



**Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica**

**DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL
POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS**

Jaime Israel Paz López

Asesorado por la ingeniera Ingrid Jessenia Batres España

Guatemala, mayo de 2009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL
POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

**PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR**

**JAIME ISRAEL PAZ LÓPEZ
ASESORADO POR LA INGENIERA INGRID JESSENIA BATRES ESPAÑA**

**AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO ELECTRÓNICO**

GUATEMALA, MAYO DEL 2,009

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Inga. Alba Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Angel Dávila
VOCAL IV	Br. José Milton De León Bran
VOCAL V	Br. Isaac Sultán Mejía
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Carlos Eduardo Guzmán Salazar
EXAMINADOR	Ing. José Antonio De León Escobar
EXAMINADOR	Ing. Julio Rolando Barrios Archila
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL
POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS,**

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, con fecha 23 de enero de 2009.

Jaime Israel Paz López



Guatemala 24 de marzo del 2009

Ingeniero
Julio César Solares Peñate
Coordinador del Área de Electrónica
Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica
Facultad de Ingeniería, USAC.


Estimado Ingeniero Solares.

Me permito dar aprobación al trabajo de graduación titulado: **“DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS”**, del señor Jaime Israel Paz López, por considerar que cumple con los requisitos establecidos.

Por tanto, el autor de este trabajo de graduación y, yo, como su asesora, nos hacemos responsables por el contenido y conclusiones del mismo.

Sin otro particular, me es grato saludarle.

Atentamente,



Inga. Ingrid Jessenia Batres España
Colegiada 8,139
Asesora



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Guatemala, 14 de abril de 2009

Señor Director
Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica
Facultad de Ingeniería, USAC.

Señor Director:

Por este medio me permito dar aprobación al Trabajo de Graduación titulado: "DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRONICO PARA LA MEDICION DEL POTENCIAL DE HIDROGENO EN SOLUCIONES QUIMICAS", desarrollado por el estudiante Jaime Israel Paz López, ya que considero que cumple con los requisitos establecidos.

Sin otro particular, aprovecho la oportunidad para saludarlo.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS


Ing. Julio César Solares Peñate
Coordinador de Electrónica





REF. EIME 17.2009.

El Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, después de conocer el dictamen del Asesor, con el Visto Bueno del Coordinador de Área, al trabajo de Graduación del estudiante; Jaime Israel Paz López titulado: DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS, procede a la autorización del mismo.

Ing. Mario Renato Escobedo Martínez

DIRECTOR



GUATEMALA, 17 DE ABRIL 2009.

Universidad de San Carlos
de Guatemala



Facultad de Ingeniería
Decanato

Ref. DTG. 125.2009

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, al trabajo de graduación titulado: **DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE HIDRÓGENO EN SOLUCIONES QUÍMICAS**, presentado por el estudiante universitario **Jaime Israel Paz López**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.


Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
DECANO

Guatemala, mayo de 2009



/cc

ACTO QUE DEDICO A:

DIOS:

Por ser mi Padre celestial, y quien me siempre me concedió sabiduría y fuerzas para cumplir con esta anhelada meta. Gloria y honra sea para Él hoy y siempre.

MIS PADRES:

Victor Jaime Paz Quintana y Miriam Leticia López de Paz, por su gran amor, apoyo incondicional y por siempre estar conmigo hasta en los momentos más difíciles.

MIS HERMANOS:

José Victor Paz y Álvaro Paz, por brindarme siempre su comprensión, cariño y apoyo en todo momento.

MIS FAMILIARES:

Mis tíos, en especial a Verónica de Morales, por su apoyo y cariño hacia mí; a mi abuelo, Celedonio López, por sus consejos; a mis primos, en especial a Karen Morales, por su gran cariño y preocupación hacia mí.

MIS AMIGOS:

Por su gran apoyo y amistad, en especial a: Héctor Galeros, Cesar Ramírez, Cristian Orellana, Fredy Álvarez, Bárbara Martínez, Maribel Jacinto, Mishel Villatoro, Evelyn Gualim, Patricia Estrada, y Liliana Nolasco.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
GLOSARIO.....	XIII
RESUMEN.....	XV
OBJETIVOS.....	XVII
INTRODUCCIÓN.....	XIX
1. ÁCIDOS Y BASES.....	01
1.1. Introducción.....	01
1.2. Compuestos químicos.....	01
1.2.1. Generalidades.....	02
1.2.2. Electrolitos y no electrolitos.....	02
1.3. Concentraciones de disoluciones.....	03
1.3.1. Generalidades.....	03
1.3.2. Modos de expresión.....	04
1.3.3. El mol.....	04
1.4. Equilibrio químico.....	05
1.4.1. Definición.....	05
1.4.2. Constante de equilibrio.....	06
1.5. Ácidos y bases.....	07
1.5.1. Teorías de los ácidos y las bases.....	07
1.5.2. Titulación de ácidos y bases.....	09

1.5.3.	Ionización de un ácido o una base.....	10
1.5.4.	Ionización del agua.....	10
1.6.	El potencial de hidrógeno (pH).....	13
1.6.1.	Generalidades.....	13
1.6.2.	Soluciones tampón.....	17
1.6.3.	Instrumentos de medición.....	17
1.7.	Conductividad de disoluciones.....	19
2.	POTENCIOMETRÍA.....	23
2.1.	Introducción.....	23
2.2.	Celdas electroquímicas para medir el pH.....	23
2.2.1.	Generalidades.....	23
2.2.2.	Potencial de celda.....	24
2.2.3.	Electrodos de referencia.....	24
2.2.3.1.	Electrodo de calomel.....	25
2.2.3.2.	Electrodo estándar de hidrógeno (SHE).....	26
2.2.3.3.	Electrodo de plata/cloruro de plata.....	26
2.2.4.	Electrodos indicadores.....	27
2.2.4.1.	Electrodo de membrana de vidrio.....	27
2.2.4.2.	Electrodo de vidrio combinado.....	28
2.2.4.2.1.	Funcionamiento.....	29
2.2.4.2.2.	Potenciales de membrana.....	31
2.2.4.2.3.	Potencial de celda.....	32
2.2.4.2.4.	Definición operacional de pH.....	36
2.3.	Transistores de efecto de campo sensibles a iones.....	37
2.3.1.	Introducción.....	37
2.3.2.	Transistores MOSFET.....	38
2.3.3.	Transistores ISFET.....	39

2.4.	Medición de conductividad.....	42
2.4.1.	Generalidades.....	42
2.4.2.	Factores que influyen sobre la conductividad.....	44
2.4.3.	Cálculo de conductividad.....	46
3.	MICROCONTROLADORES.....	47
3.1.	Generalidades.....	47
3.2.	Tipos de microcontroladores.....	48
3.3.	Arquitectura.....	49
3.4.	El procesador o CPU.....	50
3.5.	Memoria.....	50
3.5.1.	Memoria RAM.....	50
3.5.2.	Memoria ROM.....	51
3.5.2.1.	EPROM.....	51
3.5.2.2.	EEPROM.....	51
3.5.2.3.	FLASH.....	52
3.6.	Puertos de entrada y salida.....	52
3.7.	Reloj principal.....	52
3.8.	Herramientas de programación.....	53
3.8.1.	Generalidades.....	53
3.8.2.	El compilador <i>MikroBasic</i>	54
4.	DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL PH EN SOLUCIONES QUÍMICAS.....	57
4.1.	Diagrama de bloques.....	57
4.2.	Transductores.....	58
4.2.1.	Definición.....	58
4.2.2.	Características.....	59

4.3.	Amplificadores operacionales.....	61
4.3.1.	Generalidades.....	62
4.3.2.	Configuraciones básicas.....	64
4.3.3.	Amplificadores de instrumentación.....	67
4.4.	Microcontrolador PIC16F877A.....	68
4.4.1.	Características.....	68
4.4.2.	Configuración del oscilador.....	69
4.4.3.	Puertos de entrada y salida.....	70
4.4.3.1.	Descripción.....	70
4.4.3.2.	Configuración.....	71
4.4.4.	Convertidor analógico – digital (ADC).....	72
4.4.4.1.	Generalidades.....	72
4.4.4.2.	El módulo ADC del PIC16F877A.....	73
4.4.4.2.1.	Generalidades.....	73
4.4.4.2.2.	Los registros del ADC.....	74
4.4.4.2.3.	Características eléctricas.....	77
4.4.4.2.4.	Programación.....	78
4.4.5.	El bus serial I ² C.....	79
4.5.	Dispositivo de almacenamiento de datos.....	81
4.5.1.	Generalidades.....	81
4.5.2.	Memoria EEPROM 24AA512.....	82
4.5.2.1.	Funcionamiento.....	82
4.5.2.2.	Programación.....	88
4.5.2.3.	Interfase al PIC16F877A.....	91
4.6.	Pantalla de cristal líquido (LCD).....	92
4.6.1.	Funcionamiento.....	92
4.6.2.	Programación.....	95
4.6.3.	Interfase al microcontrolador.....	97

4.7.	Etapas de adquisición de señales.....	98
4.7.1.	Temperatura.....	98
4.7.1.1.	Generalidades.....	98
4.7.1.2.	Sensor LM35.....	99
4.7.1.2.1.	Funcionamiento y conexión.....	99
4.7.1.2.2.	Cálculo de temperatura.....	101
4.7.1.2.3.	Diagrama de flujo.....	104
4.7.2.	Medición del pH.....	105
4.7.2.1.	Electrodo de vidrio combinado.....	105
4.7.2.1.1.	Circuito de adquisición.....	105
4.7.2.1.2.	Cálculo de pH.....	109
4.7.2.1.3.	Calibración.....	109
4.7.2.1.4.	Diagrama de flujo.....	114
4.7.2.2.	Transistor ISFET.....	116
4.7.2.2.1.	Generalidades.....	116
4.7.2.2.2.	Operación del transistor ISFET.....	120
4.7.2.2.3.	Sensor MSFET 3310 y 3320.....	121
4.7.2.2.4.	Circuito de adquisición.....	123
4.7.2.2.5.	Cálculo de pH.....	125
4.7.2.2.6.	Calibración.....	126
4.7.2.2.7.	Diagrama de flujo.....	126
4.7.3.	Medición de conductividad.....	128
4.7.3.1.	Generador de funciones XR - 2206.....	128
4.7.3.2.	Circuito de adquisición.....	130
4.7.3.3.	Determinación de la resistencia.....	132
4.7.3.4.	Calibración.....	133
4.7.3.5.	Determinación de la conductividad.....	136
4.7.3.6.	Diagrama de flujo.....	136

4.8.	Fuente de alimentación.....	137
4.9.	Teclado.....	138
4.10	Funcionamiento del dispositivo.....	139
5.	ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL DISPOSITIVO	
	PROPUESTO.....	143
5.1.	Factibilidad técnica y operacional.....	143
5.1.1.	Dispositivos disponibles para medición del pH.....	141
5.1.2.	Dispositivos disponibles para medición de conductividad.....	144
5.1.3.	Dispositivo medidor propuesto.....	145
5.1.3.1.	Medición de pH.....	145
5.1.3.2.	Medición de conductividad.....	149
5.2.	Factibilidad económica.....	149
5.2.1.	Dispositivos disponibles en el mercado.....	150
5.2.2.	Dispositivo propuesto.....	150
5.3.	Mediciones llevadas a cabo dentro del campus central USAC.....	152
5.3.1.	Laboratorio de química (Facultad de Ingeniería).....	152
5.3.2.	Laboratorio de Investigación de Productos Naturales (Facultad de Farmacia).....	153
5.4.	Encuestas realizadas.....	155
5.5.	Mejoras al dispositivo propuesto.....	156
	CONCLUSIONES.....	159
	RECOMENDACIONES.....	161
	REFERENCIAS.....	163
	BIBLIOGRAFÍA.....	165

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

01.	Conducción de corriente eléctrica en un electrolito.....	02
02.	El pH de neutralidad del agua vs. temperatura($^{\circ}\text{C}$).....	17
03.	Potenciómetro de laboratorio para la medición del pH.....	19
04.	Electrodo de referencia de calomel típico.....	25
05.	Celda de medición básica de una solución de pH desconocida.....	27
06.	Electrodo de vidrio combinado	29
07.	Convenio de signos para el potencial de celda.....	36
08.	Transistor efecto de campo, metal óxido semiconductor (MOSFET)...	38
09.	Transistor ISFET para la medida del pH.....	39
10.	Puente de Kohlrausch para la medición de resistencia.....	42
11.	Celda medidora de conductividad de disoluciones.....	43
12.	Variación de la conductividad respecto a la temperatura.....	45
13.	Sistema de un microcontrolador.....	48
14.	Diagrama de bloques general del dispositivo propuesto.....	57
15.	Diagrama de bloques de un amplificador operacional.....	61
16.	Símbolo de un amplificador operacional.....	62
17.	Amplificador operacional ideal.....	63
18.	Amplificador operacional inversor.....	64
19.	Amplificador operacional no-inversor.....	66
20.	Amplificador operacional seguidor de voltaje.....	66

21. Estructura de un amplificador de instrumentación.....	67
22. Empaquetado de 40 pines PDIP del PIC16F877A de Microchip.....	69
23. Esquema de un oscilador de cristal TTL.....	70
24. Utilización del bit ADFM del registro ADCON1.....	77
25. Sistema maestro-esclavo del bus I ² C.	79
26. Señalización e interfase del bus I ² C.....	80
27. Memoria EEPROM 24AA512, encapsulado y diagrama interno.....	83
28. Señal de reconocimiento “Acknowledge” de la memoria 24AA512.....	85
29. Secuencia de transferencia de datos del bus serial I ² C.....	86
30. Formato del byte de control de la memoria 24AA512.....	87
31. Formato del ciclo de escritura de la memoria 24AA512.....	87
32. Formato del ciclo de lectura de la memoria 24AA512.....	88
33. Diagrama de conexión entre la EEPROM 24AA512 y el PIC16F877A.....	92
34. Diagrama de pantalla del LCD PVC – 160204A.....	94
35. Interfase de un LCD al microcontrolador.....	97
36. Sensor de temperatura LM35.	99
37. Diagrama de conexión del LM35 al PIC16F877A.....	100
38. Diagrama de flujo para el sensor de temperatura.....	105
39. Circuito de adquisición de señal para el electrodo de vidrio.....	107
40. Control de intersección del potencial de celda para un electrodo de vidrio.....	110
41. Control de pendiente para un electrodo de vidrio.....	111
42. Ejemplo del proceso de calibración para un electrodo de pH.....	112
43. Diagrama de flujo para el cálculo de pH utilizando un electrodo de vidrio combinado.....	115
44. MOSFET incremental en polarización con corriente directa.....	116
45. Curvas características del MOSFET incremental canal n.....	117

46.	Símbolo electrónico general de un ISFET.....	120
47.	Encapsulado de un transistor ISFET.....	122
48.	Respuesta de un transistor MSFET frente a los cambios de pH.....	123
49.	Especificaciones eléctricas para un transistor MSFET 3310 y 3320.....	123
50.	Circuito de adquisición utilizando el sensor ISFET.....	124
51.	Interfase del sensor ISFET al microcontrolador.....	125
52.	Diagrama de flujo para el cálculo de pH utilizando el sensor ISFET....	127
53.	Generador de onda sinusoidal con el chip XR-2206.....	128
54.	Amplificador de voltaje para la señal obtenida del XR-2206.....	129
55.	Circuito de adquisición para la medición de conductividad.....	130
56.	Diagrama de flujo de la medición de conductividad.....	137
57.	Reguladores de voltaje para el diseño propuesto.....	138
58.	Teclado para el diseño propuesto.....	139
59.	Circuito para la activación de teclas del diseño propuesto.....	139
60.	Despliegue de datos para la medición del pH.....	140
61.	Despliegue de datos para la medición de la conductividad.....	141
62.	Dispositivo de medición pH WTW 330/340.....	144
63.	Conductímetro marca "LIDA" Modelo DDS -12DW.	145
64.	Buffers de pH utilizados para las mediciones realizadas.....	154

TABLAS

I.	Valores de pH de algunos fluidos comunes.....	14
II.	Valores de $pK_{w/2}$ del agua a varias temperaturas.....	17
III.	Conductancia electrónica de algunas sustancias típicas.....	21

IV.	Valores recomendados para las constantes de celda.....	22
V.	Tipos de electrodos de referencia calomelanos.....	25
VI.	Coeficientes de temperatura de algunas soluciones típicas.....	46
VII.	Bits de selección de reloj para el ADC del PIC16F877A	75
VIII.	Selección de reloj para el ADC del PIC16F877A.....	76
IX.	Configuración de los bits 0 al 3 del registro ADCON1.....	76
X.	Características eléctricas para el ADC del PIC16F877A.....	77
XI.	Librerías para utilización del modulo I ² C en MikroBasic.....	88
XII.	Librerías disponibles en MikroBasic para el manejo del LCD.....	95
XIII.	Lista de comandos disponibles en MikroBasic para el LCD.....	96
XIV.	Voltajes de salida obtenidos de la simulación del circuito de adquisición para la medición de pH.....	108
XV.	Errores en la medición de pH en base a los cambios de temperatura.....	114
XVI.	Voltajes de salida para el circuito de adquisición de conductividad.....	132
XVII.	Coeficientes de temperatura para la solución estándar KCl.....	134
XVIII.	Conductividades de la solución estándar KCl (JIS KO102).....	135
XIX.	Algunos dispositivos disponibles para la medición de pH y conductividad.....	150
XX.	Lista de componentes electrónicos del diseño propuesto.....	151
XXI.	Mediciones obtenidas en el Laboratorio de Ingeniería Química USAC.....	152
XXII.	Mediciones obtenidas en el Laboratorio de Investigación de Productos Naturales, Facultad de Farmacia USAC.	154

LISTA DE SÍMBOLOS

aq	Disolución acuosa
l	Líquido
M	Moles
Ω	Ohmios
C	Coulombios
F	Faradios
KHz	Kilo Hertz
MHz	Mega Hertz
μA	Micro Amperios
σ	Conductividad
ρ	Resistividad
Θ	Constante de celda

GLOSARIO

Potencial de hidrógeno	El potencial de hidrógeno (pH) es un indicador de la acidez y la basicidad de una disolución química. Está determinado por el número de iones libres de hidrógeno en una sustancia.
Conductividad eléctrica	La conductividad eléctrica de una disolución puede definirse como la aptitud de ésta para transmitir la corriente eléctrica, y además, dependerá del voltaje aplicado y del tipo, número, carga, y la movilidad de los iones presentes, y también de la viscosidad del medio en el que éstos se mueven.
Potenciometría	La potenciometría es una técnica electro - analítica con la que se puede determinar la concentración y otras propiedades de una especie electroactiva, en la cual se sumergen electrodos sensores los cuales detectan una variable física.
Conductimetría	La conductimetría es una técnica instrumental que tiene como objetivo determinar la conductividad de las disoluciones de las sustancias llamadas electrolitos, las cuales se caracterizan por ser conductoras de la electricidad y por presentarse en las mismas el fenómeno de ionización.

**Amplificador
operacional**

Un amplificador operacional (habitualmente llamado OP AMP) es un circuito electrónico que tiene dos entradas y una salida. La salida es la diferencia de las dos entradas multiplicada por un factor llamado ganancia.

EEPROM

Dispositivo electrónico de almacenamiento de datos, programable y borrado eléctricamente.

Microcontrolador

Circuito integrado conformado por una unidad de proceso central, puertos de entrada y salida los cuales poseen ciertas características analógicas y digitales, módulos periféricos y dispositivos de memoria integrados.

RESUMEN

En Guatemala existen muchas empresas dedicadas al estudio de la calidad del agua de los ríos, lagos, y otros sitios alrededor del país. La contaminación del agua es uno de los grandes problemas de hoy en día que afectan seriamente la salud de la población. Como bien es sabido, la contaminación del agua es provocada, debido a las situaciones externas del medio ambiente e incluso por los actos voluntarios e involuntarios llevados a cabo por el hombre.

Actualmente, existen empresas en nuestro país como el Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología (INSIVUMEH), que a través de sus Laboratorios de Hidroquímica han realizado diversos estudios de algunos ríos y lagos de nuestra ciudad que se ven afectados por la contaminación del agua.

Hoy en día existen equipos electrónicos de medición, los cuales son utilizados por diversas industrias químicas y farmacéuticas para medir la calidad de agua, a través de la determinación de la acidez o basicidad de la misma, por medio de un indicador llamado “potencial de hidrógeno” o *pH*. A estos equipos de medición se les conoce comúnmente como “potenciómetros o pH metros”.

El sistema de un potenciómetro se basa en la utilización de un conjunto de electrodos, los cuales son sumergidos en las soluciones químicas detectando los iones presentes en la misma para luego proporcionar una señal de voltaje al equipo de medición e indicar un valor de pH el cual representará qué tan ácida

o básica es la solución química que se esté analizando.

Otro de los parámetros de medición de gran importancia y muy comúnmente estudiado por las industrias y laboratorios es la “conductividad electrónica”, el cual indica que tanta corriente eléctrica es capaz de conducir una solución química. Es a través de éste parámetro que también se podrá determinar la pureza y el nivel contaminación del agua.

Para la medición de la conductividad, hoy en día se utilizan dispositivos electrónicos llamados “conductímetros” que constan de un electrodo, el cual es sumergido en la solución química, con el fin de proporcionar una señal al dispositivo electrónico de medición, el cual pueda indicar la resistencia y conductividad de la solución.

La medición y estudio del pH y conductividad también ha sido de suma importancia en las carreras universitarias de ciencias químicas en muchos países. En los laboratorios ubicados en las facultades de Ingeniería, Medicina, Farmacia y Agronomía de la Universidad de San Carlos de Guatemala se cuentan con potenciómetros, los cuales son utilizados en diversos experimentos relacionados a la medición del pH en soluciones acuosas.

OBJETIVOS

- **General**

Proponer un diseño de un equipo electrónico para la medición del potencial de hidrógeno (pH) en soluciones químicas. La medición de conductividad electrónica también se incluirá en el diseño como una mejora al mismo.

- **Específicos:**

1. Realizar un estudio sobre el potencial de hidrógeno (pH) y conductividad electrónica en soluciones químicas, así también como los métodos actuales que existen hoy en día para la medición de ambas variables.
2. Definir y establecer los parámetros y factores necesarios para el cálculo del pH y conductividad.
3. Diseñar y proponer un sistema de medición electrónico basado en microcontroladores para el cálculo del pH y conductividad.
4. Elaborar un estudio de los dispositivos electrónicos disponibles en el mercado y comprobar su funcionamiento.
5. Realizar un análisis de factibilidad técnico y económico del dispositivo propuesto respecto a los equipos disponibles.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de campo tiene como objetivo, el diseño de un equipo electrónico para la medición del pH en soluciones químicas, así también como la medición de la conductividad de las mismas. Los dispositivos electrónicos de medición actuales pueden encontrarse como potenciómetros o conductímetros por separado. Sin embargo, hoy en día existen algunos medidores electrónicos que son capaces de proporcionar al usuario la medición del pH y conductividad en el mismo dispositivo. Es debido a esta razón que se hace necesario que nuestro diseño incluya la posible medición de ambos parámetros y de alguna forma hacerlo más efectivo.

En el primer capítulo, se estudian brevemente los conceptos y propiedades de los compuestos químicos para luego introducir la teoría básica de los ácidos y bases necesaria para el estudio y cálculo del potencial de hidrógeno. En éste capítulo también se introduce la teoría y cálculo de la conductividad electrónica que poseen algunos compuestos.

En el segundo capítulo, se estudian los principios de potenciometría y conductimetría, estableciendo los parámetros necesarios para el cálculo de pH y conductividad. Este capítulo también abarca el estudio de los sensores químicos de iones, los cuales son los electrodos de vidrio y los transistores sensibles a iones (ISFET).

En el capítulo tres, se introduce la teoría básica de los microcontroladores, sus familias, características, así también como su funcionamiento y operación.

Se estudian las herramientas disponibles para llevar a cabo la programación de los mismos, tomando como referencia el programa “MikroBasic” debido a su fácil utilización y su amplia variedad de módulos con los microcontroladores.

En el capítulo cuatro se estudian los componentes electrónicos necesarios para llevar a cabo el diseño propuesto entre los cuales son: microcontrolador PIC16F8877A, sensor de temperatura, amplificadores operacionales, dispositivos de almacenamiento de datos, y pantallas de cristal líquido para el despliegue de datos. Se propondrán dos circuitos de adquisición para la medición del pH en soluciones químicas: utilizando electrodos de vidrio, y transistores efecto de campo sensibles a iones (ISFET); además, se propone un circuito de adquisición para la medición de la conductividad.

En el último capítulo se describe un análisis de factibilidad del dispositivo propuesto tanto técnico como económico, frente a los dispositivos medidores disponibles en el mercado. Asimismo, se incluye una encuesta realizada a una muestra de estudiantes de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, con el fin de incluir una serie de mejoras al dispositivo para futuros diseños.

Finalmente, es importante mencionar que se tuvo la oportunidad de visitar algunos laboratorios alrededor del campus central USAC, en los cuales se realizaron ciertas mediciones empleando los equipos medidores disponibles en dichos laboratorios, con el fin de estudiar el funcionamiento de los mismos. En el último capítulo, se incluye una serie de datos obtenidos a partir de dichas mediciones.

1. ÁCIDOS Y BASES

1.1. Introducción

Los ácidos y bases fueron definidos hace siglos por los químicos de acuerdo con las propiedades de las soluciones químicas en agua. Un ácido es una sustancia cuya solución acuosa posee un sabor agrio, reacciona con los metales activos con desprendimiento de hidrógeno y neutraliza las bases. De manera análoga se define una base como una sustancia cuya solución acuosa posee un sabor amargo, tiene aspecto jabonoso y neutraliza los ácidos.

Entre los ácidos más corrientes se encuentran: clorhídrico, HCl; nítrico, HNO₃; sulfúrico, H₂SO₄; acético, HC₂H₃O₂. Entre las bases más corrientes se encuentran: hidróxido sódico, NaOH; hidróxido potásico, KOH; hidróxido de calcio Ca(OH)₂; hidróxido amónico, NH₄OH. Los tres primeros componentes de cada uno de ellos se encuentran alta o completamente ionizados en soluciones acuosas, por lo que se les denominan **ácidos fuertes** o **bases fuertes**, respectivamente. Tanto el ácido acético como el hidróxido amónico se ionizan poco en las soluciones acuosas, por lo que se les **denomina ácido débil** y **base débil**, respectivamente.

El estudio de los ácidos y las bases es de suma importancia para entender la teoría del potencial de hidrógeno (pH), por lo que en las próximas secciones se introducirán los conceptos necesarios para llevar a cabo nuestro estudio.

1.2. Compuestos químicos

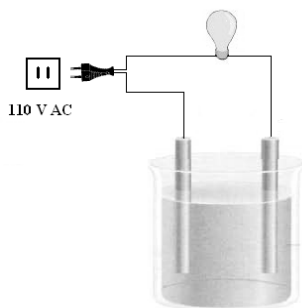
1.2.1. Generalidades

Desde hace muchos años las sustancias fueron clasificadas en dos tipos principales de materia: los elementos y los compuestos. **Los elementos** son aquellas sustancias que no pueden descomponerse en dos o más sustancias diferentes. Las sustancias obtenidas mediante la descomposición de una sustancia **compuesta** no tienen por qué tener las propiedades del compuesto. Para un compuesto, si las partículas individuales son moléculas, se le denomina **compuesto covalente**; y si las partículas individuales son iones positivos o negativos, se le denomina compuesto **electrovalente**.

