediciones. Se puede observar que la distancia más larga entre una de las ubicaciones obtenidas y el punto donde se realizaron las mediciones es de 21 metros, estableciendo así un error superior al mencionado en la hoja de datos del fabricante (10 metros). Esto puede deberse a diversos factores como la calidad de la señal recibida, el número de satélites disponibles, la interferencia electromagnética, la buena visibilidad del cielo y la antena utilizada.

Medición	Latitud	Longitud	
1	-12.13775571	-77.01245162	
2	-12.13785446	-77.01244667	
3	-12.13771795	-77.01267939	
4	-12.13761242	-77.01244073	
5	-12.13770924	-77.01242390	
6	-12.13775474	-77.01261700	
7	-12.13766567	-77.01259819	

TABLA 5.11: Resultados de geolocalización de la muestra de agua del Río Yauli. Valores de latitud y longitud por medición.



FIGURA 5.22: Representación gráfica de los resultados de la Tabla 5.11. El marcador rojo y verde representan la posición real donde se hizo la medición y un valor de posición proporcionado por el GPS, respectivamente.

CONCLUSIONES

En la presente tesis, se ha diseñado e implementado un sistema portátil de adquisición capaz de medir concentraciones de plomo entre 1 y 100 ppb, teniendo en cuenta los parámetros de temperatura y pH para el factor de corrección. El dispositivo portátil cuenta con una interfaz de usuario que permite realizar mediciones multiparámetro, configurar el rango de medición del equipo, recolectar datos de posición mediante el módulo GPS y conectarse de forma inalámbrica a un dispositivo externo mediante Bluetooth para graficar el voltagrama en tiempo real a través de una aplicación desarrollada. Asimismo, el dispositivo dispone de un modo de calibración para la celda voltamperométrica y el electrodo de pH.

Los coeficientes de correlación y determinación de la curva de calibración de temperatura son de 0.9989 y 0.9978 respectivamente, lo que indica una alta asociación entre los datos y un error de variabilidad promedio del 0.22%. En cuanto a los resultados de la calibración del pH, se obtuvo un coeficiente de correlación aproximado de 0.9996 y un coeficiente de determinación de 0.9992 a temperaturas de 5, 25 y 38 °C. Se calibró el sensor de temperatura utilizando un termómetro digital comercial de marca ISOLAB modelo *desktop* como referencia, mientras que el sensor de pH se calibró utilizando soluciones buffer de pH 4, 7 y 10, y tomando como referencia el resultado del papel tornasol.

El circuito de adquisición instrumental se calibró utilizando muestras de concentración de plomo con niveles de pH 7.0 y 6.0, las cuales fueron preparadas mediante un protocolo químico y herramientas de precisión de aplicación analítica. Los coeficientes de correlación y determinación de la curva de calibración para las muestras de agua con pH 7.0 son de 0.9989 y 0.9978 respectivamente, lo que indica una relación lineal casi perfecta. Por otro lado, para la curva de calibración de las muestras de agua con pH, los coeficientes de correlación y determinación tienen valores de 0.9982 y 0.9964 respectivamente, lo que implica un error de variabilidad máxima del 0.36%.

La validación integral de todo el sistema se llevó a cabo en la ciudad de Lima, utilizando una muestra de agua del Río Mantaro y otra muestra del Río Yauli, que son corrientes ubicadas en la Provincia de Yauli - La Oroya. Estas muestras fueron analizadas por un laboratorio externo, que determinó una concentración de plomo de 47 ppb para la muestra del Río Mantaro y de 96 ppb para la muestra del Río Yauli. Se realizaron siete mediciones utilizando el sistema portátil de adquisición para cada una de las muestras. Los resultados arrojaron una media de concentración de plomo de 46 ppb con una desviación estándar (σ) de 1.666 para la muestra del Río Mantaro y una media de concentración de plomo de 95 ppb con una desviación estándar (σ) de 2.00 para la muestra del Río Yauli. A partir de estas mediciones, se calculó un error porcentual del 2.1% o un error absoluto de ±1 ppb para la muestra del Río Mantaro y un error porcentual del 1.0% o un error absoluto de ±1 ppb para la muestra del Río Yauli.

