Diseño y Construcción de un Potenciostato para la Medición de Potencial Redox en Estudios de Calidad del Agua

Sofía Cristina Suárez Campos¹, Diana Elena Bárcenas Acho², Dr. Gerardo Marx Chávez Campos³ y Dr. Julio César Villalobos Brito⁴

Resumen - El potencial redox es la medida de la capacidad de transferencia de iones en una solución. Este parámetro es utilizado para análisis de calidad de agua ya que permite determinar la estabilidad y la transformación bioquímica de la materia orgánica, así como la distribución, tipo y actividad fisiológica de las bacterias y otros microorganismos. El presente trabajo se centra en el diseño y desarrollo de un potenciostato para la medición de potencial redox con el fin de analizar la calidad del agua a través de los valores de potencial obtenidos. Este sistema se conforma por una celda electroquímica de dos electrodos, un circuito basado en amplificadores operacionales y un BeagleBone Black. Para verificar el correcto funcionamiento del dispositivo, se realizaron pruebas de 20 minutos con agua de la llave y agua bidestilada, comparando los valores obtenidos con resultados de un potenciostato comercial CS350.

Palabras Clave- Potencial Redox, Potenciostato, Calidad del Agua.

Introducción

De acuerdo con Yokogawa (2014), el potencial de óxido-reducción (potencial redox) es una medida, en milivolts, de la capacidad de transferencia de electrones en una solución. Este parámetro también es llamado potencial ORP por sus siglas en inglés "Oxidation-Reduction Potential".

El valor de voltaje resultante del potencial redox representa la diferencia de potencial entre un electrodo de referencia (RE) y uno denominado de trabajo (WE). Dependiendo de la solución que se esté analizando, uno de los electrodos funcionará como un agente reductor y el otro como oxidante (Suslow, 2004 y Steininger *et al.*, 1996). Se pueden encontrar diversos escenarios dependiendo de las condiciones fisicoquímicas. En el caso de un agente reductor, éste provoca que el electrodo de referencia se cargue negativamente, causando un valor altamente negativo de potencial redox. De la misma forma si se tiene un valor de potencial positivo, esto significa que el agente medido es altamente oxidante, por lo que se da una transferencia de iones del electrodo hacia la solución (Yokogawa 2014).

El potencial redox puede ser medido con un potenciostato el cual, de acuerdo con Sánchez (2004), es un dispositivo que se utiliza para modelar el fenómeno químico que ocurre en estas reacciones en impedancias interconectadas en un circuito eléctrico que, por medio de sus componentes, puede controlar y observar los cambios que se presentan en la reacción. El funcionamiento del potenciostato radica en mantener un potencial en el electrodo trabajo con respecto al electrodo de referencia, mientras este potencial se mantiene constante, la corriente se ajusta en el electrodo auxiliar (Bard *et al.*, 2001).

Por otro lado, el parámetro mayormente utilizado para determinar el grado de contaminación en el agua es la DQO, por sus siglas *Demanda Química de Oxígeno*, y representa la cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas por agentes químicos presentes en el agua. Sin embargo, de acuerdo con Li y Bishop (2002), el potencial redox representa mejor la dinámica de los cuerpos acuosos. Esto se debe a que muchas sustancias biológicas (enzimas y vitaminas), así como la mayoría de los procesos metabólicos, tienen una correlación mayor con el potencial redox.

Por lo tanto, los estudios de potencial redox son básicos para la comprensión de los sistemas acuosos, ya que reflejan la concentración de diferentes elementos que, a su vez, directa o indirectamente afectan los procesos químicos naturales en los efluentes. En cuerpos de agua donde existen sedimentos, el potencial redox es el factor más importante para determinar la estabilidad y la transformación bioquímica de la materia orgánica, así como la distribución, tipo y actividad fisiológica de las bacterias y otros microorganismos que se encuentran en los sedimentos (Suslow, 2004, Li y Bishop, 2002).

En el presente trabajo se desarrolló un potenciostato con una celda de tres electrodos y un BeagleBone Black para la medición de potencial redox para análisis de calidad del agua. Para esta medición sólo es necesario medir el voltaje entre el electrodo auxiliar y el de referencia, en consecuencia, el voltaje aplicado al electrodo auxiliar es de 0



¹ Departamento de Metal-Mecánica del Instituto Tecnológico de Morelia (ITM)

² Departamento de Electrónica del ITM

³ Posgrado de Electrónica del ITM

⁴ Posgrado en Metalurgia del ITM

V. Para verificar el correcto funcionamiento del dispositivo, se realizaron pruebas con distintos tipos de agua y los resultados obtenidos se compararon con los de un potenciostato comercial CS350.

MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se introduce el esquema del potenciostato desarrollado, así como sus etapas. También se detalla la etapa de adquisición y almacenamiento de las mediciones del sistema a partir de una tarjeta BeagleBone. Por último, se muestra el montaje experimental del sistema completo y se explican las condiciones en las que se realizaron las pruebas del funcionamiento del prototipo.

Esquema general del sistema

En la Figura 1 se muestra el esquema básico del sistema desarrollado en el presente trabajo. El sistema se basa en una celda electroquímica de tres electrodos donde se lleva a cabo la reacción. Sin embargo, si únicamente se conectan los electrodos de referencia (*Reference Electrode*, RE) y auxiliar (*Auxiliar Electrode*, AUX), el resultado es el valor de potencial redox.

Después, los electrodos se conectan a un potenciostato basado en amplificadores operacionales (Opamps) que cuenta con tres etapas: 1) Etapa de obtención de potencial, 2) Ajuste y 3) Filtrado; véase Figura 1 bloques verdes. La etapa de obtención de potencial, produce el valor del potencial redox. El potencial pasa a una etapa de ajuste (*Zero and Span*), y el resultado se filtra para minimizar frecuencias no deseadas como el ruido eléctrico (60 Hz), utilizando un filtro de segundo orden del tipo *KRC*.

Una vez que la señal medida por los electrodos ha sido adecuada y filtrada, se utiliza una tarjeta BeagleBone Black para la adquisición y registro de los datos. La señal se registra por un Convertidor de Analógico a Digital (ADC, *Analog to Digital Converter*). Las mediciones del ADC son almacenadas en un archivo del tipo CSV para un posterior análisis.

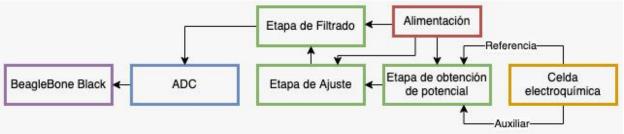


Figura 1: Esquema básico del sistema.

Esquema eléctrico del potenciostato

Etapa de obtención de valor de potencial

El circuito básico del potenciostato se muestra en la Figura 2. El potenciostato está formado por Opamps que determinan el valor de potencial redox.

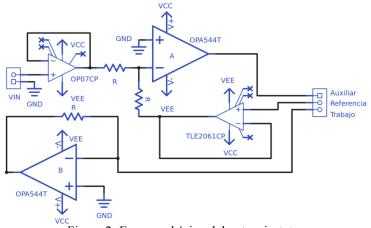


Figura 2: Esquema básico del potenciostato.

El amplificador *TLE2061CP* determina el potencial del electrodo de referencia y la inyecta como un voltaje de pedestal al *OPA544T(A)*; véase la Figura 2. El *OPA544T (A)*, junto con el amplificador *OP07CP* son los encargados



de la inyección de un potencial de entrada a la celda para estudios de voltametría; que en el caso del potencial redox el voltaje de entrada es 0 V.Por lo tanto, la salida del *TLE2061CP* da como resultado la diferencia entre los electrodos de referencia y auxiliar.

La última etapa utiliza el electrodo de trabajo para determinar la corriente iónica en la celda electroquímica. El amplificador *OPA544T* (B), implementa un convertidor de corriente a voltaje para determinar la corriente de la celda.

Etapa de ajuste: Zero & Span

Los ADC de la BeagleBone Black pueden recibir un valor mínimo de 0 V y uno máximo de 1.8 V. Si este rango se sobrepasa, los convertidores quedarán inservibles. Por este motivo se hace una conversión a la escala del valor de potencial obtenido en la etapa anterior. En consecuencia, el rango de valores de potencial redox que el sistema puede medir van desde -1,000 mV a +1,000 mV. Estos valores son escalados de 0 a 1.8 para el ADC del BeagleBone. Este ajuste se hace por medio de un escalamiento y un ajuste de *off-set*, también conocido como ajuste de *zero & span*.

Etapa de filtrado

El circuito del potenciostato funciona prácticamente de forma continua debido a que la variable que mide, el potencial redox, opera en un rango de bajas frecuencias. Para que la señal esté libre de ruido e interferencias no deseadas, se implementa un filtro a la señal de salida. El filtro que se utilizó fue un filtro Notch, véase Figura 3, basado en una celda *KRC* de segundo orden. El filtro está sintonizado para eliminar sólo una banda estrecha de frecuencias cercanas a 60 Hz (Ellis, 2012).