1.2.2. Electrolitos y no electrolitos

Una importante clasificación de los compuestos en nuestro estudio, se basa en que si el compuesto fundido o una disolución es capaz, o no, de conducir una corriente eléctrica. Cuando el compuesto fundido o su disolución acuosa sea conductor de una corriente eléctrica, el compuesto será un **electrolito**; en caso contrario, será un **no electrolito**. Para comprobar si un compuesto es o no conductor de corriente eléctrica, es construyendo el aparato que se muestra en la siguiente figura:

Figura 1. Conducción de corriente eléctrica en un electrolito.



En la figura, se tiene una disolución en donde se sumergen dos barras de grafito llamadas electrodos, los cuales se conectan a una fuente de corriente alterna mediante un cable conductor. Al sumergir ambos extremos del hilo cortado en agua pura, la bombilla no se encenderá. Pero si se sumerge en una disolución acuosa de sal comun (cloruro sódico), ácido clorhídrico o hidróxido sódico, la corriente eléctrica conducirá a través de la disolución y la bombilla se encenderá. A todo el conjunto de la figura 1 se le conoce como una celda **electrolítica**.

La creación de una corriente eléctrica para una disolución dependerá del solvente a utilizar y principalmente del hecho que los iones son el producto de una reacción química que tiene lugar entre las moléculas del soluto y del solvente. En este tipo de reacciones se dice que el compuesto covalente se ioniza, denominándose **ionización**.

Es importante mencionar que todos los compuestos electrovalentes que pueden disolverse en agua dan lugar a una disolución electrolítica, mientras que solo algunos compuestos covalentes solubles en agua conducen corriente eléctrica.

Cuando una ecuación química representa una reacción entre electrolitos, se supone siempre que la reacción se lleva a cabo en disolución acuosa a menos que se indique lo contrario. En general, los electrolitos pueden clasificarse de dos tipos: **ácidos y bases**.

1.3. Concentraciones de disoluciones

1.3.1. Generalidades

Se le llama **concentración** a la magnitud físico-química que nos permite conocer la proporción entre un soluto y un disolvente en una disolución. Una **disolución** es una mezcla homogénea de moléculas, átomos o iones de dos o más sustancias diferentes. Se le llama **soluto** a la sustancia minoritaria en una disolución, o en general, a la sustancia de interés la cual es disuelta en un **disolvente**.

1.3.2. Modos de expresión

La concentración de una disolución se refiere al peso o volumen del soluto presente en una cantidad especificada. Los métodos comunes de expresión son:

- **Tanto por ciento de peso.** Cuando se expresa en tanto por ciento en peso, el porcentaje dado se refiere al soluto; por ejemplo, una disolución acuosa de NaCl al 5% contiene un 5% en peso de cloruro sódico, siendo agua el 95% restante.
- **Tanto por ciento en volumen.** La concentración de una solución de dos líquidos se expresa frecuentemente en tanto por ciento en volumen, puesto que los volúmenes de los líquidos se miden con facilidad. Por ejemplo, un vino que tiene un 12% de alcohol posee 12 ml de alcohol por cada 100 ml de vino.

1.3.3. El mol

En muchos de los cálculos químicos se hace necesario considerar las cantidades de las sustancias en función del número de átomos, iones o moléculas presentes. La unidad que emplean los químicos para expresar éstas cantidades es el **mol**. El motivo por el que se liga el número unidad de partículas al patrón de pesos atómicos, es debido a lo sencillo que resulta el calcular el peso de 1 mol de cualquier sustancia (peso molar). Una **solución molar** (1M) contiene 1 mol de soluto por litro de disolución.

Mediante modernos métodos experimentales para contar las partículas, se ha podido determinar que en un mol de una sustancia existen 6.0228×10^{23} partículas o unidades de fórmula. A éste número elevado se denomina **número de Avogadro**.

1.4. Equilibrio químico

1.4.1. Definición

Una **reacción química** (o cambio químico) es todo proceso químico en el que una o más sustancias (reactivos o reactantes) sufren transformaciones químicas para convertirse en otra u otras (productos).

La **velocidad de reacción** se entiende como la cantidad de sustancias reaccionantes que se convierten en productos en una unidad de tiempo. La cantidad de reactivos se expresa normalmente en moles por litro; la unidad de tiempo puede ser un segundo, un minuto, una hora, o un día.

Cuando los productos de una reacción química pueden reaccionar a su

vez para formar sustancias originales, se dice que la reacción es **reversible**. Ambas reacciones, es decir, la directa y la opuesta, se consideran como dos cambios químicos de sentido opuesto. En las reacciones químicas que son reversibles, se obtiene una condición para su equilibrio si los factores que influyen sobre las mismas permiten que las reacciones opuestas se verifiquen a la misma velocidad.

Un **equilibrio químico** es un estado en el que dos reacciones opuestas evolucionan a la misma rapidez. El equilibrio químico puede entenderse también cuando la concentración de las especies participantes no cambia, de igual manera, en este estado no se observan cambios físicos a medida que transcurre el tiempo. El estado de equilibrio químico se indica mediante una **doble flecha** en las ecuaciones químicas.

1.4.2. Constante de equilibrio

La razón de las concentraciones de equilibrio de los productos y reactivos tiene un valor constante, independiente de cómo se haya alcanzado el equilibrio. Esta razón de cambio puede deducirse teóricamente, pero también puede establecerse mediante datos experimentales. La constante de equilibrio se representa generalmente mediante la letra **K**, y dicho valor dependerá de los productos y reactivos a utilizar. Esta constante también indicará que las concentraciones serán expresadas como molaridades.

Cuando ocurre una mezcla entre dos reacciones (una directa y una opuesta) y las cuales en determinado momento llegan a transcurrir a la misma velocidad, se llega a la situación de equilibrio químico como se explicó anteriormente. La forma general de este equilibrio puede escribirse mediante la ecuación general:



La expresión general de la constante de equilibrio “K”, tendrá la forma:

$$K = \frac{C^c D^d \dots}{A^a B^b \dots} \quad (1.2)$$

El *numerador* de la ecuación (1.2), es el producto de las concentraciones de las especies del lado *derecho* de la ecuación (1.1), y cada concentración está elevada a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (g, h,...). El *denominador* es el producto de las concentraciones de las especies del lado *izquierdo* de la ecuación (1.1), y nuevamente cada término de concentración está elevado a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (a, b,...). El **coeficiente estequiométrico** nos indica la proporción de moléculas con que reaccionarán los reactivos.

El valor numérico de una constante de equilibrio dependerá de cual sea la reacción que se esté analizando y de la temperatura en la cual se esté trabajando.

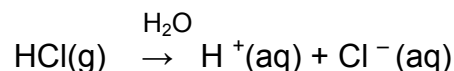
La velocidad de todas las reacciones químicas se ve incrementada al aumentar la temperatura. Sin embargo, la velocidad de las diferentes reacciones se ve influida de modo diferente por los mismos cambios de temperatura. Esto significa que en una reacción reversible, la velocidad de una de las dos reacciones aumenta más que la velocidad de la reacción contraria. *Una variación de temperatura, por tanto, cambia las proporciones relativas de una mezcla en equilibrio.*

1.5. Ácidos y bases

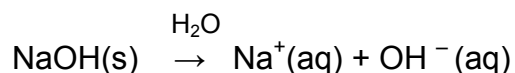
1.5.1. Teorías de los ácidos y las bases

Las teorías de los ácidos y bases iniciaron hace muchos años con los químicos Svante August Arrhenius, Johannes Niclaus Brønsted y Thomas Martin Lowry. A continuación se describen cada una de las teorías propuestas por cada uno de ellos:

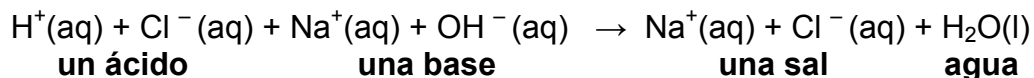
• **Teoría de Arrhenius.** El químico Arrhenius propuso que un electrolito fuerte en una disolución acuosa existe sólo en forma iónica, mientras que un electrolito débil existe parcialmente como iones y como moléculas. Cuando se disuelve en agua el ácido HCl, sus moléculas se disocian por completo, formándose iones H^+ como uno de los productos. La ecuación química que describe este comportamiento está dada por:



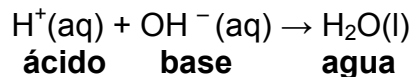
Cuando se disuelve en agua la base NaOH, los iones Na^+ y OH^- presentes en el sólido se disocian uno del otro por la acción de las moléculas H_2O :



La reacción de neutralización del ácido HCl y la base NaOH se puede representar con la ecuación iónica:



o mejor quizá, como la ecuación iónica neta:



La teoría de Arrhenius puede resumirse como la teoría de la disociación electrolítica iónica y establece que cuando los electrolitos (ácidos, bases y sales) se disuelven en agua, se disocian en partículas cargadas: **iones**.

• **Teoría de Brønsted.** Un ácido de Brønsted se define como una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted como una sustancia que puede aceptar un protón. El protón se puede representar en una disolución acuosa como H^+ o como H_3O^+ ; la fórmula H^+ es más práctica para cálculos que incluyen concentraciones de iones hidrógeno o constantes de equilibrio.

• **Teoría de Lowry.** Thomas Lowry fué un químico que junto a Johannes Brønsted, anunció una teoría revolucionaria como resultado de los experimentos con ácidos y bases en solución. La teoría de Brønsted y Lowry explica que el agua puede reaccionar tanto con ácidos como con bases. De este modo, el agua actúa como base en presencia de un ácido más fuerte que ella y también actúa como ácido en presencia de una base más fuerte que ella. Las definiciones generales de Brønsted - Lowry son:

- Un ácido de Brønsted - Lowry es un donador de protones, pues dona un ion hidrógeno.
- Una base Brønsted - Lowry es un receptor de protones, pues acepta un ion hidrógeno.

1.5.2. Titulación de ácidos y bases

Titulación o **valoración** es el proceso de determinación de la cantidad de concentración de una solución conocida, necesaria para reaccionar completamente con cierta cantidad de una muestra que esta siendo analizada. La solución de concentración conocida se denomina **solución patrón** o **standard**, mientras que se denomina problema a la solución que está siendo analizada. En el análisis de soluciones ácidas o básicas, la titulación se realiza mediante la medición de los volúmenes de un ácido y una base que se neutralizan exactamente.

1.5.3. Ionización de un ácido o una base

El concepto de equilibrio es de igual importancia para comprender las reacciones producidas por iones, particularmente en disoluciones. Nuestro estudio está basado principalmente en las disoluciones acuosas, por lo tanto, en esta sección se aplicarán las teorías de los equilibrios para los electrolitos en agua.

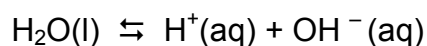
El equilibrio entre iones y moléculas puede estudiarse matemáticamente del mismo modo que un equilibrio en el que todas las especies son moléculas. Los equilibrios de ionización de un ácido o una base quedan caracterizados mediante una constante denominada *constante de ionización*.

Los ácidos fuertes poseen aproximadamente el 100 % de ionización, esto quiere decir que concentración del ácido es igual a la concentración de protones (H^+) de la solución acuosa. Las bases fuertes poseen aproximadamente el 100% de ionización, esto quiere decir que concentración de la base es igual a la concentración de iones hidroxilos (OH^-) en la solución acuosa.

Los ácidos y bases débiles tienen constantes de ionización pequeñas, de forma que cuando se disuelven con concentraciones ordinarias de agua, gran parte de sus moléculas se mantienen sin disociar. Mientras más débil sea el ácido o la base, mas pequeña será su constante de ionización.

1.5.4. Ionización del agua

Como es bien sabido, el agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como un ácido o como una base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH₃COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH₃. El agua es un electrolito muy débil y por lo tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización. A la reacción:



se le conoce como auto-ionización del agua. En el estudio de las reacciones ácido-base en disoluciones acuosas, la concentración del ion hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. Con la expresión del protón H⁺, en lugar de H₃O⁺, puede escribirse la **constante de equilibrio (K_{eq})** de la auto-ionización del agua como:

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Debido a que sólo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de agua [H₂O] permanece prácticamente sin cambio. Por lo tanto:

$$K_{eq} = [H^+][OH^-] \quad (1.3)$$

A este nuevo valor de ***K_{eq}*** se le conoce como **constante del producto iónico**, que es el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ , y OH^- , a una temperatura particular.

En el agua pura a $25^\circ C$ las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$. Entonces, a partir de la ecuación (1.3), a $25^\circ C$:

$$K_{eq} = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución de especies disueltas, la siguiente relación siempre se cumple a $25^\circ C$:

$$K_{eq} = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Siempre que $[H^+] = [OH^-]$, se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay exceso de iones H^+ , de modo que $[H^+] > [OH^-]$. En una disolución básica hay un exceso de iones hidróxido, por lo que $[H^+] < [OH^-]$. En la práctica es posible cambiar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- en disolución, pero no se puede variar ambas de forma independiente. Si se ajusta una disolución de forma que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6} M$, la concentración de $[OH^-]$ debe cambiar a

$$[OH^-] = \frac{K_{eq}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} M$$

Cabe mencionar que los cálculos anteriores, así como todos los cálculos

que incluyen concentraciones de disoluciones están sujetos a cierto error, porque en ellos se supone, de manera implícita, el comportamiento ideal. Un parámetro que afecta a K_{eq} es la temperatura de la solución. Para determinar K_{eq} a una temperatura distinta de 25°C , se emplea una corrección termodinámica propuesta por Van't Hoff en la que se hace necesario el cálculo del calor de formación del agua a la temperatura del estado de referencia (25°C o 298.15°K):

$$\ln[K_w] = \ln\left[K_{eq}_{(25^{\circ}\text{C})}\right] + \frac{\Delta H^0_{(298.15)}}{R} * \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right) \quad (1.4)$$

Donde:

- K_w : nuevo producto iónico del agua.
- T : temperatura del nuevo estado ($^{\circ}\text{K}$).
- $\Delta H^0_{(298.15)}$: calor de formación del agua (J/mol).
- R : constante general de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

El estado de referencia es un sistema a condiciones normales (TPN), es decir, un bar de presión y temperatura a 25°C . El calor de formación del agua ($\Delta H^0_{(298.15)}$), es el cambio de entalpía (cantidad de energía absorbida o cedida) normal para el proceso en el que se forma un mol de agua en condiciones normales a partir de sus elementos separados y en sus estados de referencia. El valor de $\Delta H^0_{(298.15)}$ es de aproximadamente 55.836 k J/mol .

1.6. El potencial de hidrógeno (pH)

1.6.1. Generalidades

El potencial de hidrógeno (pH) es un indicador de la acidez y la basicidad

(o alcalinidad) de una solución. Está determinado por el número de iones libres de hidrógeno en una sustancia. La palabra pH es la abreviatura de "pondus Hydrogenii o potentia Hydrogenii".

Las concentraciones de los iones H^+ y OH^- que existen en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños, por lo tanto es difícil trabajar con ellos. **Soren Sorensen** propuso en 1909, una medida más práctica para determinar el pH, la cual se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/l):

$$pH = - \log [H^+] \quad (1.5)$$

Hay que recordar que la ecuación (1.5), es sólo una definición establecida para tener números convenientes con los cuales trabajar. El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH que de otra manera, sería negativo al pequeño valor de $[H^+]$. Así, el término $[H^+]$ en la ecuación (1.5), solo corresponde a la parte numérica de la expresión para la concentración del ion hidrógeno, ya que no se puede tomar el logaritmo de las unidades. El pH de una disolución es una cantidad *adimensional*. Algunos valores de pH comunes se muestran en la tabla I.

Tabla I. Valores de pH de algunos fluidos comunes.

Muestra	Valor de pH
Jugo gástrico en el estomago	1.0 – 2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de toronja	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8 – 7.5

Agua expuesta en el aire	5.5
Saliva	6.4 – 6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35 – 7.45
Lagrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Limpiador domestico con amoniaco	11.5

Como se observa, el pH de los fluidos corporales varía mucho, en virtud de su localización y de su función. El bajo pH (alta acidez) de los jugos gástricos facilita la digestión, en tanto el pH más alto de la sangre es necesario para el transporte del oxígeno. Los iones de una sal determinada reaccionarán de forma diferente con el agua. Cuando el catión o el anión (o ambos) de una sal reaccionan con el agua de modo que se cambie el pH, se dice que la sal está hidrolizada; a ésta reacción se denomina **hidrólisis**.

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, se define el pOH como:

$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-]$$

El producto iónico del agua de la ecuación (1.3) a 25°C es:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eq}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

y al tomar el logaritmo negativo en ambos lados, se obtiene:

$$- (\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-]) = - \log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$- \log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14.00$$

y de las definiciones de pH y de pOH, se obtiene

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

Esta última ecuación constituye una forma alternativa de expresar la relación entre la concentración de iones H^+ y la concentración de iones OH^- . Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican por sus valores de pH, como sigue:

Disoluciones ácidas: $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7.00$

Disoluciones básicas: $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7.00$

Disoluciones neutras: $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.00$

Una forma de expresar el pH en disoluciones neutras es mediante la ecuación:

$$\text{pK}_{\text{eq}/2} = -\frac{\log(K_{\text{eq}})}{2}$$

La temperatura afecta al producto iónico del agua, y por lo tanto, afectará al valor de pH. El nuevo valor de pH en condiciones neutras ($\text{pK}_{\text{w}/2}$) se podrá determinar como:

$$\text{pK}_{\text{w}/2} = -\frac{\log(K_{\text{w}})}{2}$$

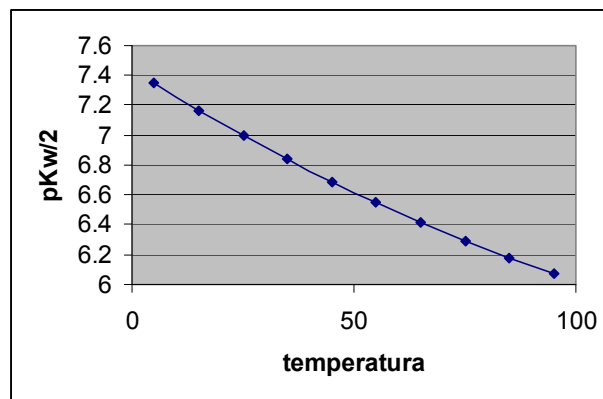
A temperaturas menores de 5°C y mayores que 95°C , el agua pierde sus propiedades de disolución debido a su congelamiento y ebullición, respectivamente. La tabla II muestra las variaciones entre estos rangos de

temperatura y los efectos que produce en el nuevo valor de $pK_{w/2}$.

Tabla II. Valores de $pK_{w/2}$ del agua a varias temperaturas.

Temp. ($^{\circ}C$)	$pK_{w/2}$	Temp. ($^{\circ}C$)	$pH_{w/2}$
5	7.349	55	6.550
15	7.167	65	6.419
25	6.998	75	6.295
35	6.839	85	6.178
45	6.690	95	6.068

Figura 2. El pH de neutralidad del agua vs. temperatura ($^{\circ}C$).



1.6.2. Soluciones tampón

Una disolución que contiene un ácido “débil” más una sal del mismo ácido, o una base débil más una sal de la misma base, tiene la propiedad de reaccionar tanto con los ácidos como las bases. Un sistema de éstos se denomina **solución tampón** (o solución **buffer**), porque pequeñas adiciones de ácidos o bases producen ligeros cambios en el pH. Las soluciones tampón que

se utilizan frecuentemente son de pH de 4, 7, 9 y 10 las cuales contienen aproximadamente estos valores a temperatura ambiente (25⁰C).

1.6.3. Instrumentos de medición

Existen básicamente tres tipos de instrumentos para la medición del pH hoy en día, los más utilizados son:

- **Indicadores.** Los indicadores son normalmente compuestos orgánicos complejos que poseen un color si la concentración de pH es superior a cierto valor, y otro color diferente si la concentración es inferior a este determinado valor. El pH en que se verifica el cambio de color depende del indicador. Utilizando varios indicadores y observando sus colores en la disolución, se puede hacer una estimación aproximada de la acidez o basicidad de alguna solución. La dificultad que presenta este método, es que se requiere de mucha visualización de los colores mostrados.

- **Papel tornasol.** Este método es el más barato que existe pero no es exacto ni preciso, por eso se dice que es un método semi-cuantitativo ya que solo muestra algo cercano a lo que es el pH de una disolución. En este método se utiliza un trozo de papel indicador del pH que cuando se introduce en una disolución determinada, cambiará de color y dependiendo del nivel que muestre éste color, indicará un valor determinado de pH.

- **Potenciómetros.** En la mayoría de laboratorios químicos se dispone un de instrumento muy exacto y preciso para la determinación del pH, al cual se le conoce con el nombre de *potenciómetro* o *pH-metro*. Estos instrumentos constan de dos electrodos (uno indicador y otro de referencia) los cuales se conectan a un equipo de medición electrónico. Los equipos más avanzados de

hoy en día permiten visualizar una amplia variedad de parámetros tales como: nivel de pH, temperatura, diferencia de potencial, entre otros. A pesar de ser un instrumento muy exacto, es el que requiere más inversión de dinero y su costo puede llegar hasta los US \$600.00.

Figura 3. Potenciómetro de laboratorio para la medición del pH.



1.7. Conductividad de disoluciones

Cuando la corriente circula a través de una solución electrolítica, la carga es transportada por todos los iones, tanto los positivos (cationes) como los negativos (aniones). El conductor iónico puede considerarse como homogéneo (ya que solo transporta un tipo de cargas), y al igual que un conductor electrónico, se seguirá la ley de Ohm.

En ausencia de un campo eléctrico, los iones se encuentran en un constante movimiento debido a la agitación por energía térmica. La distancia efectiva recorrida por los iones en su conjunto es nula. Cuando se somete a dichos iones a la acción de un campo eléctrico, los mismos se moverán en un sentido u otro, de acuerdo con la intensidad del campo eléctrico aplicado, su carga, y sus posibilidades físicas de “moverse” en la solución; a este fenómeno se le conoce como migración iónica.

Una **celda electroquímica** está compuesta de dos electrodos sumergidos dentro de una disolución y separados a una cierta distancia; además existirá cierta área transversal entre de los electrodos sumergidos y la disolución. La resistencia de la disolución será inversamente proporcional a esta área, y directamente proporcional a la distancia y a la resistividad propia del medio (disolución).

Una solución en estado de equilibrio iónico, poseerá un valor de resistencia nula. Por otro lado, si se tiene una solución muy ácida, la solución poseerá una resistencia muy grande. Si una solución es muy alcalina (básica), también significará que la solución posee un valor grande de resistencia. Es por eso que en la mayoría que experimentos se mezclan los ácidos y las bases de tal forma de reducir la resistencia de la solución, y haciéndola más conductora de electricidad. El inverso de la resistencia es lo que conoce con el nombre de **conductancia**, cuya unidad es el “Siemens” también llamado ohm^{-1} o mho. Una forma de expresar la conductancia es mediante la siguiente expresión:

$$G = \frac{1}{\rho} * \frac{A}{L} = \sigma * \frac{A}{L} \quad (1.6)$$

En donde:

- G: Conductancia (Ω^{-1}).
- ρ : Resistividad de la solución ($\Omega \cdot \text{cm}$).
- L: Longitud entre los electrodos (cm).
- A: Área transversal (cm^2).
- σ : Conductividad de la solución ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La resistencia se puede definir generalmente como la oposición al paso de la corriente, por lo tanto la conductancia significa lo contrario, es decir, la

facilidad de transportar la carga. La conductividad de una solución es la conductancia de la misma cuando el área transversal y la distancia entre los electrodos son iguales a la unidad. En la siguiente tabla se especifican algunos valores típicos de conductancia de algunas sustancias:

Tabla III. Conductancia electrónica de algunas sustancias típicas.

CONDUCTANCIA TÍPICA DEL AGUA	
Calidad del agua	Conductancia específica (microSiemens/cm)
Agua pura	0.05 a 0.1
Agua desmineralizada (industrial)	0.1 a 0.9
Agua destilada	1.0 a 8.0
Agua de alimentación de calderas	1.2 a 12.0
Agua de ríos y corrientes	90 a 1,000
Agua mineral	900 a 2,000
Agua de refrigeración circulando	900 a 9,000

En forma general, la conductividad puede expresarse como:

$$\sigma = \Theta * G \quad (1.7)$$

en donde la constante Θ , es lo que se conoce como la constante de celda y viene dada como L/A. La constante de celda es un parámetro que viene especificado en cada dispositivo medidor de conductividad y si en algún momento no se conoce, se puede llegar a determinar mediante un proceso de calibración.

Para cada aplicación se debe seleccionar la constante de celda más adecuada, a fin que los valores de la conductancia medida por el instrumento caigan en el rango más adecuado para éste. Los valores recomendados para las constantes de celda en función de los rangos de conductividad a medir, se

muestran en la tabla IV.

Tabla IV. Valores recomendados para las constantes de celda.

Rango de conductividad, $\mu\text{S/cm}$	Constante de celda, cm^{-1}
0.05 a 20	0.01
1 a 200	0.10
10 a 2,000	1.00
100 a 20,000	10.00
1,000 a 200,000	50.00

En general, al proceso de medición de la conductividad de disoluciones, se le conoce como “**conductimetría**”. Es importante mencionar que muchos dispositivos electrónicos de hoy en día son capaces de medir tanto la conductividad como el pH, en el mismo dispositivo medidor.

2. POTENCIOMETRÍA

2.1. Introducción

La potenciometría es una técnica de medición con la que se puede determinar la concentración y otras propiedades importantes de alguna especie “electroactiva” en una disolución. Para llevar a cabo una medición potenciométrica, se emplean dos electrodos: uno de referencia y otro de medición; entre los cuales aparecerá una diferencia de potencial dependiendo del tipo de disolución que se esté analizando.

La potenciometría es indispensable para el campo de nuestro de estudio, ya que es a través de los potenciales de electrodo que obtendremos la medición del pH. Otro parámetro de medición de mucha importancia que se incluirá a nuestro diseño, es la medida de la conductividad de las disoluciones, de tal manera que en este capítulo se estudiarán los campos de potenciometría y conductimetría.

2.2. Celdas electroquímicas para medir el pH

2.2.1. Generalidades

En los experimentos de electroquímica se emplean dos tipos de celdas: celdas galvánicas y celdas electrolíticas. Las celdas electrolíticas que se describieron en el capítulo 1 se caracterizan por consumir energía. Las celdas que abarcan el estudio de la medición de pH son las **celdas galvánicas**, que a

diferencia de las celdas electrolíticas, no se conectan a ninguna fuente externa de voltaje y por lo tanto, producen energía.