En cuanto a la geolocalización, los resultados revelaron un error máximo de 22 metros con respecto al punto de validación del sistema para la muestra del Río Mantaro, y un error máximo de 21 metros para la muestra del Río Yauli. Estos resultados, aunque no son tan favorables (ya que superan la incertidumbre y/o error indicados por el fabricante del módulo GPS en su hoja de datos), pueden mejorarse mediante el reemplazo del módulo y antena por uno de mayor precisión y por una de mayor ganancia, respectivamente.

En cuanto al consumo energético, el sistema funciona con un voltaje de entrada de 7.4 V y presenta un consumo de corriente pico de 145 mA cuando se encuentra en modo de medición, lo que equivale a un consumo de potencia de 1073 mW. Esto permite una operatividad continua de hasta 6.89 horas utilizando una batería LiPo de 7.4V con una capacidad de 1000 mAh. Los módulos GPS y microSD son los componentes que más consumo energético generan dentro del sistema, alcanzando picos de corriente de 33 mA y 30 mA respectivamente durante su funcionamiento.

Como trabajo futuro, con el objetivo de reducir el tamaño del dispositivo, se plantea el rediseño de una nueva versión de la tarjeta base que integre la circuitería de los distintos módulos y periféricos utilizados en el proyecto actual. Además, se busca incorporar la circuitería de un microcontrolador para prescindir de una tarjeta de desarrollo. Asimismo, se considera la posibilidad de explorar propuestas de medición in-situ para adquirir de manera continua la data de concentración de plomo durante un tiempo prolongado.

Además, es importante mencionar que las calibraciones del circuito de adquisición se llevaron a cabo utilizando exclusivamente concentraciones de plomo con niveles de pH de 7.0 y 6.0, sin incluir una curva de calibración con concentraciones a un nivel de pH de 8.0. Esto se debe a que el método de reducción del pH implica la adición de un ácido a la solución sin correr el riesgo de precipitar el plomo. En cambio, para el proceso de aumento del pH se requiere un estudio exhaustivo del perfil de solubilidad del plomo, así como el uso de herramientas más sofisticadas y un laboratorio químico, lo cual está más allá del alcance del proyecto de tesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- World Health Organization, "In this month's bulletin," Bulletin of the World Health Organization, vol. 90, no. 12, p. 869, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.2471/BLT.12.001212
- S. N. H. Umar *et al.*, "A low cost potentiostat device for monitoring aqueous solution," *MATEC Web of Conferences*, vol. 217, p. 04001, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1051/matecconf/201821704001
- [3] P. B. Tchounwou *et al.*, "Heavy metal toxicity and the environment," *Experientia Supplementum*, vol. 101, pp. 133–164, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [4] Organización Mundial de la Salud. (2016) Intoxicación por plomo y salud. nota descriptiva. Recuperado el 15 de junio 2022. [Online]. Available: https: //www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health
- [5] Ministerio de Salud del Perú. (2017) Manual de atención de personas expuestas a plomo RM 400-2017. Recuperado el 20 de junio 2022. [Online]. Available: http://bvs.minsa.gob.pe/local/dgsp/264_DGSP238.pdf
- [6] —. (2017) Estándares Nacionales de Calidad Ambiental de Agua DS N°004-2017-MINAM. Recuperado el 20 de junio 2022. [Online]. Available: https:// www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf