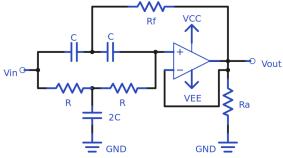


Figura 3: Filtro Notch

Adquisición de datos

La BeagleBone Black fue seleccionada como medio de adquisición y procesamiento de datos para esta aplicación debido a que es ideal para proyectos que integran software de alto nivel con una aplicación electrónica (Molloy, 2019). El ADC del BeagleBone es de 12 bits, esto significa que hay 4,096 representaciones discretas posibles y que su resolución de $439.45 \,\mu\text{V}$.

En la BeagleBone se desarrolló un programa que obtiene el valor de la señal de salida del potenciostato a través del ADC. El valor se guarda en un archivo CSV junto con un identificador de la muestra, la hora y fecha en que fue registrado el valor de voltaje de potencial redox.

Montaje y mediciones

En la Figura 4 se muestra el diagrama completo de conexiones entre la celda electroquímica, el potenciostato y la BeagleBone. En la celda electroquímica (Figura 5) se tienen tres electrodos, los cuales tienen las siguientes características: el electrodo de referencia es de Ag/AgCl y los electrodos de trabajo y auxiliar tienen un recubrimiento de Pt. De estos electrodos únicamente se conectan el de referencia y auxiliar, debido a que las mediciones de potencial redox no requieren la conexión del electrodo de trabajo.



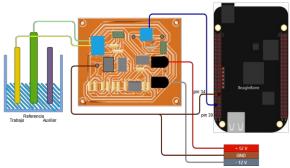


Figura 4: Diagrama de Conexión.



Figura 5: Celda electroquímica.

Se utilizaron dos tipos de agua para las pruebas, agua bidestilada y agua de la llave. Como se observa en la Figura 6, cada una de las pruebas se realizó sumergiendo los electrodos 1.5 cm en 175 ml del agua correspondiente por 20 min, lo que resulta en 1,200 valores recopilados por el programa.

Para procurar la reproducibilidad entre las mediciones, entre cada una de éstas se limpiaron los instrumentos y electrodos con agua bidestilada.

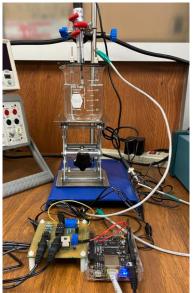


Figura 6: Montaje físico del potenciostato.

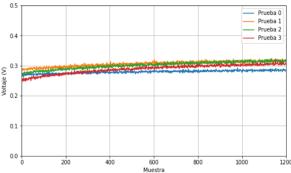
COMENTARIOS FINALES

Resumen de resultados

Lo resultados de esta investigación incluyen la comparación de los valores obtenidos por el dispositivo diseñado contra los valores que se obtienen en el potenciostato comercial *CS350*.

En el potenciostato comercial se realizaron pruebas en agua de la llave y agua destilada. Los valores de agua destilada se compararon con los valores de agua bidestilada debido a la similitud que estas tienen en su tratamiento. Los valores de potencial redox obtenidos por el *CS350* se exportaron a un archivo TXT. Posteriormente, se hizo un ajuste a las mediciones del *CS350*, ya que se realizaron con un electrodo de referencia de calomel.

Los archivos CSV creados por el BeagleBone fueron exportados y posteriormente se analizaron en un algoritmo utilizando el lenguaje de programación Python. En las Figuras 7 y 8 se muestran las gráficas de los valores de potencial del agua de la llave y agua bidestilada, respectivamente. En estas se puede observar que los valores finales tienen una alta similitud en cada iteración.



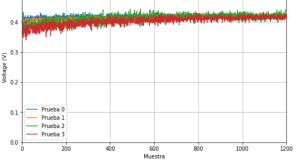


Figura 7: Gráfica de potencial redox: Agua bidestilada.

Figura 8: Gráfica de potencial redox: Agua bidestilada.

En la Figura 8 se observa ruido en las pruebas 2 y 3. Este ruido puede asociarse a que el prototipo no se encuentra en las condiciones de aislamiento electromagnético ideales para su funcionamiento; debido a que el prototipo aún se encuentra en desarrollo.

En el algoritmo de Python se tomaron los últimos 100 valores de cada uno de los CSV obtenidos con el potenciostato. De estos 100 valores se obtuvo la media y la desviación estándar. Lo mismo se hizo con los valores del potenciostato comercial *CS350*, las medias y la diferencia se pueden observar en el Cuadro 1.