Una celda galvánica consta de dos conductores eléctricos llamados *electrodos*, cada uno sumergido en una disolución adecuada de electrolito. A uno de los electrodos se le conoce como el “electrodo medidor” y al otro electrodo, se le denomina “electrodo de referencia” (de menor potencial). Entre los dos electrodos se creará una diferencia de potencial que variará dependiendo de las condiciones de la disolución. Esta diferencia de potencial creada es analizada por dispositivos medidores para determinar el cálculo del pH.

2.2.2. Potencial de celda

El **electrodo de referencia** posee un potencial de electrodo (E_R) que se conoce con exactitud y es independiente de la concentración del analito u otros iones en la disolución de estudio. **El electrodo indicador**, que se sumerge en la disolución del analito, adquiere un potencial (E_I) que depende de la actividad del propio analito. El potencial de celda está definido idealmente como:

$$E_{\text{celda}} = E_I - E_R$$

El potencial de una celda se relaciona con la actividad del analito. La calibración apropiada con disoluciones de concentración conocida, es la única forma de lograr una medición correcta de este potencial.

2.2.3. Electrodo de referencia

2.2.3.1. Electrodo de calomel

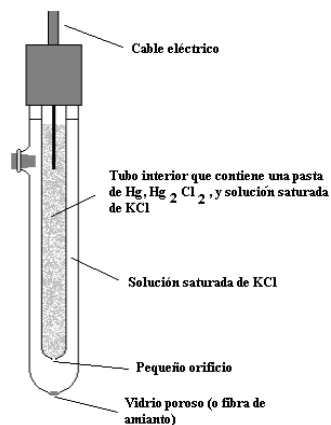
Este tipo de electrodos son fabricados a base de cloruro de mercurio y cloruro de potasio. Una característica importante es que el potencial que crean estos electrodos varía con la concentración de cloruro.

Tabla V. Tipos de electrodos de referencia calomelanos.

Nombre	Concentración cloruro de mercurio	Concentración cloruro de potasio	Potencial de electrodo
Saturado	Saturado	Saturado	$+ 0.241 - 6.6 \times 10^{-4} (T-25)$
Normal	Saturado	1.0 M	$+ 0.280 - 2.8 \times 10^{-4} (T-25)$
Decimonormal	Saturado	0.1 M	$+ 0.334 - 8.8 \times 10^{-5} (T-25)$

El electrodo saturado de calomel (SCE) es el más utilizado por la facilidad de su preparación. Sin embargo, comparado con los otros dos, posee un coeficiente de temperatura algo mayor. Su construcción se basa en un tubo de vidrio de 5 a 15 cm de largo y 0.5 a 1 cm de diámetro. Un tubo interior contiene una pasta de cloruro de mercurio conectado a la solución saturada de cloruro de potasio del tubo externo, a través de un pequeño orificio.

Figura 4. Electrodo de referencia de calomel típico.



2.2.3.2. Electrodo estándar de hidrógeno (SHE)

Es un tipo de electrodo fácil de construir, reversible y altamente reproducible en su comportamiento. Este tipo de electrodo ha sido utilizado en todo el mundo durante muchos años como un electrodo de referencia universal.

Su construcción se basa en un metal conductor que es una pieza de platino que ha sido recubierta o planitizada, con platino finamente dividido para aumentar su superficie específica. Este electrodo se sumerge en una disolución ácida acuosa de actividad de ion hidrógeno conocida y constante. La solución se conserva saturada con hidrógeno haciendo burbujear gas a presión constante sobre la superficie del electrodo. El platino no toma parte en la reacción electroquímica y sirve únicamente como un sitio donde se transfieren los electrones.

Para el SHE, la actividad de iones hidrógeno se especifica como la unidad, y la presión parcial del gas se especifica como una atmósfera (atm). Por convenio, el potencial eléctrico (voltaje) que se le asigna al electrodo patrón de hidrógeno es de 0.000 V a cualquier temperatura.

2.2.3.3. Electrodo de plata/cloruro de plata

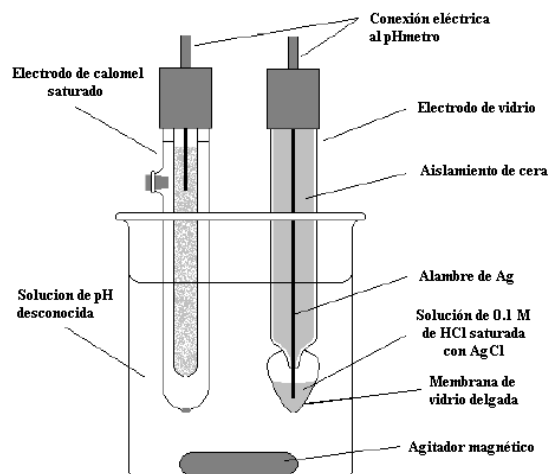
Al igual que el de calomel, este es muy sensible a las variaciones de temperatura; pero posee la ventaja de mayor estabilidad a altas temperaturas, y su desventaja es la sensibilidad a la luz. El electrodo se puede preparar en disolventes no acuosos que disuelvan por separado sal de plata o cloruro. Otro inconveniente es que corre el riesgo de precipitar el AgCl que recubre el electrodo por instauración de iones cloruros. El potencial de referencia que entrega este tipo de electrodo es de aproximadamente 0.1988 V a 25 °C.

2.2.4. Electrodo indicadores

2.2.4.1. Electrodo de membrana de vidrio

Durante muchos años, el método más apropiado para determinar el pH ha sido la medida del potencial que se genera a través de una fina membrana de vidrio, la cual separa dos disoluciones con concentraciones distintas de iones hidrógeno. En la figura 5 se muestra un ejemplo característico de *celda* para la medición del potencial de hidrógeno, la cual consiste en un electrodo indicador de vidrio y otro de referencia de calomel saturado, sumergidos en la disolución de pH desconocido.

Figura 5. Celda de medición básica de una solución de pH desconocida.



Este electrodo se compone de una membrana de vidrio delgada, sensible al pH , que se sella en el extremo de un tubo de vidrio o plástico de pared gruesa. La membrana de vidrio tiene un grosor de 0.03 a 0.1 mm. El tubo contiene un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido, saturado con cloruro de plata. Un alambre de plata en esta disolución forma un electrodo de

referencia de plata/cloruro de plata, conectado a una de las terminales de un potenciómetro. El electrodo de calomel está conectado con la otra terminal.

La figura 5, muestra que el sistema del electrodo de vidrio incluye dos electrodos de referencia: el electrodo externo de calomelanos y el electrodo interno de plata/cloruro de plata. Si bien el segundo es parte del electrodo de vidrio, no es el elemento sensible al pH. Es en su lugar, *el bulbo de la delgada membrana de vidrio en el extremo del electrodo es lo que responde al pH.*

Para el electrodo de vidrio, la concentración de protones es constante en el interior de la membrana, mientras que en el exterior depende la concentración o actividad de los protones en la disolución del analito. Esta diferencia de concentraciones produce una diferencia de potencial, la cual se utiliza para calcular el pH. Los electrodos de referencia interno y externo por lo tanto, son simplemente el medio para hacer contacto eléctrico con los dos lados de la membrana de vidrio y que sus potenciales permanecen constantes.

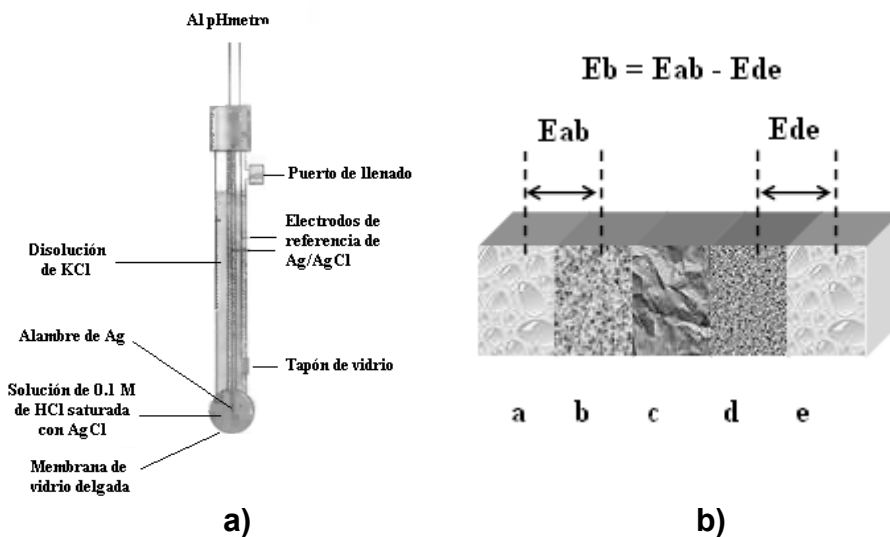
2.2.4.2. Electrodo de vidrio combinado

El electrodo de vidrio combinado consta de un delgado bulbo de vidrio (silicato o aluminio silicato tridimensional hidratado) sensible al pH, de composición química cuidadosamente controlada de forma de mantener esta selectividad. Este bulbo se une a un tubo interno relleno con una disolución de HCl de 0.1 M, la cual contiene un electrodo de referencia externo.

En el caso de los electrodos combinados, los mismos se unen físicamente al electrodo de vidrio con uno de referencia externo para mayor comodidad en un mismo cuerpo físico. Entonces, por fuera del tubo interno, se encuentra otro tubo, similar a una capa, relleno con una disolución acuosa saturada en KCl,

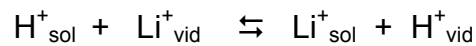
dentro del cual se encuentra otro electrodo de referencia pero interno, que permite cerrar el circuito y así realizar la medida de potencial. En el tubo exterior se suele tener un sistema correspondiente a un electrodo referencia sensible a los iones Cl^- como el de calomel o el de plata/cloruro de plata, con una concentración de iones Cl^- fija dada por la saturación de la disolución de KCl. Por su lado, el electrodo de referencia usual en el tubo interno viene dado por la concentración fija de HCl y el electrodo de referencia. Los tubos externo e interno se encuentran físicamente separados, pero iónicamente conectados, por medio del flujo de iones a través de una junta de cerámica o de epoxi.

Figura 6. Electrodo de vidrio combinado. **a)** Esquema general. **b)** Esquema interno y externo de la membrana de vidrio.



2.2.4.2.1. Funcionamiento

La base del funcionamiento se basa en el intercambio de los H^+ de la disolución con los iones monovalentes del vidrio (Na^+ , o Li^+) a través de la siguiente ecuación química:



Para que este proceso de intercambio sea efectivo, es fundamental la composición química del vidrio. La composición de la membrana de vidrio no solo afecta la especificidad de la misma hacia los iones hidrógeno, sino que también influye en su deshidratación.

El proceso global de intercambio de iones Li^+ y H^+ puede considerarse en dos etapas: la primera etapa consiste en el intercambio mismo de los mencionados iones, mientras que la segunda etapa consiste en la difusión de los iones intercambiados a través de la membrana de vidrio. Esta difusión de los iones intercambiados permite la conducción de la corriente iónica a través de la membrana, la cual presenta una elevada resistencia eléctrica, de 50 a 500 M Ω .

La membrana de vidrio (figura 6) y su entorno está formada por cinco zonas:

- a. Disolución externa. Es la disolución en la que se desea medir el pH.
- b. Membrana o gel hidratado en contacto con la disolución a medir. Es la cara externa de la membrana de vidrio. Los sitios activos del silicato se encuentran ocupados por una mezcla de iones Li^+ y H^+ .
- c. Capa de vidrio seca. Todos los sitios activos se encuentran ocupados por iones Li^+ que no se intercambian.
- d. Gel hidratado en contacto con la disolución interna. Es la cara interna de la membrana, y se encuentra en contacto con la disolución de KCl saturada o 0.1 M. Los sitios activos se encuentran ocupados por una mezcla de iones Li^+ , K^+ y H^+ .
- e. Disolución interna de KCl saturado o 0.1 M.

La interfase entre las zonas **a** y **b** posee los sitios activos ocupados por iones H^+ correspondientes a la disolución que se quiere medir el pH con una actividad que llamaremos C , mientras que la interfase entre las zonas **d** y **e** posee los sitios activos ocupados por iones H^+ correspondientes a la disolución de KCl saturada o 0.1 M, con una actividad A . El cambio en la actividad de los iones H^+ hace que la composición en el KCl saturada no varíe y en el caso del 0.1M del electrodo de referencia interno varíe levemente, y por ende, el potencial eléctrico a través de dicho electrodo de referencia.

Las actividades C y A son propias del ion hidrógeno en las disoluciones a cada lado de la membrana, B y D son las actividades del ion hidrógeno en cada una de las capas de gel en contacto con las disoluciones.

2.2.4.2.2. Potenciales de membrana

Existe un potencial en el electrodo de vidrio denominado potencial límite (E_B), *que varía con el pH de la disolución del analito*. El potencial límite E_B viene dado por la ecuación:

$$E_B = E_{ab} - E_{de}$$

en donde E_{ab} representa la diferencia de potencial que existe entre la disolución de analito externa y la membrana de vidrio. El valor E_{de} representa la diferencia de potencial que existe entre la membrana de vidrio y la disolución de referencia interna. La diferencia de potencial resultante E_B entre estas dos superficies de vidrio es entonces el potencial límite, que se relaciona con la actividad de los iones hidrógeno en cada una de las disoluciones.

Existe otro potencial que interviene en la medida del pH. Cuando a ambos lados de una membrana de vidrio se colocan disoluciones y *electrodos de*

referencia idénticos, el potencial límite debería ser en un principio cero. Sin embargo, con frecuencia se obtiene un pequeño **potencial de asimetría**, que cambia gradualmente con el tiempo. Las fuentes del potencial son poco conocidas, pero indudablemente incluyen causas como las diferencias de tensión en las dos superficies de la membrana durante su fabricación, las características mecánicas de la superficie por el uso, y el desgaste químico de la superficie externa.

Para eliminar los errores que resultan del potencial de asimetría, todos los electrodos de membrana deben calibrarse frente a una o más disoluciones patrón de analito. Este tipo de calibraciones debe realizarse al menos una vez al día, y más frecuentemente si el electrodo se utiliza mucho. En general, este potencial de asimetría no tendrá efecto en nuestras mediciones si se realiza adecuadamente el proceso de calibración.

2.2.4.2.3. Potencial de celda

El potencial de celda para el electrodo de vidrio combinado vendrá dado aproximadamente por la siguiente ecuación:

$$E_C = E_{R(\text{ext})} - E_{R(\text{int})} + E_J + E_{\text{ASIM}} + E_B \quad (2.1)$$

$$E_C = C + E_B$$

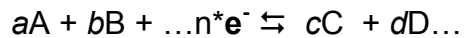
En donde:

- E_C : Potencial de celda.
- $E_{R(\text{ext})}$: Potencial de referencia de electrodo externo.
- $E_{R(\text{int})}$: Potencial de referencia de electrodo interno.
- E_J : Potencial de unión.

- E_{ASIM} : Potencial de asimetría.
- E_B : Potencial límite.

El potencial de unión es el potencial que se desarrolla en la membrana que separa la disolución del analito de la disolución de referencia. El parámetro “C” aporta una pequeña diferencia de potencial y generalmente debe de mantenerse a 0V mediante una calibración adecuada.

Un potencial de electrodo es una medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en una celda y sus valores en el equilibrio. Una reacción reversible cuyas actividades cambian en el tiempo puede escribirse de la forma:



y el potencial de electrodo para este proceso está dado por la *ecuación de Nernst* (llamada así en honor al físico químico alemán Walter Nernst):

$$E_{celda} = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[Q] \quad (2.2)$$

En donde:

- T: Temperatura de la solución ($^{\circ}K$).
- R: Constante universal de los gases ($8.316 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- F : Constante de Faraday ($96,485.3383 \text{ C/mol}$).
- n: Iones de valencia.
- E_0 : Potencial de referencia.

El parámetro “Q” representa las actividades instantáneas de la reacción, por lo tanto, no es constante, sino que cambia continuamente, y viene dado de la forma:

$$Q = \frac{C^c D^d \dots}{A^a B^b \dots}$$

La constante “R” es una constante física que relaciona diversas funciones de estado termodinámicas, estableciendo esencialmente una relación entre la energía, la temperatura y la cantidad de materia. A la constante “F” se le denomina constante de Faraday y se define como la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones. La constante de Faraday (nombrada así en honor al científico Michael Faraday) está dada por la ecuación:

$$F = N_A \cdot q$$

donde N_A es el número de Avogadro (aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$ moles⁻¹) y q es la magnitud de la carga de un electrón (aproximadamente 1.602×10^{-19} culombios por electrón). La constante de Faraday es muy utilizada en cálculos electroquímicos, y actualmente se acepta el valor: $F = 96,485.3383$ C/mol.

Relacionando la ecuación (2.2) para un electrodo de vidrio combinado, la actividad “C” corresponde a los iones H^+ de la disolución, la actividad “A” representa a los iones H^+ en la disolución de KCl del electrodo, y las actividades “B” y “D” corresponden a las actividades del ion hidrógeno en las capas de gel. Los iones Li^+ son efectivamente sustituidos por los iones H^+ , y las actividades B y D serán idealmente constantes ($D = B$), además, la actividad de los iones hidrógeno en la disolución de KCl es constante. Por lo tanto Q vendrá dado por

$$Q = [H^+]$$

y además, los iones de valencia del vidrio (Na^+ , o Li^+) son monovalentes, por lo tanto $n = 1$.

A partir de la ecuación de Nernst se deduce una forma de calcular el potencial de celda utilizando un electrodo de vidrio combinado:

$$E_{\text{celda}} = L - \frac{2.3025 * R * T}{F} * \text{pH} \quad (2.3)$$

en donde la nueva constante “L” viene dada por:

$$L = E_{R(\text{ext})} - E_{R(\text{int})} + E_J + E_{\text{ASIM}} - \text{Log}[A]$$

La mayoría de los electrodos de vidrio combinados disponibles en el mercado, son fabricados con electrodos de referencia (interno y externo) idénticos. Para nuestro estudio tomaremos como ejemplo éste tipo de electrodo para la medición de pH.

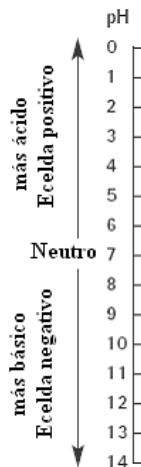
Tomando en cuenta la temperatura ambiente a $298.15 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y sustituyendo el valor de las constantes, un electrodo de vidrio combinado entrega aproximadamente un pequeño voltaje proporcional al pH (aproximadamente 59.16 mV por unidad de pH). Los potenciómetros deben de registrar “idealmente” un potencial de 0 V a pH 7 ($L = 0 \text{ V}$), de lo contrario, debe de realizarse un proceso de calibración adecuado para compensar este hecho. Para el caso ideal, el modelo matemático que explica las relaciones anteriores viene dado por:

$$E_{\text{celda}} = - \frac{2.3025 * R * T}{F} * [\text{pH} - 7] \quad (2.4)$$

Debe tomarse muy en cuenta que la medición de pH es afectada también por la temperatura de la disolución, por lo tanto, el aparato electrónico de medición debe ser capaz realizar una operación de ajuste de pendiente para registrar los valores a temperatura ambiente.

Un dato importante que cabe mencionar es que para cada tipo de disolución (ácida o básica) el valor del potencial (en mV) de celda del electrodo medido seguirá el siguiente convenio de signos:

Figura 7. Convenio de signos para el potencial de celda.



2.2.4.2.4. Definición operacional de pH

La definición operacional de pH avanzada proporcionada por el NIST (National Institute of Standards and Technology), organizaciones de otros países y la IUPAC, se basa en la calibración directa de algún medidor de pH en específico, con tampones patrón o conocidos *seguido por la determinación potenciométrica del pH* de disoluciones desconocidas. Esta definición para la mayoría de los medidores está dada por la siguiente ecuación:

$$pH_D = pH_S - \frac{F \cdot (E_D - E_S)}{2.3025 \cdot R \cdot T}$$

Al parámetro pH_S se le denomina el valor de pH obtenido en una solución tampón de pH conocida, en la cual se obtuvo un potencial de celda E_S . De forma similar, a E_D se le denomina el potencial de celda desconocido al sumergir el electrodo en la solución pH_D desconocida.

2.3. Transistores de efecto de campo sensibles a iones

2.3.1. Introducción

El transistor de efecto de campo o transistor metal óxido semiconductor de efecto de campo (sus siglas en inglés, MOSFET), es un dispositivo semiconductor muy pequeño de estado sólido empleado como interruptor de control de corriente en computadoras y en otros circuitos electrónicos. El principal problema que presenta el uso de este tipo de dispositivos en circuitos electrónicos en el campo de la electroquímica, es su considerable sensibilidad a impurezas iónicas de la superficie. La industria electrónica ha dedicado mucho dinero y esfuerzo a minimizar o eliminar esta sensibilidad, con el fin de producir transistores más estables.

Los científicos han explotado la sensibilidad de los transistores MOSFET hacia impurezas iónicas de superficie en la determinación potenciométrica selectiva de diversos iones. Estos estudios han llevado a cabo el desarrollo de distintos transistores de efecto de campo sensibles a iones (sus siglas en inglés, ISFET).

Los primeros dispositivos ISFET fueron desarrollados por Piet Bergveld en 1970. Su primer objetivo fue trabajar las potencialidades de los chips de

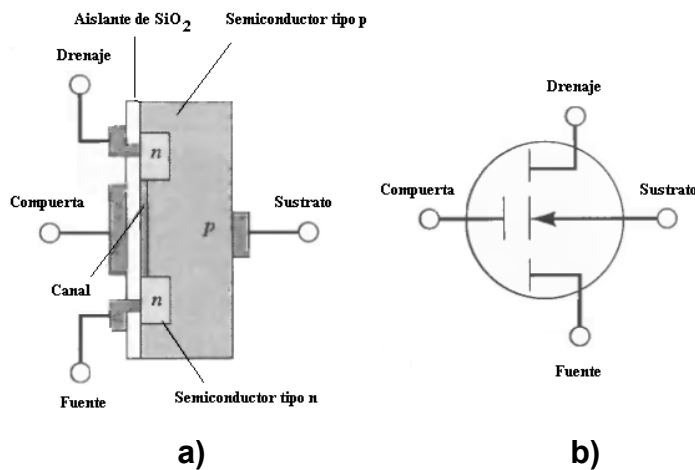
silicio para actuar como sensores de procesos bioquímicos, con lo cual hizo nacer el concepto conocido como “lab on a chip”. El ISFET fue presentado por Bergveld como un nuevo dispositivo que combinaba las propiedades químicamente sensibles de las membranas de vidrio con las características de conversión de impedancias de los MOSFET’s.

2.3.2. Transistores MOSFET

El transistor óxido metálico de efecto de campo es un dispositivo semiconductor de estado sólido. La figura 8, muestra un diagrama de corte transversal y un diagrama de símbolo del circuito de un transistor MOSFET en modo de *incremento de canal n*.

Figura 8. Transistor efecto de campo, metal óxido semiconductor (MOSFET)

a) Diagrama interno b) Símbolo electrónico



En la fabricación de los MOSFET se emplean técnicas modernas de producción de semiconductores sobre la superficie de un semiconductor tipo “p”, llamado sustrato. Como se muestra en la figura 8 a), sobre la superficie de

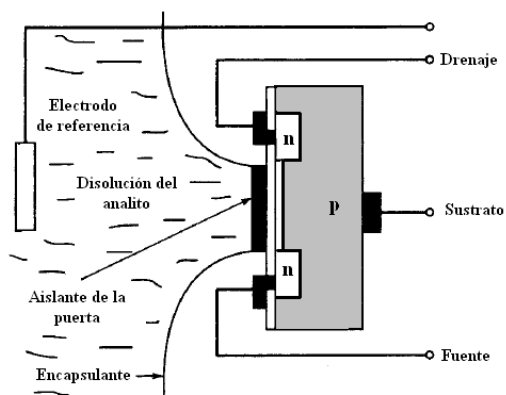
sustrato tipo p se forman dos piezas de semiconductores tipo n y la superficie se cubre posteriormente de SiO_2 aislante. El último paso en el proceso de fabricación consiste en depositar los conductores metálicos necesarios para conectar el MOSFET con los circuitos externos. Como se puede apreciar en las figuras anteriores, existen en total cuatro conexiones: drenaje, compuerta, fuente y sustrato.

El área sobre la superficie del material tipo p, entre el drenaje y la fuente, se llama canal, el cual está separado de la conexión de la compuerta por una capa aislante de SiO_2 . Cuando se aplica un potencial entre la compuerta y la fuente, aumenta la conductividad eléctrica del canal en un factor que depende la magnitud del potencial aplicado.

2.3.3. Transistores ISFET

El proceso de fabricación y funcionamiento del ISFET es muy similar al del MOSFET en modo de incremento de canal n. El ISFET difiere únicamente en que la variación de la concentración de los iones de interés genera el voltaje variable de compuerta que controla la conductividad del canal.

Figura 9. Transistor ISFET para la medida del pH.



La cara del ISFET está cubierta generalmente con una capa aislante de **nitruro de silicio**, en lugar del contacto metálico habitual. La disolución analítica, que contiene iones hidronio está en contacto con esta capa aislante y con un electrodo de referencia. La superficie del aislante de la compuerta funciona de manera muy similar a la superficie de un electrodo de vidrio.

Los protones de los iones hidronio de la disolución de prueba son absorbidos por los sitios microscópicos disponibles en el nitruro de silicio. Todo cambio de la concentración (o actividad) de iones hidronio en la disolución produce un cambio en la concentración de protones adsorbidos. La modificación de esta última da origen a un nuevo potencial electroquímico cambiante entre la compuerta y la fuente, lo que a su vez cambia la conductividad del canal del ISFET. Esta señal puede monitorizarse de manera electrónica para obtener una señal que es proporcional al logaritmo de la actividad de iones hidronio en la disolución.

El ISFET está cubierto en su totalidad, salvo el aislante de la compuerta, con un polímetro encapsulante para aislar todas las conexiones eléctricas de la disolución de analito. El aislante de la compuerta del ISFET puede estar fabricado con Al_2O_3 , Si_3N_4 y Ta_2O_5 , cuyas propiedades resultan más convenientes respecto al SiO_2 del MOSFET.

La superficie sensible a los iones del ISFET presenta sensibilidad natural a los cambios del pH, pero el dispositivo se puede modificar para que adquiera sensibilidad a otras especies. Para ello, el aislante de la compuerta de nitruro de silicio se recubre con un polímetro, el cual contiene moléculas que tienden a formar complejos con especies que no sean los iones hidronio. Además, se fabrican diversos ISFET con el mismo sustrato, de modo que sean posibles varias medidas simultáneas. Se puede conseguir que todos los ISFET detecten

la misma especie, para mejorar la exactitud y fiabilidad, o bien recubrir cada uno de ellos con un polímetro distinto, de modo que se realicen medidas de varias especies distintas.