- [7] Autoridad Nacional del Agua, Protocolo de Monitereo de Calidad de los Recursos Hídricos. Autoridad Nacional del Agua - DGCRH. Lima, PE: Gráfica Industrias Alarcón SRL, 2017.
- [8] G. Zhao and G. Liu, "A portable electrochemical system for the on-site detection of heavy metals in farmland soil based on electrochemical sensors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 14, pp. 5645–5655, July 2018.
- [9] T. Arévalo-Ramírez et al., "Low cost potentiostat: Criteria and considerations for its design and construction," in 2016 IEEE ANDESCON, 2016, pp. 1–4.
- [10] A. Misra and S. Verghese, "Techniques and technologies available for quantification of heavy metals found in water and sediment," vol. 3, pp. 45–59, 01 2016.
- [11] B. Bansod *et al.*, "A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, 03 2017.
- [12] D. Skoog et al., Principles of Instrumental Analysis. Boston, MA: Cengage Learning, 2017.
- [13] A. Rowe et al., "Cheapstat: An open-source, "do-it-yourself" potentiostat for analytical and educational applications," PloS one, vol. 6, p. e23783, 09 2011.
- [14] C. Huang et al., "Design of a portable mini potentiostat for electrochemical biosensors," in 2017 IEEE 2nd Advanced Information Technology, Electronic and Automation Control Conference (IAEAC), 2017, pp. 200–203.
- [15] S. Chhorn and A. Teeramongkonrasmee, "A portable usb-controlled potentiostat for paper-based electrochemical applications," 2018 15th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), pp. 321–324, 2018.

- [16] S. Zou et al., "An environmental automatic monitoring system for heavy metals," in 2007 IEEE International Conference on Control and Automation, May 2007, pp. 798–801.
- [17] PalmSens. (2016) Emstat potentiostat. Recuperado el 12 de julio 2022. [Online]. Available: https://www.palmsens.com/shared/content/uploads/2016/11/
 EmStat-series-description.pdf
- [18] ZiveLAB. (2011) Zive PP1e Portable Electrochemical Workstation. Recuperado el 22 de julio 2022. [Online]. Available: http://www.zivelab.com/info.php?id= prodportpp1
- [19] Gamry Instrument. (2019) Interface 1010E. Recuperado el 23 de julio 2022. [Online]. Available: https://www.gamry.com/potentiostats/ interface-1010e-potentiostat/
- [20] Amelchem. (2019) 2553 Potentiostat-Galvanostat High Voltage. Recuperado el 22 de julio 22. [Online]. Available: https://www.amelchem.com/ 2553-potentiostat-galvanostat-high-voltage/
- [21] F. Lama and J. Tarrillo, "Remote acquisition of lead in water using anodic stripping voltammetry method," in 2018 IEEE XXV International Conference on Electronics, Electrical Engineering and Computing (INTERCON), Aug 2018, pp. 1–4.
- [22] A. Ainla *et al.*, "Open-source potentiostat for wireless electrochemical detection with smartphones," *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 10, pp. 6240–6246, 2018.
 [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850
- [23] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 1st ed. Weinheim, DA: Wiley-Vch, 2000.
- [24] D. Harris, *Qantitative Chemical Analysis*, 7th ed. New York: W.H. Freeman and Co., 2010.

- [25] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 3rd ed. New York: Wiley, 2005.
- [26] A. Bard and L. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2001.
- [27] G. Bontempelli and R. Toniolo, "Electrochemical: Linear sweep and cyclic voltammetry," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 643–654, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00069-1
- [28] Analog Devices, Linear Circuit Design Handbook. Oxford, UK: Newnes/Elsevier, 2008.
- [29] B. C. Jurgens *et al.*, "Assessing the lead solubility potential of untreated groundwater of the united states," *Environmental Science & Technology*, vol. 53, no. 6, pp. 3095–3103, 2019, pMID: 30835445. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04475
- [30] I. Sinclair, *Practical Electronics Handbook*, 6th ed. Oxford, UK: Newnes, 2016.
- [31] Ublox. (2017) NEO-6, GPS Modules Datasheet. Recuperado el 24 de julio 2022. [Online]. Available: https://www.u-blox.com/sites/default/files/ products/documents/NEO-6_DataSheet_(GPS.G6-HW-09005).pdf
- [32] F. Lama, "Diseño e implementación de un sistema de adquisición remota de concentración de plomo mediante voltametría por redisolución anódica," 2021.
- [33] VWR. (2020) Speciality pH electrodes. Recuperado el 22 de agosto 2022. [Online]. Available: https://si.vwr.com/store/product/580445/ speciality-ph-electrodes

ANEXOS

Para consultar los documentos emitidos por el laboratorio tercero que validan la recepción y los resultados de las muestras de agua, te invitamos a visitar el siguiente enlace: *Documentos de interés José Pérez*.