Posteriormente los valores de medias y desviación estándar se promediaron dando los siguientes resultados:

- El valor de las medias de agua de la llave para el prototipo fue de 0.305648 V con una desviación estándar promedio de 0.002849 V y para el agua bidestilada la media fue de 0.419466 V con una desviación estándar de 0.004939 V.
- Del potenciostato *CS350* se obtuvo una media de 0.352127 V para el agua de la llave y de 0.438633 V para el agua destilada.
- Al comparar el promedio de las medias de valor de potencial obtenidas se observó una diferencia de 0.046479 V para el agua de la llave y una diferencia de 0.019167 V entre el agua bidestilada y destilada.
- Se compararon las medias de los últimos 100 datos del valor de potencial de cada experimento entre el prototipo y el potenciostato comercial. Entre ellas se observa una diferencia mínima de 0.002768 V y una máxima de 0.085802 V en el agua de la llave; y una diferencia mínima de 0.010145 V y una máxima de 0.056868 V entre el agua bidestilada y destilada.

Con base a esta comparativa se observa que los valores de potencial redox tienden a un valor muy similar tanto en el prototipo como en el potenciostato CS350, con una diferencia máxima menor al 9%.

Solución	Potenciostato	CS350	Diferencia
Agua de la llave - 0	0.284899 V	0.370701 V	0.085802 V
Agua de la llave - 1	0.316613 V	0.368290 V	0.051677 V
Agua de la llave - 2	0.315317 V	0.312549 V	0.002768 V
Agua de la llave - 3	0.305764 V	0.356970 V	0.051206 V
Agua bidestilada - destilada* - 0	0.421638 V	0.431783 V	0.010145 V
Agua bidestilada - destilada* - 1	0.420818 V	0.435350 V	0.014532 V
Agua bidestilada - destilada* - 2	0.420077 V	0.441825 V	0.021748 V
Agua bidestilada - destilada* - 3	0.415333 V	0.445576 V	0.030243 V

Cuadro 1: Comparación de pruebas entre el potenciostato desarrollado y el potenciostato comercial *CS350*. *En el potenciostato se utilizó agua bidestilada y en el *CS350* destilada.

Conclusión y trabajo futuro

Se diseñó y construyó un prototipo de un potenciostato para medición de potencial redox con un rango de -1000 mV a 1000 mV y con una resolución de 439.45 μ V. Las mediciones de potencial se realizan cada segundo y la cantidad de mediciones que se hacen es modificable; se ha probado el equipo para realizar experimentos de 20,000 mediciones.



A partir de los resultados mostrados se puede concluir que se logra obtener un valor de potencial óxido - reducción exacto de acuerdo con los valores obtenidos con un potenciostato comercial respondiendo adecuadamente a los requerimientos planteados en el diseño.

La diferencia mínima encontrada entre los valores fue del 0.2% y la máxima fue del 8.5%. Estas diferencias pueden atribuirse a que las muestras de los experimentos para el prototipo y el equipo comercial no fueron obtenidas de las mismas fuentes; nótese que la diferencia fue menor para el agua destilada y bidestilada.

Por otro lado, la metodología empleada permite obtener resultados con alta similitud entre cada iteración, lo que hace los resultados de este trabajo reproducibles.

Este prototipo se puede utilizar para hacer estudios de calidad del agua de cuerpos acuosos utilizando el valor de potencial redox como parámetro para evaluar las condiciones en las que se encuentra el agua.

Como trabajo futuro, se aislará el circuito y la celda electroquímica para eliminar el ruido que se pueda presentar. También se realizarán pruebas con diferentes soluciones para continuar probando su funcionamiento y comparar con el equipo comercial usando el mismo electrodo de referencia y muestras con mayor similitud. Por último, se planea incorporar este dispositivo a una plataforma del Internet de las Cosas, de forma que se pueda acceder y visualizar los datos obtenidos por el dispositivo desde una página web.

REFERENCIAS

Bard, A. J., Faulkner, L. R., et al. (2001). Fundamentals and applications. Electrochemical Methods, 2(482):580-632.

Ellis, G. (2012). Chapter 9 - filters in control systems. In Ellis, G., editor, Control System Design Guide (Fourth Edition), pages 167–169. Butterworth-Heinemann, Boston, fourth edition edition.

Li, B. and Bishop, P. (2002). Oxidation-reduction potential (orp) regulation of nutrient removal in activated sludge wastewater treatment plants. Water Science and Technology, 46(1-2):35–39.

Molloy, D. (2019). Exploring BeagleBone: tools and techniques for building with embedded Linux. John Wiley & Sons.

Steininger, J. M., Pareja, C., and Tech, E. (1996). Orp sensor response in chlorinated water. In NSPI Water Chemistry Symposium.

Suslow, T. V. (2004). Oxidation-reduction potential (orp) for water disinfection monitoring, control, and documentation.

Sánchez, J. L. C. (2004). Realización de un potenciostato. Tesis de ingeniería industrial, Universidad Rovira.

Yokogawa (2014). Back to the phture: ph and orp learning handbook. White paper, Yokogawa Electric Corporation