Existen ciertas características de los ISFET, de las cuales se pueden mencionar principalmente las siguientes:

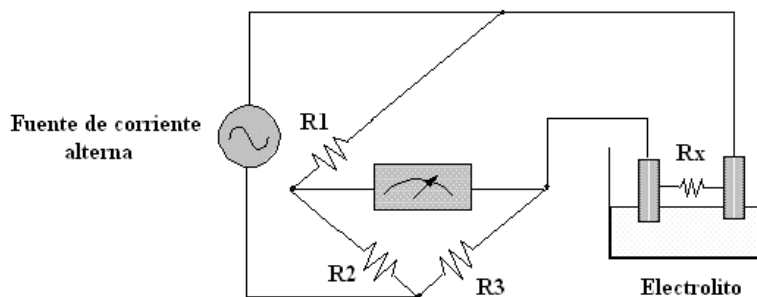
1. En tamaño del sensor ISFET puede variar entre 1 a 2 mm².
2. Los ISFET son sensibles a la luz y este fenómeno está vinculado a la ausencia de un metal sobre el dieléctrico de su compuerta, y también, al hecho de que a la hora de encapsularlo se deja al descubierto tanto parte de las difusiones como la puerta selectiva a iones que esté en contacto con la solución a analizar.
3. Poseen rápido tiempo de respuesta en comparación con los electrodos de vidrio.
4. Los ISFET presentan una inestabilidad térmica que se traslada a las medidas. Generalmente es necesario que el sensor funcione a temperatura constante para lograr resultados confiables. Sin embargo estas variaciones se pueden evitar utilizando circuitos que proporcionen estabilidad térmica.
5. El proceso de encapsulación y aislamiento de los contactos eléctricos es el más crítico de la fabricación del sensor ya que de él depende el buen aislamiento eléctrico del dispositivo y su tiempo de vida.
6. Una de las causas más importantes de la degradación del sensor es la filtración de la solución líquida, provocando corrientes de fuga entre los contactos y se podría provocar un cortocircuito.

2.4. Medición de conductividad

2.4.1. Generalidades

La medida de la resistencia eléctrica de una solución es la base de la medida de la conductancia de la misma. Para la medición de la resistencia de una disolución, se utiliza un puente de *Wheatstone* con una fuente alterna, al cual se le suele llamar puente de *Kohlrausch*. Este puente se ilustra en la siguiente figura:

Figura 10. Puente de Kohlrausch para la medición de resistencia.



Como se puede observar, el puente consta de 4 resistencias, en las cuales una de ellas es la resistencia de la disolución (R_x). La ecuación que rige el comportamiento de cada una de las resistencias se expresa como:

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3}$$

Como se observa en la figura 10, se encuentra conectado un galvanómetro, el cual indicará un valor nulo (0V), en el momento que todas las resistencias del puente son iguales. Al variar R_x , el puente estará en

desequilibrio y se originará una pequeña diferencia de potencial entre las terminales del galvanómetro.

En los primeros intentos para medir la conductividad de una disolución electrolítica se utilizó la corriente continua (por ejemplo una batería), pero esta corriente producía la descomposición electrolítica de conductividades en algunos electrodos, originando la polarización de los mismos. Es por eso que en las técnicas de medición de la conductividad, se incluye una fuente de corriente alterna para evitar fenómenos de electrólisis.

Los conductímetros operan con corriente alterna de baja amplitud (hasta 10V AC, dependiendo del modelo) para alimentar al puente, y la frecuencia suele ser menor a 1KHz ya que con frecuencias mayores la capacitancia de la celda provoca errores de medición debido a los cambios de fase en la corriente, que son difíciles de compensar.

Una celda tradicional para la medición de conductividad se puede apreciar en la siguiente figura:

Figura 11. Celda medidora de conductividad de disoluciones.



Todo diseño de una celda de medición de conductividad debe de cumplir con una buena aproximación, y generalmente trabajar en un rango específico

de resistencias medidas. Un valor efectivo de este rango de resistencias se encuentra de 100 a 200K Ω (la resistencia del agua es aproximadamente 200K Ω).

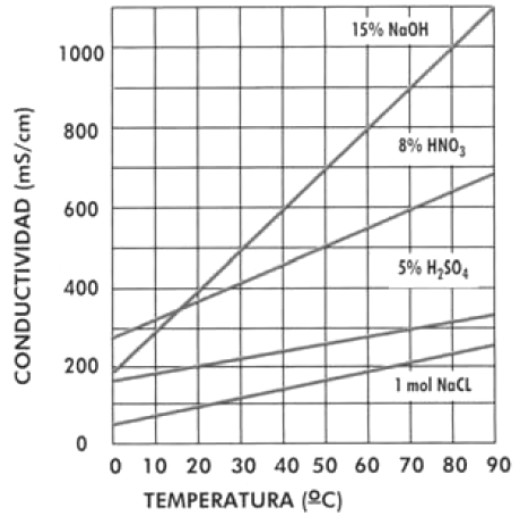
En un puente de *Kohlrausch* se esperaría que la impedancia medida de la disolución fuera puramente resistiva. Sin embargo, dado que la celda de conductividad consiste en dos electrodos (dos placas) separados a una distancia, la estructura se asemeja a la de un capacitor. Es por eso que cada celda de medición de conductividad posee un capacitor en paralelo con la resistencia de la disolución, con el fin de eliminar la reactancia capacitiva y que la impedancia medida sea puramente resistiva. En un puente de conductividad bien diseñado, todos los brazos deben funcionar prácticamente como puras resistencias.

2.4.2. Factores que influyen sobre la conductividad

El primer factor a mencionar que afecta en las mediciones de conductividad es la concentración de la solución, que se refiere básicamente a la cantidad y estado de la misma. Sin embargo, el factor “externo” que afecta en las mediciones de conductividad es la *temperatura de la solución*.

La figura 12 muestra los efectos que la temperatura tiene en la conductividad de los iones. Los coeficientes de temperatura son siempre positivos, debido a que la velocidad de los iones aumenta con la temperatura, incrementando su movilidad. Al mismo tiempo, la viscosidad de la solución disminuye, resultando en menor resistencia a su movimiento, con lo que también se aumenta la movilidad.

Figura 12. Variación de la conductividad respecto a la temperatura.



Cuando la medida de la conductividad se realiza a temperatura distinta a la de referencia, los datos de la medida se suelen **normalizar** a los que tendría dicha temperatura de referencia (por ejemplo 25⁰C). Para lograrlo se montan sensores de temperatura en las sondas de medida cuyas señales se usan por los circuitos de medida que están configurados para pendientes de temperatura similares a los de la solución.

Los modernos instrumentos incorporan archivos de datos de características de algunas soluciones patrón (conductividad, concentración, etc.), los cuales miden la conductividad de la muestra y elaboran las correcciones necesarias para proporcionar un valor de ésta a la temperatura de referencia, cuya exactitud solo está limitada por el número y los valores almacenados.

2.4.3. Cálculo de conductividad

La conductividad a cualquier temperatura puede calcularse como

$$\sigma_T = \sigma_R [1 + T_C (T - T_R)] \quad (2.5)$$

En donde:

- σ_T : Conductividad a la temperatura de interés.
- σ_R : Conductividad a la temperatura de referencia.
- T_C : Coeficiente de temperatura para una solución dada.
- T : Temperatura de interés.
- T_R : Temperatura de referencia.

Tabla VI. Coeficientes de temperatura de algunas soluciones típicas.

Soluto a 25 °C	Concentración	Valores T_C
HCl	10 % en peso	1.56
KCl	10 % en peso	1.88
H ₂ SO ₄	50 % en peso	1.93
NaCl	10 % en peso	2.14
HF	1.5 % en peso	7.20
HNO ₃	21 % en peso	31.00

3. MICROCONTROLADORES

3.1. Generalidades

Para definir el concepto de un microcontrolador, es necesario hablar primero de lo que es un controlador. Un **controlador** es un dispositivo electrónico que se emplea para el gobierno de uno o varios procesos. En la actualidad, todos los elementos del controlador se han podido incluir en un chip, el cual recibe el nombre de **microcontrolador (PIC)**.

Un microcontrolador dispone normalmente de los siguientes componentes en su interior:

- Procesador o CPU (Unidad Central de Proceso).
- Memoria RAM para contener los datos.
- Memoria de almacenamiento externo y del programa tipo ROM/EPROM.
- Líneas de entrada/salida (E/S) para comunicarse con el exterior.
- Convertidores analógico-digital (ADC) y digital-analógico (DAC).
- Protocolos de comunicación serial y paralelo.
- Generador de impulsos de reloj que sincroniza todo el sistema.

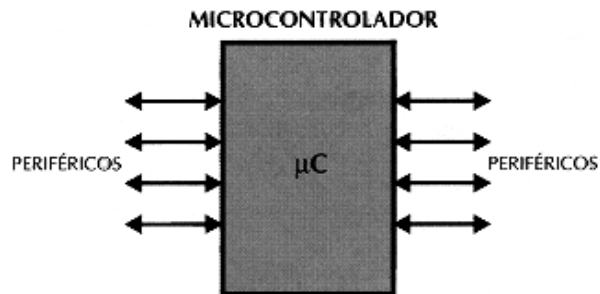
Los microcontroladores más avanzados pueden contener otros tipos de funciones para aplicaciones de mayor nivel como:

- USB (Universal Serial Bus), que es un moderno bus serial para los PC.

- Bus I²C, que es una interfaz serial para la comunicación de dispositivos.
- CAN (Controller Area Network), para permitir la adaptación con redes locales.

Los fabricantes de microcontroladores ofertan un elevado número de modelos diferentes, desde los más sencillos hasta los más potentes. Es posible seleccionar la capacidad de las memorias, el número de líneas de E/S, la cantidad y potencia de los elementos auxiliares, la velocidad de funcionamiento, etc. En la figura 13 se observa el esquema básico de un microcontrolador.

Figura 13. Sistema de un microcontrolador.



Entre algunas empresas dedicadas a la fabricación de microcontroladores se pueden mencionar: Microchip, Siemens, Intel, Motorola, Texas Instruments, entre otros. Los microcontroladores que utilizaremos en nuestro diseño son los ofrecidos por la empresa Microchip.

3.2. Tipos de microcontroladores

La clasificación de los microcontroladores puede volverse demasiado compleja si tomamos como base el tamaño de memoria, tipo de memoria, velocidad, módulos periféricos, etc. Microchip ha dividido a sus microcontroladores en tres gamas particulares, que toman como parámetro de

clasificación el tamaño de las instrucciones de los microcontroladores “PIC” de registros de memoria de 8 bits. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, existen tres clasificaciones:

- **Gama baja.** En esta gama se encuentran todos los PIC’s que cuentan con instrucciones de 12 bits de largo, poseen memoria flash, memoria RAM y memoria EEPROM. Dentro de esta clasificación se encuentran los PIC de las series PIC12CXX y PIC16CX5. Estos PIC’s cuentan hasta con 33 instrucciones.

- **Gama media.** Abarca todos los PIC’s de instrucciones de 14 bits de largo, también poseen memorias tipo flash, RAM y memoria tipo EEPROM. Estos PIC’s cuentan con un juego de 35 instrucciones o más. Dentro de esta gama se encuentran los PIC16CXXX y los PIC16FXXX.

- **Gama alta.** Esta es la última generación de microcontroladores construidos por Microchip, que poseen instrucciones de 16 bits de largo. Estos poseen una mayor capacidad de memoria que cualquier otra gama, además de un juego de 76 instrucciones. Los PIC17CXX, los PIC18CXXX y los PIC18FXXX se encuentran dentro de esta clasificación.

3.3. Arquitectura

Aunque inicialmente todos los microcontroladores adoptaron la arquitectura clásica de Von Neumann, en el momento presente se impone la arquitectura Harvard. La arquitectura de Von Neumann se caracteriza por disponer de una sola memoria principal en donde se almacenan datos e instrucciones de forma indistinta. A dicha memoria se accede a través de un sistema de buses único (direcciones, datos y control).

La arquitectura Harvard dispone de dos memorias independientes una, que contiene sólo instrucciones y otra, sólo datos. Ambas disponen de sus respectivos sistemas de buses de acceso y es posible realizar operaciones de acceso (lectura o escritura) simultáneamente en ambas memorias. Los microcontroladores (PIC) responden a la arquitectura Harvard.

3.4. El procesador o CPU

Es el elemento más importante del microcontrolador y determina sus principales características, tanto a nivel hardware como software. Se encarga de direccionar la memoria de instrucciones, recibir el código de la instrucción en curso, su decodificación y la ejecución de la operación que implica la instrucción, así como la búsqueda de los operandos y el almacenamiento del resultado.

3.5. Memoria

En los microcontroladores la memoria de instrucciones y datos está integrada en el propio chip. Una parte debe ser no volátil, tipo ROM, y la otra parte de memoria será volátil tipo RAM.

3.5.1. Memoria RAM

Este tipo de memoria se considera volátil, esto significa que los datos se perderán a la hora de desconectar la fuente de poder al microcontrolador. Es un tipo de memoria de solo lectura, de poca capacidad y se destina a guardar las variables y los datos. Están comprendidas generalmente entre el rango de 20 a 512 bytes.

3.5.2. Memoria ROM

Es un tipo de memoria no volátil, esto significa que los datos permanecen en memoria aun cuando se desconecte la fuente de poder al microcontrolador. Los diseñadores de microcontroladores utilizan cantidades de memoria entre el rango de 512 y 8 k bytes. Es en este tipo de memoria en donde se almacena el programa del microcontrolador. Existen varios tipos de memoria ROM y las más importantes que se incluyen en la fabricación de los microcontroladores actuales se describen a continuación.

3.5.2.1. EPROM

Los microcontroladores que disponen de memoria EPROM (Erasable Programmable Read Only Memory) pueden borrarse y grabarse varias veces. La grabación se realiza desde un grabador en la PC. Si posteriormente se desea borrar el contenido, disponen de una ventana de cristal en su superficie por la que se somete a la EPROM a rayos ultravioleta durante varios minutos. Los encapsulados son cerámicos.

3.5.2.2. EEPROM

Las EEPROM (Electrical Erasable Programmable Read Only Memory) son memorias de sólo lectura, programables y borrables eléctricamente. Tanto la programación como el borrado, se realizan eléctricamente desde el propio grabador y bajo el control programado de un PC. Son cómodas y rápidas en cuanto a su grabado y operación. No disponen de ventana de cristal.

Los microcontroladores que posean memoria EEPROM, una vez instalados en el circuito pueden grabarse y borrarse cuantas veces se quiera sin

ser retirados de dicho circuito. El número de veces que puede grabarse y borrarse una memoria EEPROM es finito, por lo que no es recomendable una reprogramación continua.

3.5.2.3. FLASH

Se trata de una memoria no volátil que se puede escribir y borrar. La memoria FLASH es programable en el circuito, es muy rápida, soporta más ciclos de escritura/borrado y consume menos potencia de la fuente. La alternativa FLASH está recomendada frente a la EEPROM cuando se requiere gran cantidad de memoria de programa no volátil.

3.6. Puertos de Entrada y Salida

La principal utilidad de las patillas que contiene un microcontrolador en el exterior es soportar las líneas de E/S que comunican al computador interno con los periféricos exteriores. Según los controladores de periféricos que posea cada modelo de microcontrolador, las líneas de E/S se destinan a proporcionar el soporte a las señales de entrada, salida y control.

3.7. Reloj principal

Todos los microcontroladores disponen de un circuito oscilador que genera una señal alterna de alta frecuencia, que configura los impulsos de reloj usados en la sincronización de todas las operaciones del sistema.

Generalmente, el circuito de reloj está incorporado en el microcontrolador y sólo se necesitan unos pocos componentes exteriores para seleccionar y establecer la frecuencia de trabajo. Dichos componentes suele ser cristales de

cuarzo junto a elementos pasivos (redes resistencia-capacitor). Al aumentar la frecuencia de reloj se disminuye el tiempo en que se ejecutan las instrucciones, pero a consecuencia de esto se tiene un incremento del consumo de energía.

3.8. Herramientas de programación

3.8.1. Generalidades

Entre las herramientas principales que se tienen a disposición para la programación de un microcontrolador son las siguientes:

- **Ensamblador.** La programación en lenguaje ensamblador puede resultar complicada para un principiante, pero permite desarrollar programas muy eficientes, ya que proporciona al programador el dominio absoluto del sistema. Se suelen distribuir gratuitamente a través de Internet.

- **Compilador.** La programación en un lenguaje de alto nivel (como C, Pascal, Visual Basic) permite disminuir el tiempo de programación de un microcontrolador, y algunas de ellas se encuentran disponibles gratuitamente o en versiones demo.

- **Depuración.** Debido a que los microcontroladores van a controlar dispositivos físicos, los desarrolladores necesitan herramientas que les permitan comprobar el buen funcionamiento del microcontrolador cuando es conectado al resto de circuitos.

- **Simulador.** Son capaces de ejecutar en un PC programas realizados para el microcontrolador. Su inconveniente es que es difícil simular la entrada y salida de datos del microcontrolador y que no toman en cuenta los posibles ruidos en

las entradas.

- **Grabador.** Un grabador es un programa de PC que permite grabar a un microcontrolador el código de programación (en valor hexadecimal) generado por un compilador. El microcontrolador es montado en un circuito llamado comúnmente “quemador”, cuya interfase a la PC puede ser serial, paralela o USB.

3.8.2. El compilador *MikroBasic*

El compilador y simulador MikroBasic es un software desarrollado por la empresa mikroElektronika, el cual consta de una amplia variedad de librerías que permiten una programación efectiva y fácil acceso al usuario. Entre unas de las características que posee este compilador se pueden mencionar:

- Permite escribir el programa en lenguaje BASIC.
- Utilización de librerías incluidas para el mejoramiento y rapidez de adquisición de datos, memoria, display's, conversiones y comunicaciones.
- Monitorear la estructura del programa, variables, y funciones utilizando un “explorador de código”.
- Generación de archivo ensamblador (ASM) y un hexadecimal (HEX) estándar compatible con otros programas.
- Un “debugger” para inspeccionar el flujo del programa paso a paso.
- Amplia variedad de librerías de microcontroladores.
- Mapas de visualización de memoria ROM y RAM.

Básicamente, el archivo de código fuente contiene 2 secciones: la declaración y el cuerpo del programa. Las declaraciones deben estar en su

lugar apropiado en el código, de cualquier forma el compilador generará errores. El siguiente modelo puede seguirse para una programación efectiva:

```
program <nombre del programa>  
include <incluir las librerías a utilizar>
```

```
declaración de constantes  
declaración de variables  
declaración de símbolos  
declaración de procedimientos
```

```
main:
```

```
CODIGO DEL PROGRAMA
```

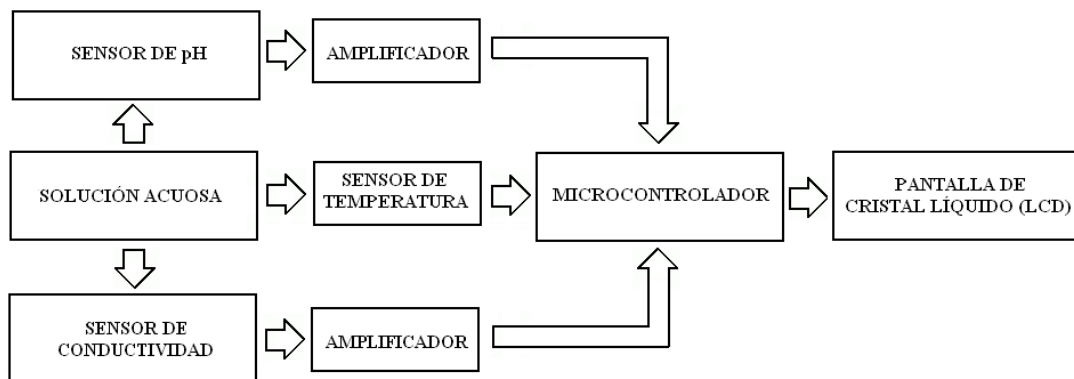
```
end.
```


4. DISEÑO DE UN EQUIPO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DEL PH EN SOLUCIONES QUÍMICAS

4.1. Diagrama de bloques

El diagrama de bloques general propuesto para el diseño del dispositivo se muestra en la siguiente figura:

Figura 14. Diagrama de bloques general del dispositivo propuesto.



Básicamente, el dispositivo en conjunto constará de la solución acuosa (electrolito) a analizar en la cual se sumergirá un sensor de temperatura. La solución acuosa estará en contacto también con dos sensores; uno de ellos es el sensor de pH el cual se ha propuesto que sea el electrodo de vidrio combinado ya que éste es el que se utiliza en la mayoría de laboratorios actualmente. El análisis del diseño también cubrirá la utilización del transistor

ISFET, y posteriormente se hará un análisis de factibilidad del empleo de ambos sensores. El otro sensor sumergido en la disolución consta de una celda de medición de conductividad, cuyo sistema de medición se ha añadido como una mejora al dispositivo medidor de pH propuesto.

Los amplificadores conectados a la salida de cada sensor servirán para “amplificar” la pequeña salida de voltaje que proporcionan cada uno de los sensores. Las salidas de los 2 amplificadores se conectarán a 3 canales de conversión analógico-digital del microcontrolador, el cual procesará digitalmente las señales obtenidas y calculará los parámetros de interés: pH, temperatura, resistencia y conductividad.

Finalmente, el microcontrolador se encargará de presentar los parámetros mencionados anteriormente por medio de una pantalla de cristal líquido (LCD). Otra importante característica del diseño es la utilización de una memoria EEPROM externa conectada al microcontrolador para el almacenamiento de algunas variables medidas, y ciertos datos para llevar a cabo la calibración.

Para entender el funcionamiento de cada etapa, en las próximas secciones se estudiarán cada uno de los dispositivos necesarios para llevar a cabo la tarea de cada una de ellas. Los dispositivos a utilizar son: sensores, amplificadores operacionales, generador de señales alternas, microcontrolador PIC16F877A, pantalla LCD y memoria externa EEPROM.

4.2. Transductores

4.2.1. Definición

Para cualquier dispositivo de medición, generalmente se emplean dos

términos: transductor y sensor. Existe cierta diferencia entre ambos, y es que un transductor es un dispositivo que transforma un tipo de variable física (por ejemplo, fuerza, presión, temperatura, velocidad, etc.) a otra. Un sensor es un transductor que se utiliza para medir una variable física de interés.

Cada uno de los dispositivos sensores a utilizar en nuestro diseño se encargará de detectar las variables de interés y proporcionar una señal respectiva a un circuito de adquisición, el cual proporcionará al microcontrolador una señal, la cual será procesada con el fin de obtener la variable de interés.

Los transductores pueden clasificarse en dos tipos básicos, dependiendo de la forma de la señal convertida. Los dos tipos son:

- Transductores analógicos.
- Transductores digitales.

Los **transductores analógicos** proporcionan una señal analógica continua, por ejemplo voltaje o corriente eléctrica. Esta señal puede ser tomada como el valor de la variable física que se mide.

Los **transductores digitales** producen una señal de salida digital, en la forma de un conjunto de bits de estado en paralelo o formando una serie de pulsaciones que pueden ser contadas. En alguna manera, estas señales digitales representan el valor de la variable medida.

4.2.2. Características

En general, los sensores deben de cumplir con ciertas características respecto a su operación, las cuales son:

- **Exactitud.** La exactitud de la medición debe ser lo muy alta posible. Se entiende por exactitud que el valor verdadero de la variable se pueda detectar sin errores sistemáticos positivos o negativos en la medición. Sobre varias mediciones de la variable, el promedio de error entre el valor real y el valor detectado tenderá a ser cero.

- **Precisión.** La precisión de la medición también debe ser muy alta. La precisión significa si existe o no una pequeña variación aleatoria en la medición de la variable. La dispersión en los valores de una serie de mediciones será mínima.

- **Rango de funcionamiento.** El sensor debe de tener un amplio rango de funcionamiento y debe ser exacto y preciso en todo el rango.

- **Velocidad de respuesta.** El transductor debe ser capaz de responder a los cambios de la variable detectada en un tiempo mínimo. Lo ideal sería una respuesta instantánea.

- **Calibración.** El sensor debe ser fácil de calibrar. El tiempo y los procedimientos necesarios para llevar a cabo el proceso de calibración deben ser mínimos. Además, el dispositivo no debe necesitar una recalibración frecuente. El término desviación se aplica con frecuencia para indicar la pérdida gradual de exactitud del sensor que se produce con el tiempo y el uso, con lo cual hace necesaria su recalibración.

- **Fiabilidad.** El sensor debe tener una alta fiabilidad. No debe estar sujeto a fallos frecuentes durante el funcionamiento.

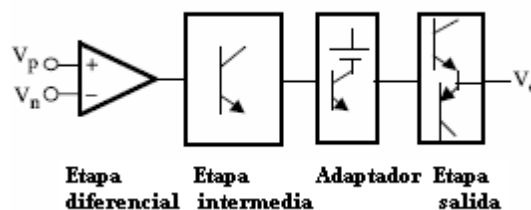
4.3. Amplificadores Operacionales

4.3.1. Generalidades

Los amplificadores operacionales (OP AMPS) son dispositivos construidos con tecnología CMOS (semiconductor metal óxido complementario). Su principal aplicación consiste en “amplificar” una señal de voltaje relativamente pequeña, a una señal de voltaje grande.

Los amplificadores operacionales son fabricados a base de circuitos integrados y están constituidos por muy diversas y complejas configuraciones que dependen de sus prestaciones y de la habilidad del diseñador a la hora de combinarlas. Internamente un OP AMP está construido con las siguientes etapas: amplificador diferencial de entrada, etapa amplificadora, adaptador y desplazamiento de nivel, y etapa de salida. El diagrama de bloques se muestra en la siguiente figura:

Figura 15. Diagrama de bloques de un amplificador operacional.



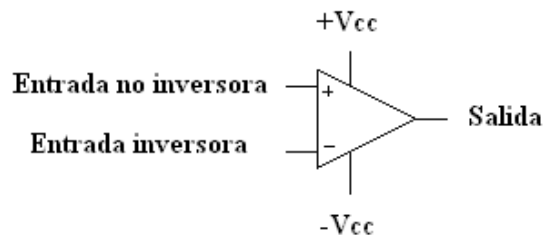
La etapa diferencial presenta las siguientes características: tiene dos entradas (inversora y no inversora), las señales van directamente acopladas a las entradas y presentan una salida de voltaje muy pequeña. El amplificador intermedio proporciona la ganancia de voltaje suplementaria y suele ser construido con transistores bipolares de tal manera de proporcionar una

ganancia grande y asimismo, una alta impedancia de entrada para minimizar su efecto de carga. El adaptador permite acoplar la etapa amplificadora con la etapa de salida.

El amplificador operacional más conocido actualmente es el OP AMP 741. Este circuito integrado requiere ser polarizado con dos tensiones de corriente continua para su operación, las cuales no deben superar a los $\pm 15V$.

El OP AMP es un amplificador de muy alta ganancia, por ejemplo, el 741 tiene una ganancia de 200. Aunque a veces no se indica en su diagrama, todos los OP AMPS son alimentados con voltajes simétricos de valor $\pm V_{cc}$; recientemente han sido puestos algunos en el mercado con polarización simple. Las entradas, identificadas por signos positivos y negativos, son denominadas entradas invertidas y no-invertidas.

Figura 16. Símbolo de un amplificador operacional.



Si denominamos V_p y V_n a las tensiones aplicadas en entrada de un OP AMP, se define el voltaje de entrada en modo diferencial, V_d , y modo común, V_c , como:

$$V_d = V_p - V_n$$

$$V_c = \frac{V_p + V_n}{2}$$

El voltaje de salida del amplificador operacional se puede expresar como:

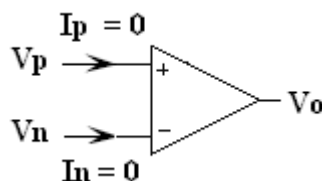
$$V_o = A_d * V_d + A_c * V_c$$

El parámetro A_d , denominado ganancia en modo diferencial, viene especificado en las hojas de datos del OP AMP como la gran ganancia de señal de voltaje, o bien como la ganancia de voltaje en lazo abierto. La A_c , o ganancia en modo común no se indica directamente, sino a través del parámetro de relación de rechazo en modo común o CMRR (Common-Mode Rejection Ratio) definido como:

$$CMRR = \frac{A_d}{A_c}$$

Al OP AMP mostrado en la siguiente figura se le denomina amplificador operacional ideal:

Figura 17. Amplificador operacional ideal.



Un amplificador operacional ideal presenta las siguientes características:

- Resistencia de entrada ∞ .
- Resistencia de salida 0Ω .
- Ganancia en voltaje en modo diferencial ∞ .
- Ganancia en voltaje en modo común 0 (CMRR = ∞).
- Corrientes de entrada nulas ($I_P = I_N = 0$).
- Ancho de banda ∞ .
- Ausencia de desviación en las características con la temperatura.

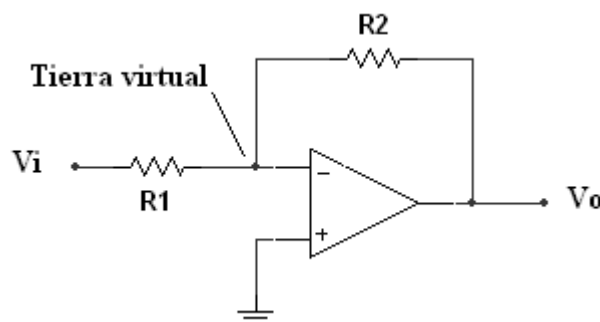
El modelo del OP AMP ideal solo es un concepto idealizado del amplificador operacional real, sin embargo resulta muy práctico y se acerca con mucha exactitud al comportamiento real de estos circuitos.

4.3.2. Configuraciones básicas

Existen ciertas configuraciones básicas de los OP AMPS, las cuales se muestran a continuación:

- **Amplificador inversor.** La ganancia de tensión del amplificador inversor se obtiene analizando el circuito y aplicando las características del OP AMP ideal.

Figura 18. Amplificador operacional inversor.



Si las corrientes a través de las líneas de entrada son nulas, se cumple

$$\frac{V_i - V_n}{R_1} = \frac{V_n - V_o}{R_2}$$

En el OP AMP ideal $V_n = V_p$. Pero en este caso $V_p = 0 \rightarrow V_n = 0$, y por ello, a éste nodo se le denomina “tierra virtual” al tener una tensión de 0 V. Si $V_n = 0$, resulta que la ganancia es:

$$A = \frac{V_o}{V_i} = -\frac{R_2}{R_1}$$

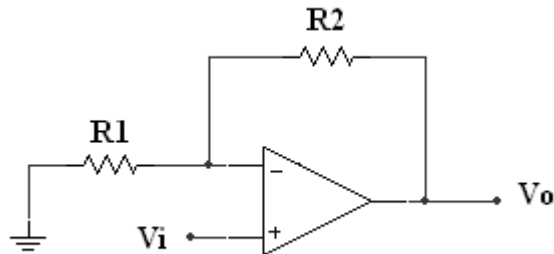
El término “inversor” es debido al signo negativo de esta expresión que indica un desfase de 180° entre la entrada y salida. La impedancia de entrada de este circuito es R_1 .

• **Amplificador no - inversor.** La ganancia de voltaje del amplificador no inversor se resuelve de manera similar al anterior caso a partir de las siguientes ecuaciones:

$$V_n = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

$$V_n = V_p = V_i$$

Figura 19. Amplificador operacional no-inversor.



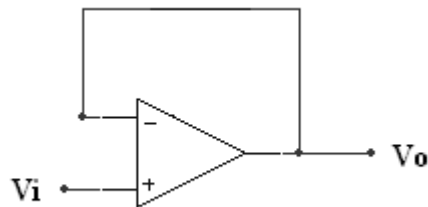
de tal manera que

$$A = \frac{V_o}{V_i} = 1 + \frac{R_2}{R_1}$$

La impedancia de entrada para esta configuración es ∞ .

• **Seguidor de voltaje.** Se le llama así a esta configuración, ya que en todo momento el voltaje de salida siempre será igual al voltaje de entrada. Esta configuración es utilizada como un acoplador de impedancias, ya que posee alta resistencia de entrada y baja resistencia de salida, sin alteraciones al voltaje de entrada.

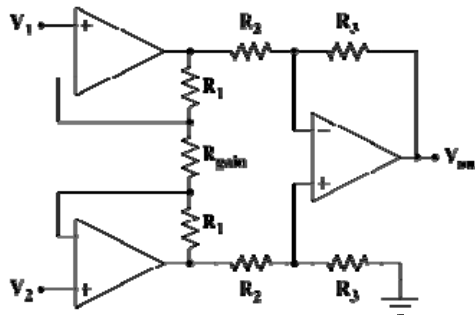
Figura 20. Amplificador operacional seguidor de voltaje.



4.3.3. Amplificadores de instrumentación

Un amplificador de instrumentación es un dispositivo creado a partir de amplificadores operacionales. Está diseñado para tener una alta impedancia de entrada y un alto rechazo al modo común (CMRR). Se puede construir a base de componentes discretos o se puede encontrar encapsulado. La operación que realiza este dispositivo es la resta de sus dos entradas y multiplicada por un factor llamado ganancia.

Figura 21. Estructura de un amplificador de instrumentación.



Los amplificadores de instrumentación son muy utilizados para amplificar señales de voltaje muy pequeñas (en el orden de los mV). El voltaje de salida para la figura 21, viene dado por:

$$V_{out} = (V_2 - V_1) * \left(1 + \frac{2 * R_1}{R_G}\right) * \frac{R_3}{R_2}$$

y si se tiene que $R_2 = R_3$, entonces:

$$V_{out} = (V_2 - V_1) * \left(1 + \frac{2 * R_1}{R_G}\right)$$

En los circuitos integrados suele encapsularse todo el conjunto de OP AMPS y resistencias, excepto la resistencia R_G que controla la ganancia.

Un amplificador de instrumentación disponible en circuito integrado es el AD620. La utilización de estos dispositivos permite controlar fácilmente la ganancia en el rango de 1 a 1,000, a través de una resistencia que se conecta entre unas de sus terminales que suele variarse a un valor deseado. La ecuación que describe el comportamiento de la ganancia en base a esta resistencia de ganancia es:

$$G = \frac{49,400}{R_G} + 1 \quad (4.1)$$

Si se desea una ganancia de la unidad, simplemente la resistencia R_G no se conecta en el circuito.

4.4. Microcontrolador PIC16F877A

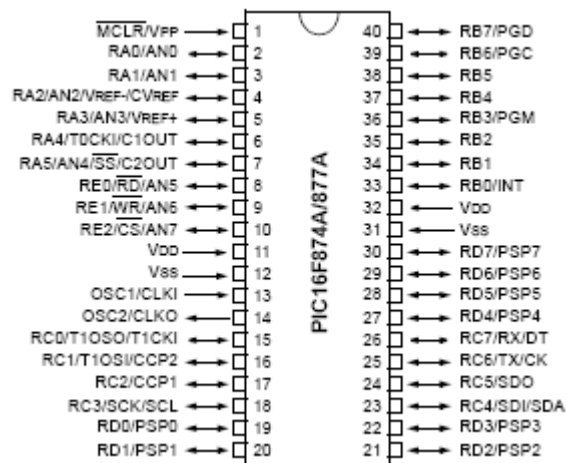
4.4.1. Características

El microcontrolador PIC16F877A de Microchip pertenece a la gama media de los microcontroladores. Entre sus principales características se pueden mencionar las siguientes:

- Arquitectura Harvard.
- Tecnología CPU RISC.
- Tecnología CMOS.
- Bus de direcciones de 16 bits.
- Bus de datos de 8 bits.
- 5 puertos de entrada/salida.

- 8 canales de convertidores ADC de 10 bits de cada uno.
- 368 bytes de memoria de datos (RAM).
- 256 bytes de memoria de datos EEPROM.
- Hasta 8k x 14 bits de memoria Flash de programa.
- Frecuencia de operación de 0 a 20 MHz.
- Voltajes de operación V_{DD} desde 2.5v hasta 6 V.
- Disponible en empaquetado de 40 pines PDIP (Plastic Dual In Line Package).

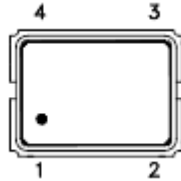
Figura 22. Empaquetado de 40 pines PDIP del PIC16F877A de Microchip.



4.4.2. Configuración del oscilador

El PIC16F877A puede operar con diversas conexiones para proporcionar la señal de reloj. El usuario puede seleccionar estos modos programando 2 bits de configuración: FOSC0 y FOSC1 que corresponden a los bits 0 y 1 de un registro de configuración que se localiza en la dirección 2007h. La señal de reloj se proporcionará a través de un oscilador de cristal TTL de 20MHz (en modo HS, alto consumo) conectado al pin 13 del microcontrolador. Las conexiones de este tipo de oscilador se muestran en la siguiente figura:

Figura 23. Esquema de un oscilador de cristal TTL.



Donde:

Pin 1: no conexión.

Pin 2: referencia (tierra).

Pin 3: Salida.

Pin 4: Vcc (5V).

Al crear un programa en el compilador MikroBasic, se le pregunta al usuario qué microcontrolador utilizará y a la frecuencia que desee operarlo, por lo tanto basta saber los rangos del oscilador que el microcontrolador admite y la conexión de los mismos.

4.4.3. Puertos de entrada y salida

4.4.3.1. Descripción

El microcontrolador PIC16F877A posee 5 puertos de entrada / salida denominados PORTA, PORTB, PORTC, PORTD y PORTE. Estos puertos son totalmente programables, es decir, sus líneas pueden ser configuradas para trabajar como entradas o como salidas a selección del programador. A cada uno de los puertos se les asigna un registro el cual viene especificado por un número hexadecimal.

- **PORTA (05h).** Corresponde a las líneas bidireccionales de RA5 hasta RA0. Es configurado a través del registro TRISA (85h) en donde se programa cada línea del puerto A (“1” como entrada y “0” como salida). Una característica importante de este puerto es que aquí se encuentran las líneas del conversor ADC, por lo que se tendrá que especificar a la hora de la programación del mismo.

- **PORTB (06h, 106h).** Es un puerto de 8 bits y todas sus líneas son bidireccionales (RB0,...RB7) y trabaja en forma similar al puerto A. Es configurado a través del registro TRISB (86h, 186h).

- **PORTC (07h).** El puerto C consta de 8 líneas bidireccionales (RC0,...RC7). Trabaja en forma similar a los dos puertos anteriores y es configurado a través del registro TRISC (87h).

- **Los puertos D y E.** El puerto D es un puerto de 8 líneas configurables como entradas o salidas mediante el registro TRISD (88h) y cuyas líneas pueden ser accedidas mediante el registro PORTD (08h). El Puerto E sólo posee 3 líneas configurables como entradas o salidas mediante los 3 bits menos significativos del registro TRISE (89H). Sus líneas pueden ser accedidas mediante los 3 bits menos significativos del registro PORTE (09H). Las líneas del puerto E están también compartidas con el convertidor ADC, por ello, antes de usarlas deberán ser configuradas como entradas/salidas digitales o analógicas.

4.4.3.2. Configuración

Cada uno de los puertos mencionados anteriormente puede ser configurados en MikroBasic de una forma muy sencilla. Por ejemplo si se desea configurar el puerto B como salida y el puerto D como entrada, solo es cuestión

de asignarle el valor (binario o hexadecimal) al registro de configuración:

TRISB = \$0
TRISD = %11111111

Si se desea enviar el byte “10101010” a través de cada una de las líneas del puerto B, bastará con utilizar el comando:

PORTB = %10101010

4.4.4. Convertidor analógico - digital (ADC)

4.4.4.1. Generalidades

Un convertidor analógico-digital es un dispositivo electrónico capaz de convertir una señal analógica en un valor digital discreto. Cada uno de estos conversores están disponibles en el mercado como circuito integrado, y lo que determina la efectividad de estos dispositivos es su velocidad de conversión y que tantos bits sea capaz de convertir.

Los ADC poseen dos señales de entrada llamadas V_{ref}^+ y V_{ref}^- y determinan el rango en el cual se convertirá una señal de entrada.

El dispositivo establece una relación entre su entrada (señal analógica) y su salida (digital) dependiendo de su resolución. Esta resolución se puede saber, siempre y cuando conozcamos el valor máximo que la entrada de información utiliza y la cantidad máxima de la salida en dígitos binarios, y se calcula como:

$$R = \frac{V_{ref}^+ - V_{ref}^-}{2^n - 1} \quad (4.2)$$

En donde

- n = número de bits de convertidor.
- R = resolución del ADC.

4.4.4.2. El módulo ADC del PIC16F877A

4.4.4.2.1. Generalidades

Los PIC16F877A poseen un módulo ADC interno que les permite manejar entradas analógicas a través del puerto A. El tipo de convertidor de ADC que posee el PIC es de “aproximaciones sucesivas” de 10 bits. Este tipo de convertidores consta de un convertidor digital analógico, un comparador y un registro de aproximación sucesiva (SAR). Se necesita una terminal para el voltaje de entrada analógica V_{in} y la salida digital está disponible en forma serial o paralela.

Se requiere un mínimo de 3 terminales de control: a) inicio de conversión, que da inicio a la secuencia de conversión A/D, b) fin de conversión que indica cuándo se termina la conversión y c) una terminal externa de reloj que establece el tiempo para completar cada conversión. El tiempo que tarda una conversión analógica a digital dependerá tanto del periodo del reloj T como del número de bits n . La relación es:

$$T_c = T(n + 1)$$

Todo convertidor ADC requiere voltajes de referencia que determinan el valor de mínima escala (V_{REF^-}) y el de plena escala (V_{REF^+}), de manera que la conversión del voltaje analógico de entrada V_{in} producirá un valor equivalente binario D en un rango desde 0 hasta 2^n . El valor digital D viene dado mediante la siguiente fórmula:

$$D = \frac{V_{in}}{R} \quad (4.3)$$

La elección más común es que en la ecuación (4.2), $V_{REF^+} = V_{cc} = 5\text{ V}$ y $V_{REF^-} = \text{GND} = 0\text{ V}$. Como el PIC16F877A posee 10 bits de conversión, la ecuación (4.3) se simplifica a:

$$D = 204.6 * V_{in} \quad (4.4)$$

de donde se puede ver que cuando V_{in} varía en todo su rango (desde 0 hasta 5V), el valor obtenido D varía también en todo su rango, de 0 a 1023.

4.4.4.2.2. Los registros del ADC

A continuación se presenta un resumen de los 3 registros relacionados con la operación del convertidor:

1. **ADCON0 (1Fh)**. Es un registro de control del ADC y es manejado con los siguientes bits:

- Bits 7-6 **ADCS1:ADCS0**. Selección de reloj de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla VII. Bits de selección de reloj para el ADC del PIC16F877A.

ADCS1	ADCS0	Frecuencia seleccionada
0	0	FOSC/2
0	1	FOSC/8
1	0	FOSC/32
1	1	FRC (oscilador RC interno)*

- Bits 5-3 **CHS2:CHS0**. Selección de canal analógico a convertir. Se selecciona uno de los ocho canales AN0,...AN7 colocando en estos tres bits el número binario correspondiente al canal deseado.

- Bit 2 **GO/DONE**. Bit de inicio y fin de conversión. Con el convertidor encendido, poniendo este bit en 1 se inicia la conversión del canal seleccionado. Este bit permanece en 1 durante la conversión y es limpiado automáticamente por el convertidor al terminar la conversión.

- Bit 0; no implementado, se lee como un "0".

- Bit 0 **ADON**. Activación / desactivación del convertidor. Al poner este bit en 1 el convertidor se activa y al ponerlo en 0 se apaga y no consume corriente.

2. ADCON1 (9Fh). Este registro es manejado únicamente con los siguientes bits:

- Bit 7 **ADFM**. Selección de formato del resultado. Al ponerlo en "1" se selecciona el resultado de 10 bits justificado a la derecha, y con un "0" se selecciona justificación a la izquierda.

- Bit 6 **ADCS2**. Bit de selección de reloj del conversor en base a la siguiente tabla:

Tabla VIII. Selección de reloj para el ADC del PIC16F877A.

ADCON1 <ADCS2>	ADCON0 <ADCS1:ADCS0>	Clock Conversion
0	00	Fosc/2
0	01	Fosc/8
0	10	Fosc/32
0	11	Frc (clock derived from the internal A/D RC oscillator)
1	00	Fosc/4
1	01	Fosc/16
1	10	Fosc/64
1	11	Frc (clock derived from the internal A/D RC oscillator)

- Bits 5-4. No implementados y se leen como “0”.
- Bits 3-0 **PCFG3:PCFG0**. Configuran las líneas de entrada del convertidor de acuerdo a la siguiente tabla:

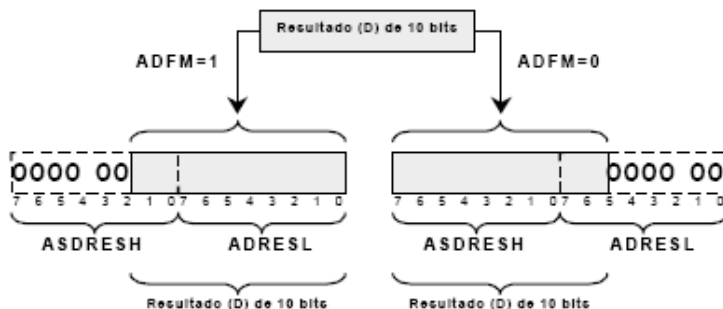
Tabla IX. Configuración de los bits 0 al 3 del registro ADCON1.

PCFG <3:0>	AN7	AN6	AN5	AN4	AN3	AN2	AN1	AN0	VREF+	VREF-	C/R
0000	A	A	A	A	A	A	A	A	VDD	VSS	8/0
0001	A	A	A	A	VREF+	A	A	A	AN3	VSS	7/1
0010	D	D	D	A	A	A	A	A	VDD	VSS	5/0
0011	D	D	D	A	VREF+	A	A	A	AN3	VSS	4/1
0100	D	D	D	D	A	D	A	A	VDD	VSS	3/0
0101	D	D	D	D	VREF+	D	A	A	AN3	VSS	2/1
011x	D	D	D	D	D	D	D	D	—	—	0/0
1000	A	A	A	A	VREF+	VREF-	A	A	AN3	AN2	6/2
1001	D	D	A	A	A	A	A	A	VDD	VSS	6/0
1010	D	D	A	A	VREF+	A	A	A	AN3	VSS	5/1
1011	D	D	A	A	VREF+	VREF-	A	A	AN3	AN2	4/2
1100	D	D	D	A	VREF+	VREF-	A	A	AN3	AN2	3/2
1101	D	D	D	D	VREF+	VREF-	A	A	AN3	AN2	2/2
1110	D	D	D	D	D	D	D	A	VDD	VSS	1/0
1111	D	D	D	D	VREF+	VREF-	D	A	AN3	AN2	1/2

En donde A = Entrada analógica, y D = Entrada /Salida digital

3. **Los registros de resultado.** El par de registros **ADRESH:ADRESL** (**1Eh:9Eh**) son cargados con el dato *D* resultante de una conversión analógico/digital al terminar ésta. Cada uno de estos registros es de 8 bits, por lo tanto, juntos pueden guardar hasta 16 bits. Sin embargo, como el resultado *D* es de 10 bits, el módulo de conversión A/D permite justificarlo (alinearlo) en la parte izquierda o derecha de los 16 bits disponibles. Para elegir alguna de las dos opciones se usa el bit ADFM (ADCON1<7>) como se muestra en la siguiente figura:

Figura 24. Utilización del bit ADFM del registro ADCON1.



4.4.4.2.3. Características Eléctricas

Las características eléctricas del convertor se muestran a continuación:

Tabla X. Características eléctricas del ADC del PIC16F877A.

Característica	Mínimo	Típico	Máximo
$V_{REF^+} - V_{REF^-}$	2v	-	VDD + 0.3 v
V_{REF^+}	VDD - 2.5 v	-	VDD + 0.3 v
V_{REF^-}	VSS - 0.3 v	-	$V_{REF^+} - 2 v$
Voltaje analógico V_{AIN}	VSS - 0.3 v	-	$V_{REF^+} + 0.3 v$
Impedancia de la fuente de señal externa Z_{AIN}	-	-	10 K Ω
Corriente consumida por el convertidor I_{AD}	-	220 μ A	-
	-	90 μ A	-

* VDD representa el voltaje de fuente de poder (generalmente son 5V).

* VSS representa el voltaje de referencia o “tierra” (0 v).

4.4.4.2.4. Programación

Para la utilización de conversor analógico-digital disponible en el PIC, el simulador MikroBasic dispone de una función de inicialización llamada **Adc_Read**. Para la declaración de esta librería se utiliza el siguiente prototipo:

Adc_Read (dim canal as byte) as word

La función retorna un valor de 10 bits en base a la señal de voltaje de entrada en el canal especificado. A continuación se muestra un ejemplo de inicialización y utilización del ADC del PIC16F877A:

```
program ADC
dim dato as word

main:
ADCON1 = $80           ' Configuración de entradas analógicas
TRISA = $FF           ' El Puerto A se configura como entrada
TRISB = $3F           ' Los pines RB7 y RB6 se configuran como salidas
TRISD = $0            ' Configura el Puerto D como salida
while TRUE
    dato = Adc_Read(1)  ' La señal es leída a través del pin RA1/AN1 del PIC
    PORTD = dato        ' Envía los 8 bits menos significativos al Puerto D
    PORTB = word(dato >> 2) ' Envía los 2 bits más significativos al Puerto B
wend
end.
```

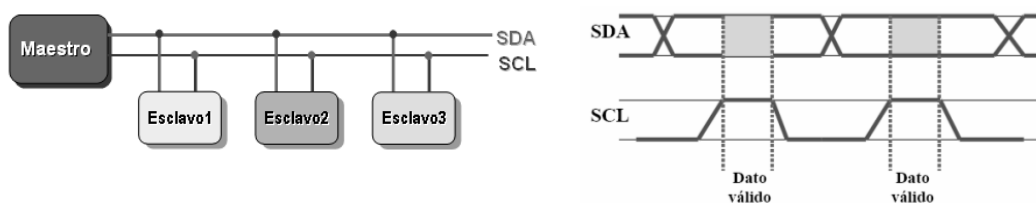
4.4.5. El bus serial I²C

Para simplificar la interconexión de algunos dispositivos de memoria al microcontrolador, Philips desarrolló un sencillo bus bidireccional basado en dos hilos por el que se transmiten los datos vía serial y lo llamó: El Bus I²C (Inter-Integrated Circuits). Este protocolo de comunicación serial tiene la ventaja de que no se utilizan líneas paralelas para interconectar los dispositivos de memoria al microcontrolador, ya que estas líneas son mas susceptibles a las interferencias electromagnéticas (EMI) y descargas electrostáticas (ESD), además, al realizar una placa de circuito de circuito impreso se requerirán muchas conexiones.

Este bus de comunicación serial utiliza un conductor para manejar pulsos de reloj “timing” (SCL) y otro para intercambiar datos (SDA), que transportan información entre los dispositivos conectados al bus. Las líneas SDA (Serial Data) y SCL (Serial Clock) están conectadas a la fuente de alimentación a través de resistencias de pull-up. Cuando el bus está libre, ambas líneas están en nivel binario alto.

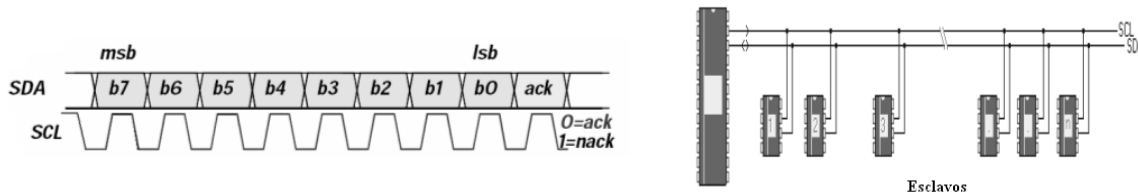
Los dispositivos conectados a este bus, pueden ser considerados como Maestro (Master) o Esclavo (Slave). El maestro es el dispositivo que inicia la transferencia en el bus y genera la señal de reloj. El esclavo es el dispositivo direccionado.

Figura 25. Sistema maestro-esclavo del bus I²C.



- Los bits de datos van por el SDA.
- Por cada bit de información es necesario un pulso de SCL. Los datos solo pueden cambiar cuando SCL está a nivel binario bajo.
- Los datos transitan en la bajada del reloj.
- El dato es recibido en el borde de bajada del reloj.
- El bit más significativo se envía primero.
- El nodo que recibe debe manejar un acknowledge (bajo en SDA) después de completado el byte.
- El nodo maestro siempre genera el reloj.

Figura 26. Señalización e interfase del bus I²C.



Las características más importantes del bus I²C son:

- Cada dispositivo esclavo es reconocido por una única dirección y cualquiera puede operar como transmisor o receptor de datos, dependiendo de su función.
- Los datos y direcciones que se transmiten por SDA son de 8 bits.
- Tras cada bloque debe recibirse una señal de reconocimiento (ACK).
- La cantidad de dispositivos que se pueden conectar al bus está limitada, solamente, por la máxima capacidad permitida de 400 pF (pico faradios).
- El bus permite la conexión de varios dispositivos maestros, ya que incluye un detector de colisiones.
- El protocolo de transferencia de datos y direcciones posibilita diseñar sistemas

completamente definidos por software.

- La velocidad de transferencia de datos original o estándar fue de hasta 100 K bits/s. El bus serial I²C ha sido extendido para soportar velocidades de hasta 3.4 Mbits/s.
- El reloj determina la velocidad de transmisión de los datos.

4.5. Dispositivo de almacenamiento de datos

4.5.1. Generalidades

Los dispositivos de medición más actuales de pH y conductividad son fabricados con una característica muy importante en su diseño, la cual consiste en la capacidad de poder almacenar una cierta cantidad de datos de mediciones realizadas o cualquier otra información, las cuales quedarán de alguna forma almacenadas en los dispositivos de memoria que incluya el medidor, incluso aún cuando el mismo es apagado o desconectado de la fuente de alimentación. Actualmente algunos dispositivos son capaces de almacenar hasta 200 mediciones.

Con base a las características mencionadas anteriormente, se hace necesario que nuestro diseño incluya también dichas características. Como una mejora a estos medidores disponibles en el mercado, se empleará una memoria externa de alta capacidad y bajo costo necesaria para el almacenamiento de ciertos parámetros de medición, o bien, datos necesarios para una calibración.

El dispositivo de almacenamiento de datos para nuestro diseño estará constituido por la conexión de una memoria ROM externa al microcontrolador, debido a las limitaciones de almacenamiento en memoria física no volátil que existen en los microcontroladores. Se utilizará una memoria de tipo EEPROM, para que en algún momento podamos mantener los datos de las mediciones

realizadas por largo tiempo. Las EEPROM permiten el almacenamiento de datos aún careciendo de la fuente de alimentación, además sirven de ayuda para restaurar datos que se hayan perdido, guardar parámetros de configuración, entre otros.

La clasificación de las memorias EEPROM se puede generalizar por el tipo de transmisión de su información: de forma serial o de forma paralela. La memoria paralela es bastante sencilla de implementar, pero tiene el inconveniente de necesitar demasiados pines de conexión y en algunos casos, dispositivos adicionales para multiplexación de los buses de comunicación. Las memorias de tipo serial, son de tamaño reducido en comparación con la memoria de tipo paralelo, pero su circuito de control es mucho más complejo. Debido a que los microcontroladores PIC de Microchip cuentan con módulos para conexión serial con dispositivos periféricos, el diseño de la interfaz serial no representará problema alguno para el diseño de nuestro equipo, y también, no se tendrán inconvenientes respecto a costos adicionales.

4.5.2. Memoria EEPROM 24AA512

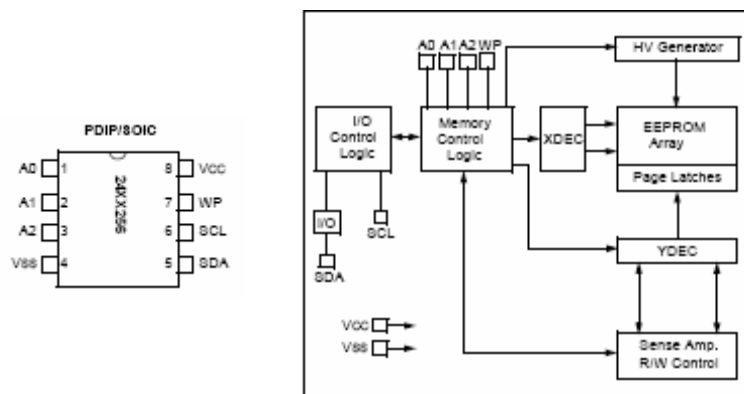
4.5.2.1. Funcionamiento

Las memorias EEPROM seriales a utilizar serán las 24AA512 de Microchip, por su bajo costo, su alta capacidad de almacenamiento, su facilidad de utilización y lo más importante, que los microcontroladores PIC poseen módulos especializados para la comunicación con periféricos seriales que permitirán utilizar esta memoria únicamente configurando algunos registros. La memoria EEPROM serial 24AA512 posee las siguientes características:

- Bajo consumo (3 mA para escritura y 400 mA para lectura).

- 512 Kbits, organizados en bloques de 64 bytes.
- Se pueden conectar hasta 8 dispositivos en cascada para aumentar la capacidad.
- Utiliza solamente dos cables de conexión para la comunicación (datos y reloj).
- Máxima frecuencia de reloj de 400 KHz.
- Ciclo de escritura/lectura máximo de 5ms.
- Hasta 1 millón de ciclos de escritura/lectura.
- Entradas de datos y reloj Schmitt Trigger.
- Protección contra descargas electrostáticas mayores a 4,000 V.
- Retención de datos mayor a 200 años.
- Temperatura de operación desde -40° C hasta +125° C.

Figura 27. Memoria EEPROM 24AA512, encapsulado y diagrama interno.



La memoria EEPROM 24AA512 tiene un funcionamiento muy sencillo, ya que solamente posee 8 terminales de conexión. Cada una de las terminales posee una función específica:

- **A2, A1 y A0:** estas terminales son entradas configuradas por el diseñador para asignar una dirección a la memoria o a las memorias seriales que se

utilicen. Por ser tres terminales, nos permite únicamente direccionar hasta 8 dispositivos, si deseamos conectar más memorias, será necesario utilizar un multiplexor. La configuración de estas terminales se realiza conectando cada una de éstas a tierra para un '0' lógico y a voltaje para un '1' lógico.

- **Vss:** es la terminal de referencia negativa de voltaje, la cual se conecta a 0 voltios.
- **Vcc:** es la terminal de referencia positiva de voltaje (desde 2.5 V hasta 5.5 V).
- **WP:** terminal de protección contra escritura (Write Protect Input), esta terminal nos permite habilitar o deshabilitar la escritura en la memoria, si está activada, no impide la lectura del dispositivo.
- **SDA:** datos seriales (Serial Data), es la terminal de comunicación entre la memoria y el dispositivo de control. Es bidireccional.
- **SCL:** reloj serial (Serial Clock) es la terminal que sincroniza la transferencia de datos de la memoria con otros dispositivos.

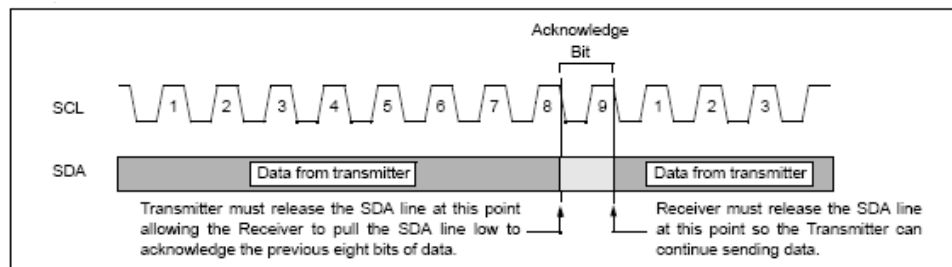
La memoria EEPROM serial utiliza varias señales para poder comunicarse con otros dispositivos:

- La señal de reloj, que debe ser la misma tanto para la memoria como para el dispositivo que controla a ésta, para poder sincronizar la transferencia de comunicación.
- La señal de inicio de transferencia de datos (START), que es un flanco descendente que debe ocurrir durante el semiciclo positivo de la señal de reloj, sirve para indicar el inicio de la comunicación.
- Señal de finalización de transferencia de datos (STOP), que es un flanco ascendente que debe ocurrir durante el semiciclo positivo de la señal de reloj,

y sirve para indicar el final de la comunicación.

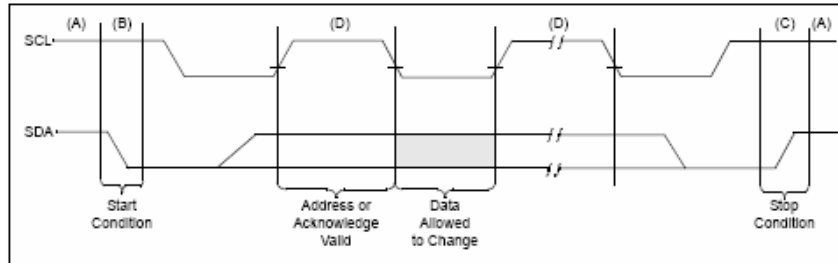
- Señal de reconocimiento (Acknowledge). Cuando un dispositivo de memoria es direccionado, éste es obligado a generar una señal de reconocimiento después de la recepción de cada byte de datos. El dispositivo maestro (transmisor) debe generar un pulso de reloj extra el cual es asociado con este bit de reconocimiento. El dispositivo que realice la operación de “reconocimiento” debe poner en nivel bajo la señal de SDA durante el pulso de reloj de reconocimiento, de tal manera que la línea SDA permanezca en bajo durante el período alto de la señal de reloj de reconocimiento. Cuando se haya finalizado la lectura del byte, el esclavo (receptor) dejará la línea de datos en alto para permitir que el maestro genere la condición de stop.

Figura 28. Señal de reconocimiento “Acknowledge” de la memoria 24AA512.



- Señal de datos (DATA), que son cada uno de los bits que envía o recibe la memoria y son reconocidos como validos solamente en el semiciclo positivo de la señal de reloj. Estos pueden cambiar únicamente durante el semiciclo negativo del reloj, de lo contrario, un cambio en el otro semiciclo, causaría que se cambie el dato tomado como válido.

Figura 29. Secuencia de transferencia de datos del bus serial I²C.



La memoria serial posee un protocolo de comunicación establecido para intercambiar información con otros dispositivos. El direccionamiento se basa inicialmente en el envío de un *byte de control* desde el maestro (PIC) para direccionar el dispositivo de memoria a utilizar y seleccionar un ciclo de lectura o escritura. La operación de éste byte de control es:

1. Inicia con un bit de inicio "START" desde el dispositivo maestro. El byte de control consiste inicialmente de un código de 4 bits (por default es el "1010") el cual es utilizado para las operaciones de lectura y escritura.
2. Los siguientes tres bits son los "seleccionadores del chip" (A2, A1 y A0), que permiten el uso y selección de hasta 8 dispositivos si se quisiera incrementar la capacidad de memoria.
3. Habiendo recibido correctamente los bits anteriores, el esclavo genera una señal de reconocimiento en la línea SDA. Dependiendo del *último bit* del byte de control, se establecerá si ocurre un ciclo de lectura (1) o escritura (0) a la EEPROM.

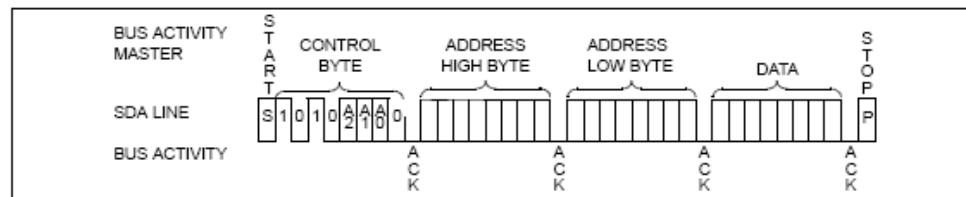
Luego de transmitir el byte de control, se envían dos bytes que definen la dirección del primer byte de datos. El byte más significativo se transmite primero, seguido de menos significativo.

Figura 30. Formato del byte de control de la memoria 24AA512.



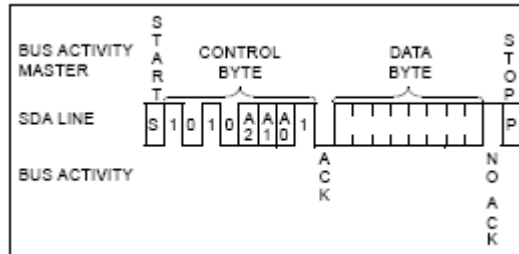
El formato del **ciclo de escritura** se describe en la siguiente figura, y como se puede ver, se intercala entre cada byte la señal de reconocimiento (ACK).

Figura 31. Formato del ciclo de escritura de la memoria 24AA512.



Para el **ciclo de lectura** la EEPROM posee un contador de direcciones que mantiene la dirección de la última palabra accesada, internamente incrementada en 1. De tal manera, que si el acceso previo de lectura fue a la dirección n , la siguiente operación de lectura se deberá hacer a $n + 1$. Una vez recibo el byte de control con $R/\overline{W} = 1$, la EEPROM enviará un reconocimiento y transmitirá el byte de información. El maestro no deberá generar un reconocimiento, sino que generará una condición de STOP y la EEPROM discontinuará la transmisión.

Figura 32. Formato del ciclo de lectura de la memoria 24AA512.



Cada muestra almacenada consta 8 bytes, y con esta memoria se logrará un almacenamiento de 8,000 muestras, las cuales serán suficientes para nuestra aplicación.

4.5.2.2. Programación

MikoBasic dispone de una serie de librerías para el manejo del protocolo I²C. Para el Microcontrolador PIC16F877A se utiliza el puerto C para establecer la comunicación con la memoria EEPROM. En la siguiente tabla se muestran las librerías disponibles y su función:

Tabla XI. Librerías para utilización del módulo I²C en MikroBasic.

LIBRERÍA	DESCRIPCIÓN	PROTOTIPO	EJEMPLO
I2C_Init	Inicialización de modulo.	procedure I2C_Init(const clock as longint)	IC2_init(100000)
I2C_Start.	Emite la señal START. Si no ocurren errores en su determinación, retorna un valor de 0.	sub function I2C_Start as byte	if IC2_start = 0 then

LIBRERÍA	DESCRIPCIÓN	PROTOTIPO	EJEMPLO
I2C_Repeated_Start	Emite repetición de la señal START	sub procedure I2C_Repeated_Start	I2C_Repeated_Start
I2C_Is_Idle	Retorna Verdadero si el bus esta libre, de lo contrario retorna Falso.	sub function I2C_Is_Idle as byte	If I2C_Is_Idle then
I2C_Rd	Lee el byte de datos mediante el bus. Envía la señal si ACK=1. De lo contrario no envía la señal.	sub function I2C_Rd(dim ack as byte) as byte	tmp = I2C_Rd(0)
I2C_Wr	Envía el byte de datos mediante el bus. Retorna un valor "0" si no ocurrieron errores.	sub function I2C_Wr(dim data as byte) as byte	I2C_Write(\$A3)
I2C_Stop	Envía la señal de STOP.	sub procedure I2C_Stop	I2C_Stop

El mecanismo a seguir para la escritura a la memoria EEPROM consta de los pasos descritos a continuación, y luego, se muestra en sencillo ejemplo para ejecutar un ciclo de escritura.

- Definir las variables de dirección y dato a escribir.
- Inicializar la librería y cargar al bus I²C la señal de START.
- Cargar el byte de control en el bus I²C, indicando un ciclo de escritura.
- Definir la dirección a donde se escribirá y cargarla en el bus I²C.
- Asignar un valor al byte de datos y escribirlo en la EEPROM.

- Generar señal STOP para finalizar el ciclo.
- Dejar un tiempo de espera necesario para la escritura en la EEPROM.

program escritura_eeprom

dim ee_dir **as word**

dim ee_dato **as byte**

main:

```

I2C_Init(400000)      'Inicialización de la librería y frecuencia de 400KHz
I2C_Start            'Envía al bus I2C la señal START
I2C_Wr($A0)         'Carga el byte de control "10100000" vía I2C
ee_dir = 2          'Asignación de dirección (2), en donde se escribirá el dato
I2C_Wr(hi(ee_dir))  'Especifica el byte más significativo de la dirección
I2C_Wr(lo(ee_dir))  'Especifica el byte menos significativo de la dirección
ee_dato = $AA       'Asignación a la variable ee_dato el byte de datos
I2C_Wr(ee_dato)     'Envía el byte de datos (el dato se escribirá en la EEPROM)
I2C_Stop            'Envía la señal STOP
delay_ms(10)        'Generación de pausa(10 ms) mientras la EEPROM escribe
end.

```

Para llevar a cabo el ciclo de lectura se deberán de seguir los siguientes pasos:

- Definir las variables dirección y dato.
- Inicializar la librería y cargar al bus I²C una señal de START.
- Cargar un primer byte de escritura vía I²C específicamente para la asignación de la dirección a donde se leerá en la EEPROM.
- Asignar la dirección a donde se leerá en la EEPROM.
- Enviar una señal “repetida” de START para indicar un ciclo de lectura.

- Cargar un segundo byte (de control) el cual indica el ciclo de lectura a la EEPROM.
- Leer el byte de información en la EEPROM. Se debe de especificar si se desea o no, generar la señal de reconocimiento.
- Generar la señal de STOP.

program lectura_eeprom

dim ee_dir **as word**

dim resultado **as byte**

main:

```

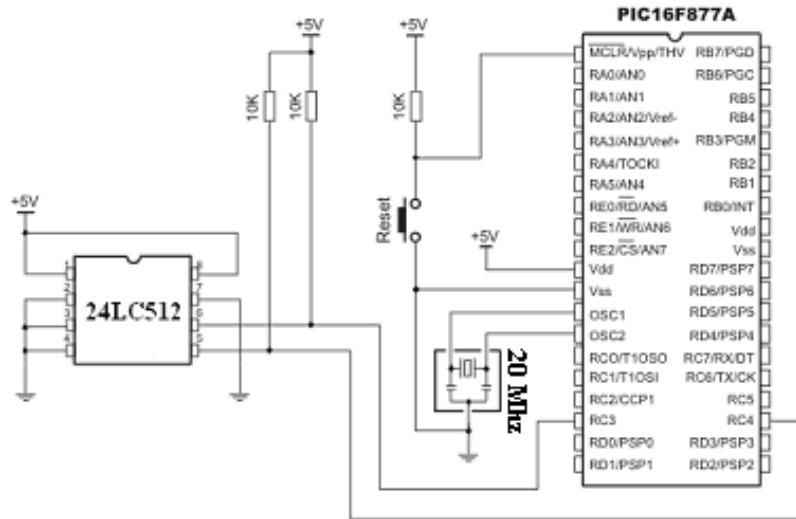
I2C_Init(400000)      ' Inicialización de la librería y frecuencia de 400KHz
I2C_Start            ' Envía la señal START
I2C_Wr($A0)          ' Envía el byte vía I2C
ee_dir = 2           ' Asignación de dirección 2 en donde se leerá el dato
I2C_Wr(hi(ee_dir))   ' Especifica el byte más significativo de la dirección
I2C_Wr(lo(ee_dir))   ' Especifica el byte menos significativo de la dirección
I2C_Repeated_Start  ' Se envía una señal repetida de START
I2C_Wr($A1)          ' Envía el byte de control "10100001" (lectura)
resultado = I2C_Rd(0) ' Lee el byte de datos y no envía la señal ACK
I2C_Stop             ' Genera la señal de stop
end.

```

4.5.2.3. Interfase al PIC16F877A

En la siguiente figura se muestra la conexión de la memoria EEPROM 24LC512 al microcontrolador PIC16F877A. Se debe notar que los pines A0, A1 y A2 están conectados a tierra, lo que significa que el dispositivo será "seleccionado" con los bits "000" especificados en el byte de control.

Figura 33. Diagrama de conexión entre la EEPROM 24AA512 y el PIC16F877A.



4.6. Pantalla de Cristal Líquido (LCD)

4.6.1. Funcionamiento

El diseño del medidor propuesto dispondrá un sistema de despliegue de variables en una pantalla de cristal líquido, las cuales se encuentran disponibles en el mercado. Además de las variables a desplegar, se podrá añadir posteriormente textos alternativos de bienvenida, tiempo, fecha, calibración, instrucciones, etc. El LCD se conectará a un puerto específico del microcontrolador, ya que éste último es el que se encarga de procesar todos los datos obtenidos por los sensores.

En el mercado se encuentran disponibles diversas clases de LCD's respecto a la cantidad de caracteres que pueden desplegar; por ejemplo existen los que pueden desplegar 16 columnas por una fila, y también los de 16

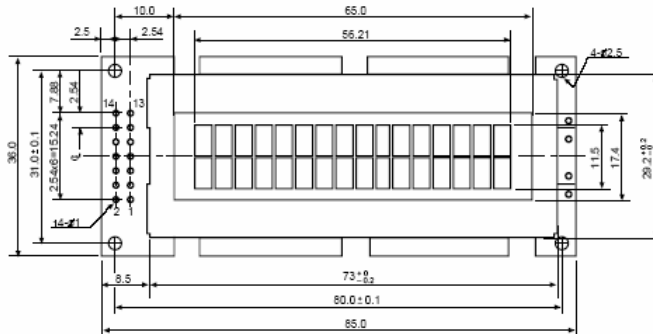
columnas por dos filas. El que será útil en nuestro diseño es el LCD de 16 x 2, marca Polytronix PVC – 160204A, debido a la gran información proporcionada por el fabricante para la configuración y uso del dispositivo. El LCD Polytronix PVC – 160204A posee las siguientes características:

- Dos filas de caracteres y cada una contiene 16 columnas (32 caracteres en total).
- Caracteres de arreglos matriciales en puntos ordenados en 8 filas y 5 columnas.
- Consumo menor a 5 mA. □
- Memoria de hasta 80 caracteres en pantalla.
- Luz para la pantalla y control de contraste de los caracteres.

Este LCD al igual que cualquier otro, está constituido por un circuito de control integrado en el impreso de la pantalla, pines de conexión y un banco de memoria RAM. La memoria RAM del LCD se puede dividir en dos tipos:

- **DD RAM:** es la memoria RAM de despliegue de datos, y la que almacena los caracteres que se despliegan en la pantalla LCD. Está constituida por 80 bytes, divididos en dos bloques de 40 bytes, uno por cada fila del display.
- **CG RAM:** es la memoria RAM generadora de caracteres que está constituida por 64 posiciones de 5 bits cada una, las cuales se agrupan en bloques contiguos de 8 posiciones para formar cada una un carácter personalizado por el diseñador.

Figura 34. Diagrama de pantalla del LCD PVC – 160204A.



La pantalla LCD consta de 14 pines de conexión:

- **Vss:** voltaje positivo (5 V).
- **Vdd:** voltaje de referencia (0 V).
- **VO:** control de ajuste de contraste.
- **RS:** selección de registro.
- **R/W:** selección de lectura o escritura.
- **E:** habilitador.
- **D0... D7:** terminales de datos.

De acuerdo a la distribución de sus terminales de conexión, se puede identificar dos tipos de buses en el LCD, el bus de datos y el bus de control. El bus de datos esta constituido por las 8 terminales de datos, mientras que el bus de control está constituido por las terminales de Habilitación, Lectura / Escritura y la de Selección de Registro. El bus de control no permite controlar la lectura y escritura del registro seleccionado. Con la terminal RS podemos escoger entre el registro de datos (constituido por la memoria DD RAM y la CG RAM) y el registro de control, en el cual se ejecutan con ciclos de escritura los comandos de control de la pantalla, y con los ciclos de lectura nos proporciona información

del contador de posiciones en la pantalla.

4.6.2. Programación

El compilador MikroBasic dispone de las siguientes librerías para la comunicación con los dispositivos LCD:

Tabla XII. Librerías disponibles en MikroBasic para el manejo del LCD.

LIBRERIA	DESCRIPCIÓN	PROTOTIPO	EJEMPLO
Lcd_Config	Inicializa el LCD en un puerto específico y los parámetros RS, EN, WR, D7...D4, en los pines del PIC especificados en la declaración de la misma.	sub procedure Lcd_Config(dim byref port as byte, dim RS, EN, WR, D7, D6, D5, D4 as byte)	Lcd_Config(PORTD,1,2,0,3,5,4,6)
Lcd_Init	Inicializa el LCD en ciertos pines del PIC por default, los cuales corresponden a: D7 → port.7 D6 → port.6 D5 → port.5 D4 → port.4 E → port.3 RS → port.2	sub procedure Lcd_Init(dim byref port as byte)	Lcd_Init(PORTB)
Lcd_Out	Despliega un texto en el LCD en una fila y columna especificadas con los parámetros "row" y "col".	sub procedure Lcd_Out(dim row, col as byte , dim byref text as char [255])	Lcd_Out(1, 3, "texto uno")
Lcd_Out_Cp	Escribe en el LCD justo en la posición presente del cursor.	sub procedure Lcd_Out_Cp(dim byref text as char [255])	Lcd_Out_Cp("Aqui")

LIBRERÍA	DESCRIPCIÓN	PROTOTIPO	EJEMPLO
Lcd_Chr	Escribe un caracter en una fila y columna especificada.	sub procedure Lcd_Chr(dim row, col, character as byte)	Lcd_Chr(2, 3, "i")
Lcd_Chr_Cp	Escribe un caracter en el LCD en la posición actual del cursor.	sub procedure Lcd_Chr_Cp(dim character as byte)	Lcd_Chr_Cp("e")
Lcd_Cmd	Envía un comando al LCD. Estos comandos se muestran en la tabla XIII.	sub procedure Lcd_Cmd(dim command as byte)	Lcd_Cmd(Lcd_Clear)

Tabla XIII. Lista de comandos disponibles en MikroBasic para el LCD.

Comando LCD	Propósito
Lcd_First_Row	Mueve el cursor a la primera fila
Lcd_Second_Row	Mueve el cursor a la segunda fila
Lcd_Clear	Limpia el display
Lcd_Return_Home	Regresa el cursor a la posición inicial.
Lcd_Cursor_Off	Apaga el cursor
Lcd_Underline_On	Subraya el cursor
Lcd_Blink_Cursor_On	Parpadea el cursor constantemente
Lcd_Move_Cursor_Left	Mueve el cursor a la izquierda
Lcd_Move_Cursor_Right	Mueve el cursor a la derecha
Lcd_Turn_On	Enciende el display del LCD
Lcd_Turn_Off	Apaga el display del LCD

El siguiente programa muestra la utilización del LCD con el simulador MikroBasic:

```

program Lcd_prueba
dim texto as char[20]

```

main:

```

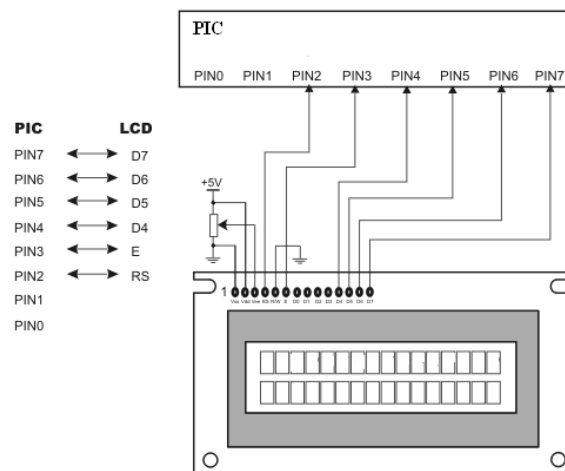
TRISB = 0                                ' Configura el Puerto B como salida
Lcd_Init(PORTB)                          ' Inicializa el LCD en el Puerto B
Lcd_Cmd(Lcd_CURSOR_OFF)                 ' Apaga el cursor
texto = "prueba de LCD"
Lcd_Out(1, 1, texto)                     ' Escribe el texto en el LCD
end.

```

4.6.3. Interfase al microcontrolador

La siguiente figura muestra una conexión típica del LCD y su interfase al microcontrolador:

Figura 35. Interfase de un LCD al microcontrolador.



4.7. Etapas de adquisición de señales

4.7.1. Temperatura

4.7.1.1. Generalidades

Hoy en día existen gran variedad de sensores los cuales se utilizan para la detección de la temperatura del ambiente o del agua. Entre los más importantes se pueden encontrar: las termocuplas, RTD's y los termistores. Estos sensores tienen la característica de poder funcionar en amplios rangos de temperatura.

En el caso de las termocuplas, son dispositivos fabricados a base dos metales que al ser sometidos a cierta temperatura formarán una diferencia de potencial entre ellos. Para el cálculo de los valores de temperatura, se deberá de reconocer el tipo de termocupla que se esté utilizando y recurrir a tablas proporcionadas por los fabricantes que establecen los valores de temperatura en base a la diferencia de potencial formada.

Tanto los RTD's como los termistores presentan variaciones de resistencia en base a los cambios de temperatura, aunque estos últimos presentan una mayor sensibilidad respecto a los RTD's.

La desventaja que presentan algunos de estos dispositivos (en especial los termistores) es que su respuesta es *no lineal*. Por lo tanto a la hora de determinar los valores de temperatura, los dispositivos electrónicos de medición deberán ser capaces de realizar la linealización mediante cálculos matemáticos o bien, incluir en el software de programación tablas internas para la interpretación de datos en base a la clase de sensor que se utilice.

4.7.1.2. Sensor LM35

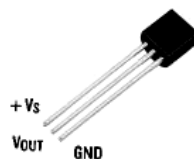
4.7.1.2.1. Funcionamiento y conexión

Los dispositivos LM35 son sensores de temperatura de alta precisión, cuya respuesta se basa en proporcionar una diferencia de potencial en su salida, la cual es linealmente proporcional a la temperatura en la escala Celsius. El LM35 tiene la ventaja en comparación de otros sensores de temperatura, en que no necesita de algún tipo de calibración externa al mismo y su costo es accesible.

El LM35 se puede polarizar con corriente continua para su operación, y consume un valor de corriente relativamente pequeño (60mA). El dispositivo es fabricado en un encapsulado hermético (tipo transistor), incluso están disponibles en encapsulados plásticos. A continuación se muestran algunas de las características que ofrece este dispositivo:

- Posee un factor de escala lineal de $10.0 \text{ mV/}^{\circ}\text{C}$.
- Posee una exactitud de 0.5°C (a 25°C).
- Trabaja en un amplio rango entre -55° a $+150^{\circ}\text{C}$.
- Trabaja con voltajes de 4 a 30 voltios.
- Baja impedancia de salida, 0.1Ω para una carga de 1 mA.
- Fácil interfaz y lectura con los microcontroladores.

Figura 36. Sensor de temperatura LM35.



Los diodos de silicio 1N914 (de voltaje umbral de 0.7V) tienen como propósito “sumar” al nivel de referencia (0V) un valor de 1.4 V. Existen dos salidas de voltaje: +Vout y -Vout, sin embargo, la salida de voltaje puede tomarse entre +Vout y tierra, de tal manera que a través de cierta programación en el microcontrolador se suma 1.4 V al voltaje en su entrada analógica.

Debido a las características mencionadas anteriormente, éste dispositivo será el más efectivo en nuestro diseño para la detección de la temperatura de la disolución. Todos los dispositivos sensores no pueden sumergirse directamente en el agua, para esto se necesitarán materiales de protección y cables largos para evitar el contacto directo con el agua. Para el caso del LM35, se puede utilizar una funda termorretráctil para cubrir los pines y cables de conexión del sensor, y también se pueden utilizar tubos aireadores para evitar el contacto del sensor y los cables con el agua.

4.7.1.2.2. Cálculo de temperatura

El microcontrolador debe de ser programado con tal de establecer una relación entre el voltaje que proporcione el sensor LM35 y la temperatura de la disolución. Como se indicó en la ecuación (4.4), el valor binario del PIC obtenido en base a las entradas de voltaje analógicas se expresa como:

$$D = 204.6 * V_{in}$$

Además el factor de escala que posee el sensor LM35 es de 10.0 mV/ °C. Por lo tanto el voltaje de entrada al microcontrolador (V_{in}) puede escribirse en términos de las variaciones de temperatura del sensor mediante:

$$V_{out} = V_{in} = 0.01 * T$$

y la ecuación (4.4) se simplifica a:

$$D = 2.046 * T \quad (4.5)$$

$$T = \frac{D}{2.046} \quad (4.6)$$

La ecuación (4.5) describe el comportamiento del valor digital del PIC en base a los cambios de temperatura existentes en la disolución. Como indicó en secciones atrás, el circuito de la figura 37 modifica la señal de salida del sensor debido a los diodos de silicio. Por lo tanto, la ecuación (4.5) podrá expresarse en términos de los valores de voltaje proporcionados por el circuito del sensor LM35 mediante:

$$D = 204.6 * (V_{out} + 1.4) \quad (4.7)$$

que es el valor digital que el PIC leerá en su entrada. Relacionando las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.7) se puede llegar a determinar que el valor de temperatura puede expresarse como:

$$T = \frac{D}{2.046} - 140 \quad (4.8)$$

La ecuación (4.8) describe el cálculo de temperatura que el microcontrolador debe de realizar cuando sea programado. Es importante notar que los datos almacenados en cada una de las entradas del ADC del PIC son del tipo **word** (2 bytes). Por lo tanto, si se desean desplegar los valores decimales de temperatura, se deberá de efectuar un tipo de conversión a cada

uno de los datos calculados de temperatura (tipo “word”), los cuales son procesados por el microcontrolador. La ecuación (4.8) tendrá la forma:

$$T = \left(\frac{D}{2.046} - 140 \right) * 100$$

posteriormente, este resultado puede convertirse a una variable tipo **string** (cadena) para luego desplegar cada uno de los valores enteros y decimales en la pantalla LCD. En MikroBasic, la función que se utiliza para convertir una variable **word** a una tipo **string** es mediante la función: **WordToStr**, cuyo valor de string convertido posee un máximo de 5 caracteres dejando los caracteres vacíos (a la izquierda) con espacios en blanco.

A continuación se muestra un sencillo programa para el cálculo de la temperatura cuyo valor se despliega en un LCD de 2x16:

```
program Adc_LM35
```

```
dim dato as word
```

```
dim temp as word
```

```
dim texto as byte[5]
```

```
main:
```

```
ADCON1 = %10001110           ' Configuración de Vref y AN0
```

```
TRISA = %00000001           ' PORTA.0 como entrada
```

```
Lcd_Init(PORTD)              ' Inicializa el LCD en PORTD
```

```
Lcd_Cmd(Lcd_CURSOR_OFF)     ' Elimina el cursor
```

```
Lcd_Cmd(Lcd_Clear)          ' Limpia el LCD
```

Lcd_Out(1, 1, "Temp:") ' Se muestra "Temp:" en el LCD

while TRUE

dato = Adc_Read(0) ' Lectura de la entrada analógica

temp = (dato/2.046 – 140) * 100 ' Conversión ADC/Temperatura

wordtostr(temp,texto) ' Conversión de resultado a texto

Lcd_Chr(1, 6, texto[0]) ' Presentación de datos en LCD:

Lcd_Chr(1, 7, texto[1])

Lcd_Chr(1, 8, texto[2])

Lcd_Chr(1, 9, ".")

Lcd_Chr(1, 10, texto[3])

Lcd_Chr(1, 11, texto[4])

wend

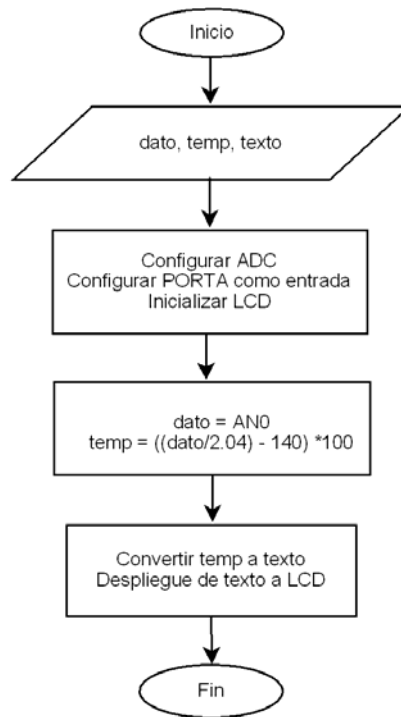
end.

Por ejemplo si el valor de temperatura registrado por el sensor fue: 126.75 °C, se tiene que, temp = 12675, que al realizar la conversión a texto, se tendrán los 5 caracteres 1 2 6 7 5. En la pantalla LCD se visualizará: **Temp:126.75.**

4.7.1.2.3. Diagrama de flujo

El canal que seleccionaremos como entrada en PORTA será el canal "0" (**PORTA.0**), cuya señal es la que proviene del circuito del sensor. El diagrama de flujo para la etapa de detección de temperatura de nuestro diseño, se muestra en la siguiente figura:

Figura 38. Diagrama de flujo para el sensor de temperatura.



4.7.2. Medición del pH

4.7.2.1. Electrodo de vidrio combinado

El elemento sensor de iones que se analizará primero para la medición del pH, será el electrodo de membrana de vidrio combinado, ya que éste electrodo es el que se encuentra en mayor disponibilidad en el mercado.

4.7.2.1.1. Circuito de adquisición

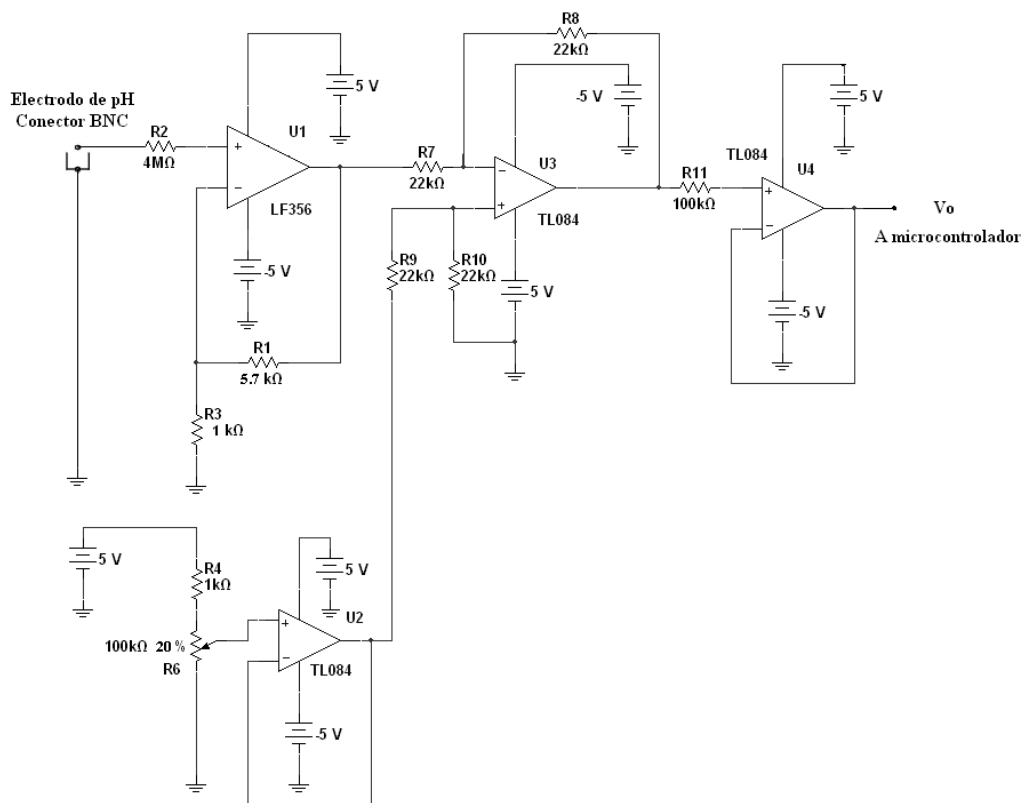
Antes de proponer un circuito para la adquisición de la señal a través de los electrodos, es necesario tomar en cuenta ciertas consideraciones importantes:

- La resistencia que ofrecen los electrodos de vidrio es demasiado grande, ésta puede variar aproximadamente desde de $4\text{M}\Omega$ a $400\text{M}\Omega$.
- Debido a la alta resistencia del electrodo, circulará una corriente demasiado pequeña en el circuito del electrodo, lo que produciría también, caídas de voltaje sustanciales, reduciendo seriamente el voltaje de entrada al circuito de adquisición.
- El voltaje diferencial generado por el electrodo de la muestra es muy pequeño (del orden de los milivolts).

En conclusión, el sistema de adquisición que se utilice deberá ser muy sensible y tener una resistencia de entrada extremadamente alta. En el mercado se encuentran disponibles variedad de amplificadores operacionales que podrían utilizarse como elementos para la adquisición de la señal. Sin embargo, existen amplificadores que poseen impedancias de entrada bastante grandes (alrededor de $10^{12}\Omega$), en comparación con los convencionales. Este tipo de amplificadores operacionales están fabricados a base de transistores efecto de campo como elementos de entrada en las terminales del OP AMP. Estos poseen también una corriente de polarización de entrada relativamente pequeña y una ganancia de lazo abierto muy grande. Entre los OP AMP que poseen estas características se encuentran los **LF356** y los **TL08x** (con 4 entradas en un solo chip).

El circuito de adquisición fue diseñado en el simulador de circuitos de National Instruments: MULTISIM 10, el cual cuenta con una gran variedad de dispositivos y componentes electrónicos. En la siguiente figura se observa el esquema del diseño del circuito de adquisición propuesto:

Figura 39. Circuito de adquisición de señal para el electrodo de vidrio.



La primera etapa del diseño consiste de un circuito de amplificación de voltaje con el OP AMP LF356 configurado como no-inversor. Para la implementación de la interfase electrodo–amplificador, se deberá utilizar un conector BNC, que es el que se utiliza para todos los potenciómetros disponibles en el mercado. Como se puede observar, se colocó una resistencia de $4M\ \Omega$ la cual simula la resistencia del electrodo.

La segunda etapa consiste de un amplificador de ganancia de la unidad, construido con el OP AMP TL084. Una característica importante de la configuración de este amplificador, es que a una de sus entradas se conecta un voltaje DC constante con el fin de “sumar” al valor de referencia (0 V) un valor

de voltaje DC de aproximadamente 2.5 V. Esta etapa es necesaria para establecer un voltaje máximo y mínimo que el microcontrolador podrá admitir en su canal de ADC.

La tercera etapa consiste en una configuración de seguidor de voltaje utilizando el OP AMP TL084. Este acople es muy esencial en el diseño, ya que la salida de nuestro circuito de adquisición en conjunto se conectará a al microcontrolador el cual posee una resistencia de entrada baja. La ganancia de voltaje del circuito de adquisición en este punto vendrá dada por

$$A = 1 + \frac{R_1}{R_3} = 6.70$$

La señal de salida (V_o) del circuito de adquisición vendrá dada por:

$$V_o = A * (V_i) + 2.5 \quad (4.9)$$

Para simular el potencial de celda se conectó una fuente de corriente alterna a la entrada del circuito. A continuación se presenta una tabla en donde se establecen valores del voltaje de salida obtenidos a partir de distintas señales AC de entrada:

Tabla XIV. Voltajes de salida obtenidos de la simulación del circuito de adquisición para la medición de pH.

pH (a 25°C)	Voltaje de entrada (mV)	Voltaje de salida nivelado (V)
7	0	2.50
6	59.1	2.63
5	118.2	2.78
4	177.3	3.30

pH (a 25 ⁰ C)	Voltaje de entrada (mV)	Voltaje de salida nivelado (V)
3	236.4	3.53
2	295.5	3.71
1	354.6	3.87

Estos valores de voltaje “pico” representan aproximadamente los potenciales de celda obtenidos con un electrodo de vidrio combinado a una temperatura ambiente de 298.15 ⁰K.

4.7.2.1.2. Cálculo de pH

La señal de salida del circuito de adquisición será directamente conectada a uno de los canales del microcontrolador, en el cual se ha elegido arbitrariamente el canal 1 (AN1). Como se vio en el capítulo 2, la ecuación que describe el comportamiento del pH en base al potencial de electrodo es:

$$\text{pH} = 7 - \frac{E_{\text{celda}} * F}{2.3025 * R * T}$$

y sustituyendo la ecuación (4.9) en la expresión anterior se tiene que:

$$\text{pH} = 7 - \frac{(V_0 - 2.5) * F}{2.3025 * R * T * A}$$

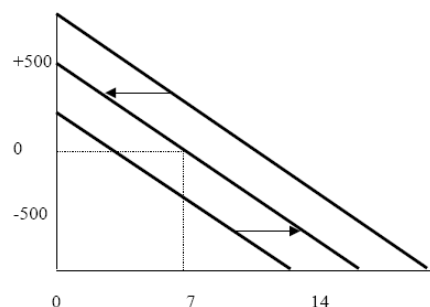
en donde “A” se calculó con un valor aproximadamente de 6.70. Es importante mencionar que los valores registrados de temperatura o pH podrán también ser almacenados en la memoria externa EEPROM.

4.7.2.1.3. Calibración

Si se utilizan electrodos de vidrio para medir el pH, antes de realizar cualquier tipo de medición es esencial efectuar un proceso de calibración del instrumento. En algunos casos la calibración se realiza con una sola solución tampón, sin embargo en algunos ph-metros se recomienda realizar la calibración con dos tampones. La temperatura es un factor que afecta la pendiente de respuesta del pH; incluso el potencial de asimetría como se ha mencionado anteriormente debe de ser compensado. En general la mayoría de instrumentos efectúan dos tipos de control:

• **El control de intersección (ajuste de tampón, asimetría y estandarización).** El control de intersección desvía lateralmente la curva de respuesta, que atraviesa un punto llamado *punto isopotencial*, que es el potencial de electrodo que no se altera ante las variaciones de temperatura y sin presentar cambios en la pendiente. Para llevar a cabo este control, la mayoría de instrumentos poseen un botón denominado “OFFSET” el cual ajusta el voltaje que proporciona el electrodo, a una escala de voltaje conocida con algún tampón que no sea afectado por la temperatura (generalmente de pH 7).

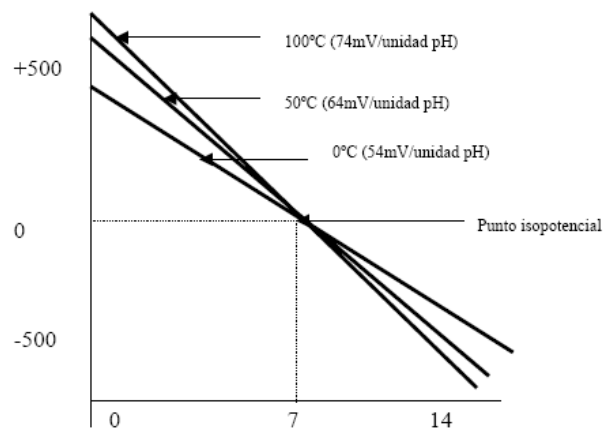
Figura 40. Control de intersección del potencial de celda para un electrodo de vidrio.



• **El control de pendiente (temperatura, compensación).** El control de la pendiente hace rotar la pendiente mV/pH alrededor del punto isopotencial. La

pendiente que debe alcanzarse aproximadamente con este control, es la pendiente a la temperatura a 25°C la cual corresponde a 59.16 mV/pH. Este ajuste se realiza en la mayoría de instrumentos mediante una tecla llamada "SLOPE".

Figura 41. Control de pendiente para un electrodo de vidrio.



Para llevar a cabo una calibración efectiva, algunas de las bibliografías consultadas sugieren utilizar dos tampones diferentes para la calibración del instrumento. Como un ejemplo para llevar a cabo el proceso de calibración se asumirá que la primera solución tampón será de pH 4 y la segunda de pH 9:

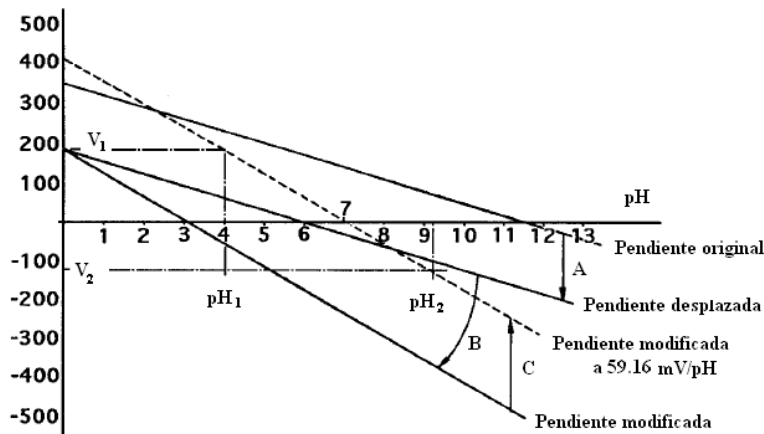
a. Introducir el electrodo en la primera solución tampón pH_1 y nivelar a un potencial (OFFSET) de tal manera que en el pH isotopotencial ($pH_{ISO}= 0$ en este caso) se obtenga el potencial de electrodo que dicha solución ofrece a 25 °C.

b. Retirar el electrodo, y luego introducirlo en la segunda solución tampón pH_2 . En este punto isotopotencial se rotará la pendiente original al valor ideal (59.16 mV) modificando al valor de la temperatura obtenida por el sensor mediante un factor de compensación. En este paso se puede ver que el potencial de

electrodo del segundo tampón (aproximadamente 130 mV) corresponderá a la resta: $pH_1 - pH_2$.

c. En el último paso se deberá de corregir el potencial de electrodo mediante un segundo OFFSET de tal manera que éste corresponda al valor real de pH_2 . Con esto se habrá llegado aproximadamente al valor de la pendiente ideal (59.16 mV/pH).

Figura 42. Ejemplo del proceso de calibración para un electrodo de pH.



Un método para llevar a cabo una calibración sencilla en nuestro diseño consiste en partir de la relación entre las ecuaciones (2.3) y (2.4) en donde se tiene que:

$$E_{celda} = L - \frac{2.3025 * R * T}{F} * [pH - 7]$$

De la expresión anterior debe recordarse que la constante “L” representa un pequeño voltaje diferencial (idealmente 0 V) que proporciona el electrodo dependiendo las condiciones del estado del mismo y de la temperatura de la

disolución. Las únicas variables independientes de la expresión anterior que afectarán al potencial de celda son la temperatura y el pH; las variaciones de la pendiente (mV/pH) se verán afectadas por un factor de sensibilidad al pH. Si representamos el nuevo valor la constante “L” como “Lx” y el factor de sensibilidad como “S” se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = Lx * T - S * \frac{2.3025 * R * T}{F} * [pH - 7]$$

$$E_{\text{celda}} = V_i = \frac{(V_0 - 2.5)}{A}$$

Introduciendo el electrodo en dos buffer diferentes de calibración y registrando los potenciales de celda para cada medición, se podrá resolver un sistema de dos ecuaciones para calcular los valores de Lx y S , que dicha tarea le corresponderá al microcontrolador. La nueva ecuación que podrá ser utilizada para determinar el pH para cualquier voltaje y temperatura siempre y cuando haya habido un proceso de calibración, vendrá dada por:

$$pH = 7 - \frac{[(V_0 - 2.5)/A - Lx] * F}{2.3025 * S * R * T}$$

Es importante indicar que el valor de pH a medir debe de estar aproximadamente entre el rango de las soluciones buffer de calibración para asegurar resultados más precisos. Un factor que también debe tomarse en cuenta con éste método es que la temperatura de la disolución a analizar debe de estar aproximadamente a la temperatura de las soluciones buffer de calibración para asegurar una medición precisa.

Una manera de corregir los errores que se ocasionan en la medición debido al valor de temperatura de la disolución, consistirá en el almacenamiento de estos errores a diferentes temperaturas en la memoria EEPROM externa conectada al microcontrolador. Dicha información se presenta en la siguiente tabla:

Tabla XV. Errores en la medición de pH en base a los cambios de temperatura.

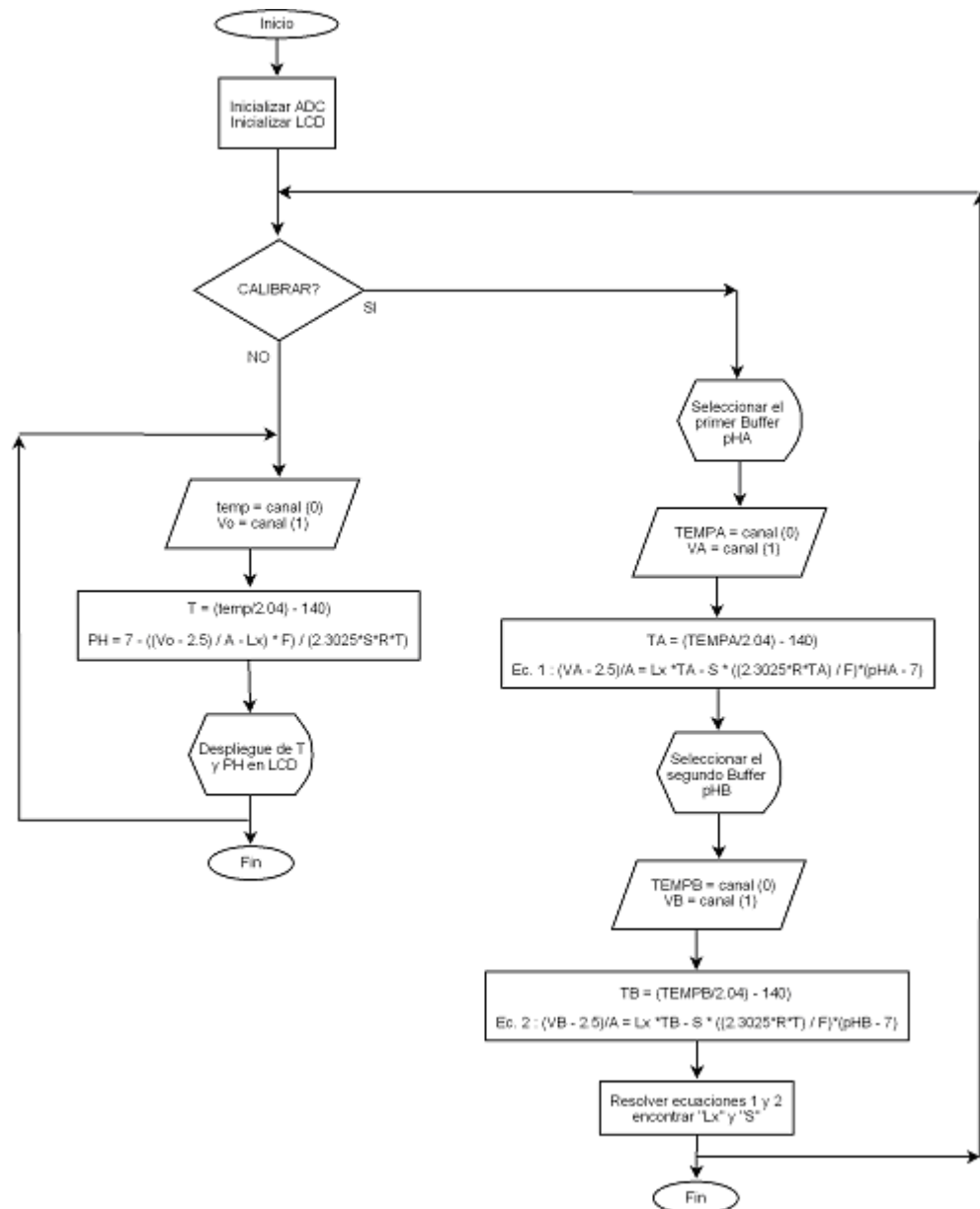
TEMP / pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5 ° C	.30	.24	.18	.12	.06	0	.06	.12	.18	.24	.30
15 ° C	.15	.12	.09	.06	.03	0	.03	.06	.09	.12	.15
25 ° C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35 ° C	.15	.12	.09	.06	.03	0	.03	.06	.09	.12	.15
45 ° C	.30	.24	.18	.12	.06	0	.06	.12	.18	.24	.30
55 ° C	.45	.36	.27	.18	.09	0	.09	.18	.27	.36	.45
65 ° C	.60	.48	.36	.24	.12	0	.12	.24	.36	.48	.60
75 ° C	.75	.60	.45	.30	.15	0	.15	.30	.45	.60	.75
85 ° C	.90	.72	.54	.36	.18	0	.18	.36	.54	.72	.90

Por lo tanto, dependiendo de la temperatura registrada por el sensor LM35 se deberá realizar un ciclo de lectura a la memoria EEPROM para localizar el error aproximado y posteriormente restárselo (para $TEMP < 25^{\circ}C$) o sumárselo (para $TEMP > 25^{\circ}C$) al valor de pH medido.

4.7.2.1.4. Diagrama de flujo

En la figura 43, se muestra un diagrama de flujo que debe seguirse para la programación del microcontrolador. Al inicio se le preguntará al usuario si desea realizar un proceso de calibración, la cual deberá siempre realizarse antes de realizar cualquier medición para obtener mediciones precisas. El diagrama puede modificarse añadiendo la etapa de medición directa, es decir, sin proceso de calibración y con lo cual se tiene que $Lx = 0$ y $S = 1$.

Figura 43. Diagrama de flujo para el cálculo de pH utilizando un electrodo de vidrio combinado.



4.7.2.2. Transistor ISFET

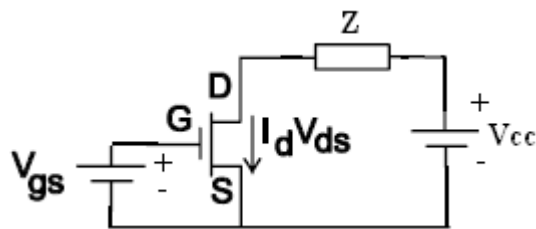
4.7.2.2.1. Generalidades

En el capítulo 2 se estudiaron los principios teóricos de los transistores MOSFET y los ISFET. El objeto de nuestro estudio cubre también la utilización de los transistores efecto de campo sensibles a iones (ISFET) como sensores químicos para la medición del pH. Existirán ciertas ventajas y desventajas en la utilización de los transistores ISFET respecto a los electrodos de vidrio, las cuales se analizarán posteriormente en el capítulo 5.

Para comprender el funcionamiento y operación del transistor ISFET es necesario explicar brevemente la operación del transistor MOSFET incremental.

En la figura 44 se muestra el símbolo electrónico de un transistor MOSFET incremental canal n en polarización:

Figura 44. MOSFET incremental en polarización con corriente directa.

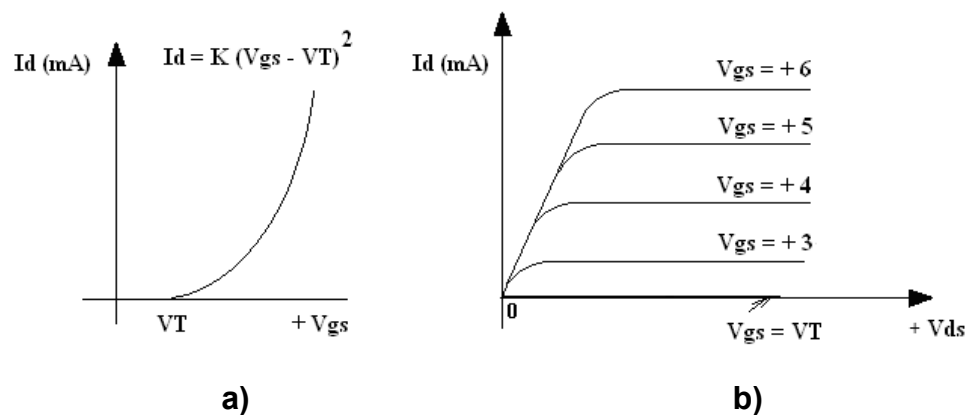


El dispositivo se polariza mediante una fuente de corriente continua (V_{cc}) necesaria para su operación, asimismo se conecta una fuente constante o variable en la terminal de compuerta –fuente (V_{GS}). El parámetro Z representa una impedancia que generalmente es una *resistencia* limitadora de corriente de

drenador, debido a que el dispositivo es fabricado para tolerar ciertos valores máximos de corriente y voltaje de polarización.

Los transistores MOSFET tipo incremental, necesitan que la compuerta sea polarizada positivamente respecto a la fuente para poder establecer su operación. Para poder determinar el comportamiento y operación de cualquier dispositivo electrónico semiconductor, cada uno de estos posee ciertas curvas características de operación las cuales vienen especificadas por los fabricantes mediante hojas de datos. Para el MOSFET incremental canal n estas curvas son:

Figura 45. Curvas características del MOSFET incremental canal n . a) De entrada y b) de salida al dispositivo.



En la figura 45 (a), se muestra la curva característica de entrada al MOSFET incremental, la cual se obtiene mediante una ecuación que viene dada por

$$I_D = K (V_{GS} - V_T)^2 \quad (4.10)$$

En donde:

- I_D : Corriente de drenador (en mA).
- V_{GS} : Voltaje compuerta – fuente.
- V_T : Voltaje umbral.
- K : Constante de construcción del dispositivo (en mA/V^2)

El *voltaje umbral* es el voltaje que se necesita para que el dispositivo empiece a conducir mediante la ecuación (4.10). El voltaje umbral viene especificado para cada dispositivo en particular. La constante K es propia también para cada MOSFET y depende de la construcción del largo y ancho del canal, y un valor típico de esta constante es 0.3 mA/V^2 .

En la figura 45 (b), se puede apreciar la curva característica de salida del dispositivo. La salida es la diferencia de potencial que existe entre V_{DS} , y como se observa, dependerá de la fuente aplicada en V_{GS} .

Una forma equivalente de representar la ecuación (4.10) es:

$$I_D = \beta (V_{GS} - V_T - \frac{1}{2} V_{DS}) * V_{DS} \quad (4.11)$$

la cual es válida para $V_{DS} < (V_{GS} - V_T)$. El parámetro β es determinado por: la movilidad μ de los electrones en la zona de inversión (en este caso, el canal n), la capacitancia C_{OX} en la capa en la compuerta, y por los parámetros W (ancho) y L (largo) de esta capa. El parámetro β puede aproximarse mediante:

$$\beta = \mu * C_{OX} * \frac{W}{L} \quad (4.12)$$

El voltaje umbral V_T puede aproximarse también como:

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_B - \frac{Q_i + Q_D}{C_{OX}} \quad (4.13)$$

en donde Q_i es la carga acumulada en la zona de inversión, Q_D es la carga del óxido, y ϕ_B se origina por la separación entre la energía de Fermi intrínseca (E_i) y su desplazamiento, como consecuencia del dopaje (E_F). El potencial de banda plana V_{FB} es uno de los parámetros más importantes que definen la juntura entre las fases metal-óxido-semiconductor y físicamente describe la condición en la cual no hay distribución de carga en la compuerta y por lo tanto no hay campo eléctrico polarizante. El valor de ϕ_B puede aproximarse mediante:

$$\phi_B = E_i - E_F = \frac{k * T}{q} * \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (4.14)$$

En donde

- k : constante de Boltzmann (aproximadamente $1.3806503 \times 10^{-23}$ J/K).
- q : carga eléctrica de electrones (1.602564×10^{-19} C).
- N_A : densidad de aceptores.
- n_i : densidad de portadores intrínsecos.

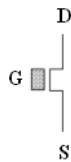
El valor de V_{FB} está en función de la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor (silicio) representados por ϕ_M y ϕ_S respectivamente,

$$V_{FB} = \frac{\phi_M - \phi_S}{q} - \frac{Q_i + Q_D}{C_{OX}} \quad (4.15)$$

4.7.2.2.2. Operación del transistor ISFET

El símbolo esquemático de un transistor ISFET que suele utilizarse en diversos circuitos se presenta en la siguiente figura:

Figura 46. Símbolo electrónico general de un ISFET.



Básicamente el principio de operación del ISFET con respecto al MOSFET incremental es el mismo. Entre una de las variantes que se tienen es en la construcción de cada dispositivo en sí.

Las ecuaciones (4.11) a (4.15) son válidas para el MOSFET. Sin embargo para el ISFET existe una diferencia fundamental en cuanto a su estructura física, además, el transistor ISFET expone la compuerta en contacto directo con el electrolito. La polarización se hace a través de un electrodo de referencia, y la distribución de campo eléctrico que originan los potenciales de polarización son de diferente naturaleza que φ_M , teniendo en cuenta esta modificación, el voltaje de banda plana está dado por:

$$V_{FB} = V_{ref} - \psi_0 + \chi_{sol} - \frac{\varphi_s}{q} - \frac{Q_i + Q_D}{C_{OX}} \quad (4.16)$$

en donde V_{ref} es el potencial generado en la interfase del electrodo de referencia y el electrolito. El parámetro ψ_0 es el potencial generado en la

interfase electrolito-capa, y X_{sol} es el potencial originado por las moléculas polares del solvente en la superficie del dieléctrico (aislante).

En el caso ideal, todos los términos de la ecuación (4.16) son constantes, excepto ψ_0 , ya que éste hace que el ISFET sea sensible frente a las variaciones de pH del electrolito. Todo transistor ISFET debe de ser construido para trabajar en un amplio rango de determinación pH ante las variaciones de temperatura, de tal manera que debe poseer alta sensibilidad y selectividad. *Todos los dispositivos ISFET obedecen a la ecuación de Nernst.*

Existe cierta dependencia de la temperatura al voltaje umbral del ISFET, y esto se manifiesta debido al potencial fermi. La influencia de la temperatura está reflejada por una expresión que relaciona la sensibilidad del pH del ISFET:

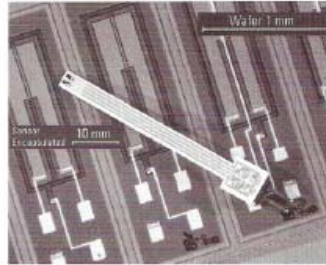
$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \text{pH}} = -2.3 * \frac{K * T}{q} * \alpha$$

en donde α representa la sensibilidad, el cual es también dependiente de la temperatura. Se puede ver entonces que las dependencias de temperatura son complejas y tienen múltiples fuentes, y por lo tanto afectarán en las mediciones.

4.7.2.2.3. Sensor MSFET 3310 y 3320

Este dispositivo sensor ISFET se encuentra disponible en el mercado y es proporcionado por la empresa MICROSENS. Estos dispositivos son realizados a base de tecnología microelectrónica, compatible con procesos CMOS. Estos chips son sellados en un encapsulado hermético y algunos están disponibles en placa PCB (placa de circuito impreso).

Figura 47. Encapsulado de un transistor ISFET.



Las especificaciones generales de los dispositivos MSFET son:

- Fabricados con compuerta: Si_3N_4 (MSFET 3310) y Al_2O_3 (MSFET 3320).
- Sensibilidad al pH: 53 mV/pH – 55 mV/pH.
- Rango de concentración: 1 – 12.
- Exactitud: 0.1 % pH.
- Estabilidad: 1% pH/día.
- Rango de temperatura de operación: -45°C + 120°C .
- Tiempo de respuesta: 1 segundo (90%).
- Gran estabilidad ante los cambios de temperatura.

Al igual que un electrodo de vidrio combinado, estos poseen un electrodo de referencia interno de Ag/Cl o calomel, en miniatura el cual es sumergido en una disolución de KCl, la cual es contenida en una cavidad estructurada de silicio dentro del mismo chip. En la figura 48 se ilustra el comportamiento del voltaje compuerta–fuente (V_{GS}), en base a soluciones buffer de pH detectados por el MSFET 3320 (con electrodo de referencia de calomel). La pendiente de la recta equivale aproximadamente a 53.7 mV a 25°C , la cual representa la sensibilidad del dispositivo.

Figura 48. Respuesta de un transistor MSFET frente a los cambios de pH.

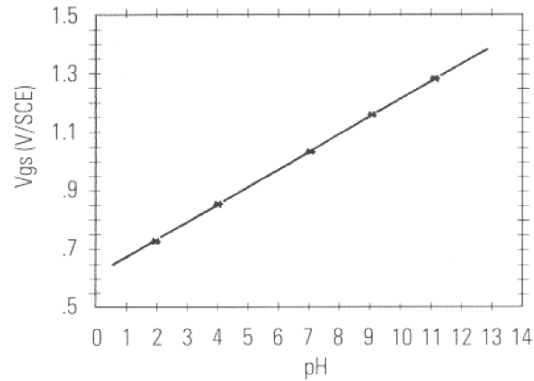
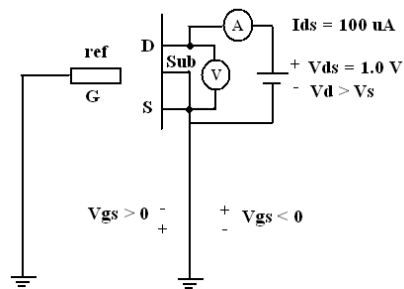


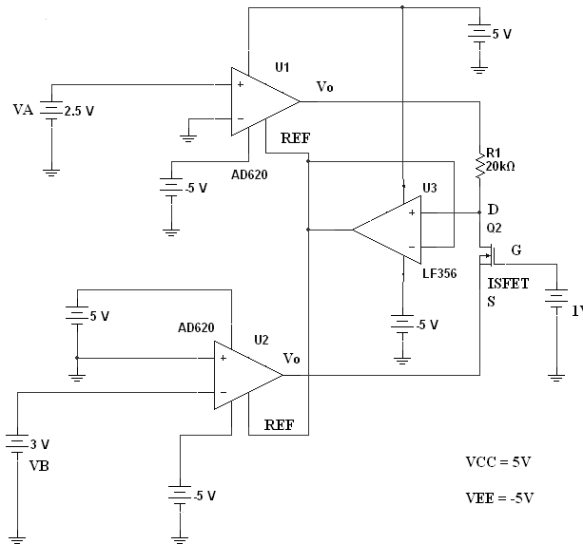
Figura 49. Especificaciones eléctricas para un transistor MSFET 3310 y 3320.



4.7.2.2.4. Circuito de adquisición

Cuando se utiliza el transistor ISFET como sensor de pH, la exactitud de la medición se logrará cuando las condiciones de polarización de corriente de drenador (I_D) y voltaje drenador-fuente (V_{DS}), se mantengan constantes mientras la compuerta es expuesta a la solución. La acidez de la solución cambia el ancho del canal del dispositivo y a consecuencia de esto, se genera un voltaje compuerta-fuente (V_{GS}) que es proporcional al pH de la solución.

Figura 50. Circuito de adquisición utilizando el sensor ISFET.



El voltaje V_A ajusta a la corriente I_D del ISFET, mientras que V_B ajusta a V_{DS} . Los amplificadores de instrumentación (AD620) son configurados para una ganancia de la unidad y el OP AMP (LF356) modifica al voltaje de drenador (V_D) asegurándose que toda la corriente que pasa en la resistencia R_1 , fluya a través del ISFET.

Para controlar la corriente I_D , U1 obliga al voltaje diferencial (entre V_O y REF), igualarlo al voltaje entrada diferencial V_A . Ya que la diferencia de potencial sensada es igual al voltaje a través de R_1 , entonces $I_D = V_A/R_1$. Con R_1 ajustada a $20K \Omega$, I_D tendrá un valor de $125\mu A$. Similarmente U2 obliga al voltaje diferencial entre su salida y referencia, igualarlo al voltaje de entrada diferencial V_B , de esta manera se obligará que V_{DS} sea igual a V_B .

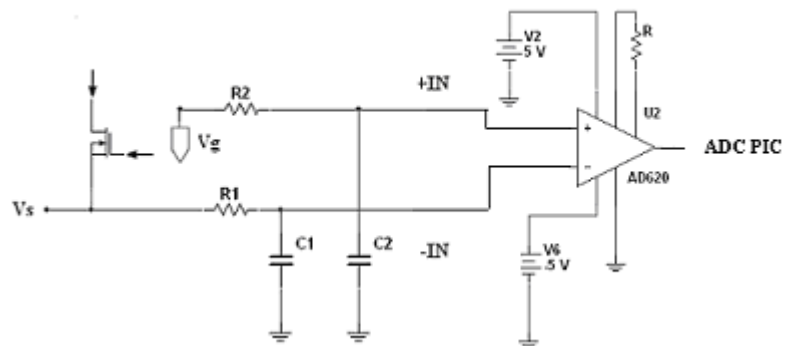
El voltaje de nuestro interés, V_{GS} , aparece entre el voltaje de compuerta (G) y en la salida de U2. Básicamente la ventaja de este circuito es que la corriente del ISFET permanecerá constante en un rango determinado de voltajes. Para este circuito el rango de V_G vendrá dado de la forma:

$$(V_A + 2 - V_{EE}) < V_G < (V_{CC} - 2 - V_A)$$

Un consideración muy importante que se debe de tomar en cuenta para el diseño, es que se debe de conocer el punto de operación del ISFET a utilizar (V_{DS} y I_D) así como también la pendiente de operación, dichos parámetros se especifican en la hoja de datos del dispositivo.

En la figura 51 se muestra la interfase del circuito de polarización del sensor al microcontrolador. Los circuitos R-C funcionarán como filtros pasa bajo para eliminar cualquier tipo de interferencia y cada una de estas salidas se conectarán a un amplificador de instrumentación, cuya ganancia se deberá de ajustar de tal forma de no sobre pasar los voltajes límites al microcontrolador.

Figura 51. Interfase del sensor ISFET al microcontrolador.



4.7.2.2.5. Cálculo de pH

Dependiendo del tipo de sensor ISFET que se utilice, se deberán de tomar en cuenta las condiciones de polarización que se especifican en su hoja de datos. Además de esto, se deberá de obtener una expresión en base a las

curvas características del dispositivo, que relacione el comportamiento del pH del electrolito en base a los cambios del voltaje V_{GS} . Se tomará como ejemplo el MSFET 3320 cuya respuesta se muestra en la figura 48. Una expresión general que define el comportamiento de V_{GS} en base a los cambios de pH para esta figura se representa mediante:

$$V_{GS} = 0.6 + 0.0537 * \text{pH}$$

Si ésta es la señal que se conectará directamente al amplificador de instrumentación el cual tiene una ganancia arbitraria de “A”, se tiene que

$$V_o = A * V_{GS}$$

La señal V_o , es la señal que se conectaría a un canal específico del ADC del microcontrolador y el canal arbitrario que tomaremos será el canal AN2.

4.7.2.2.6. Calibración

En la mayoría de dispositivos ISFET comerciales, se utiliza el método de compensación de temperatura, ya que como se ha mencionado en secciones atrás la temperatura es un factor que afecta en la medición de pH. El método de compensación de temperatura se basa en una función acondicionamiento dada por:

$$\text{pH} = \text{pH}_M + \frac{(TC_{ISFET} - S * TC_E) * \Delta T}{S}$$

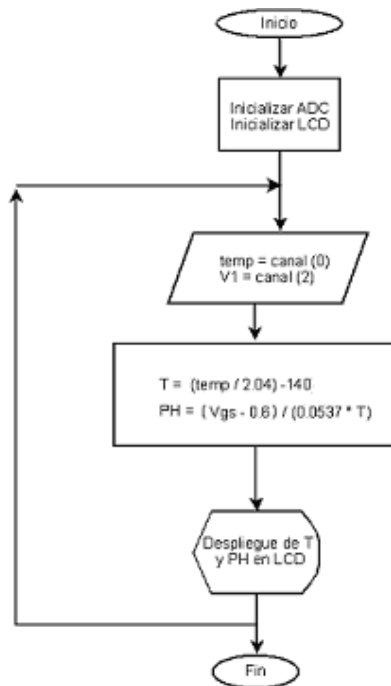
en donde pH_M representa el valor de pH medido por el dispositivo sin la corrección de compensación de temperatura. El parámetro TC_{ISFET} representa

el coeficiente de temperatura del ISFET, S representa la sensibilidad del dispositivo, TC_E representa la sensibilidad de temperatura del electrolito y ΔT es la diferencia entre la temperatura medida y de referencia. Es aquí en donde se hace necesario la conexión de un sensor de temperatura, de tal manera el microcontrolador registre los valores de temperatura y obtenga la medición deseada a una temperatura especificada.

4.7.2.2.7. Diagrama de flujo

El diagrama de flujo general que se debe seguir si se utiliza el transistor MSFET 3320 se muestra en la siguiente figura. Nuevamente podrá incluirse una etapa de almacenamiento de datos de pH en la memoria EEPROM, una vez hayan sido leídos.

Figura 52. Diagrama de flujo para el cálculo de pH utilizando el sensor ISFET.



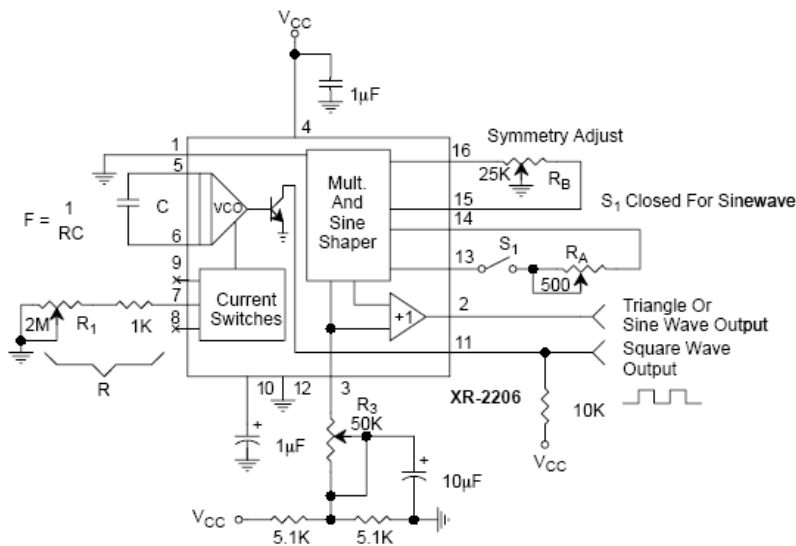
4.7.3. Medición de conductividad

4.7.3.1. Generador de funciones XR - 2206

Un generador de funciones es un dispositivo que nos permite obtener una señal alterna sinusoidal, triangular, cuadrada, etc. El integrado XR – 2206 tiene la capacidad de generar una onda sinusoidal de frecuencia deseada y con baja distorsión, además, como se verá más adelante nuestra fuente de alimentación será capaz de polarizar a este dispositivo con un voltaje admitido de $\pm 9V$.

Para generar una onda sinusoidal con la mínima distorsión armónica, el circuito sugerido por el fabricante es el siguiente:

Figura 53. Generador de onda sinusoidal con el chip XR – 2206.



Los valores para R y C sugeridos por el fabricante son los siguientes:
 $4K \Omega < R < 200K \Omega$ y para C: 1000 pF a 100 F. La frecuencia de la señal de salida está dada por:

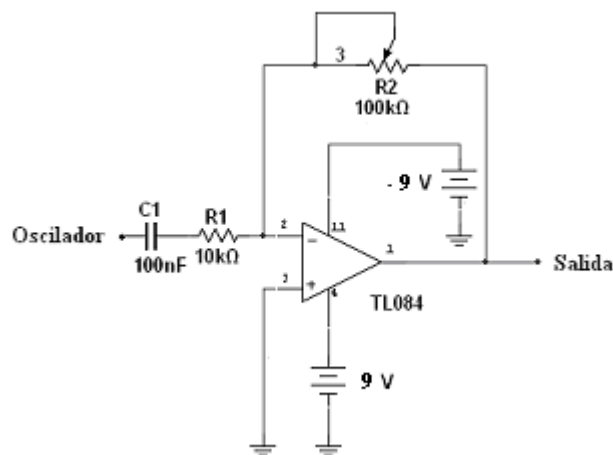
$$f_o = \frac{1}{R * C}$$

de tal manera que si se desea obtener una frecuencia de 1KHz: $C = 0.1\mu\text{F}$ y $R = 10\text{ K}\Omega$.

La resistencia utilizada para calibrar la amplitud de la onda de salida es R3 (ajustada con un potenciómetro de $50\text{ K}\Omega$, proporciona 60mV/K), y para controlar la distorsión y la simetría se utilizan RA y RB respectivamente.

Ajustando R3 a una salida de 1.5 voltios pico la onda tiene baja distorsión. A medida que se aumenta el valor de R3, aunque se ajuste RA no se logra mejorar la forma de onda. La salida del oscilador tiene un offset alrededor de 5 voltios que se elimina colocando un capacitor de acoplamiento el cual se dimensiona tomando en cuenta que la reactancia del mismo debe ser mucho menor que la impedancia de la siguiente etapa, que en nuestro caso será un amplificador (TL084) inversor, con una impedancia de entrada de $10\text{ K}\Omega$. El valor del capacitor de acoplamiento ideal en este caso es de 0.1μ .

Figura 54. Amplificador de voltaje para la señal obtenida del XR-2206.

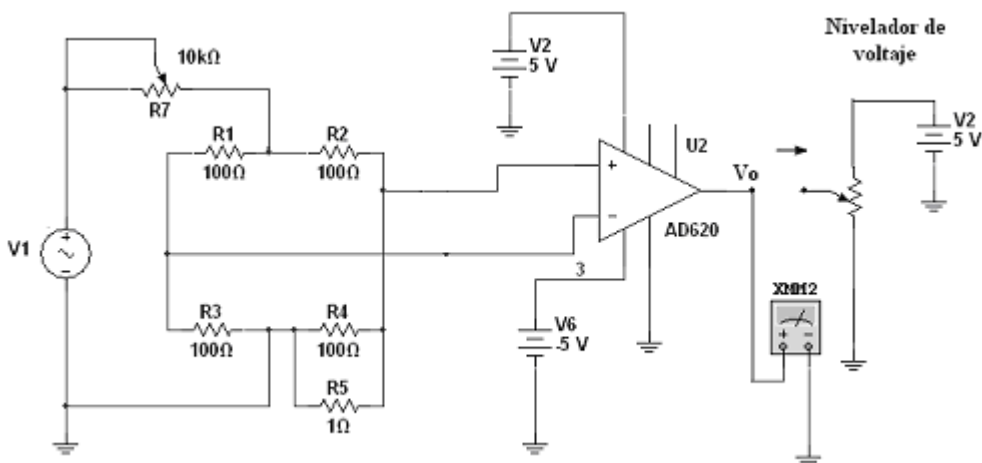


La ganancia del amplificador debe ajustarse aproximadamente a 3.5, para proporcionar una señal amplificada de aproximadamente 5.25 V pico. El OP AMP se alimentará con $\pm 9V$ con el fin de obtener una ganancia necesaria para polarizar al puente de resistencias. En el diseño, debe tenerse cuidado de no superar los valores establecidos anteriormente, ya que esta etapa determinará el voltaje máximo en la entrada del canal analógico-digital del PIC. La ganancia de voltaje del amplificador viene determinada por la resistencia variable R2.

4.7.3.2. Circuito de adquisición

Para el diseño de la etapa de medición de conductividad, se propone el puente de *Kohlrausch* para la medición de la resistencia de la solución, el cual posee una muy alta sensibilidad y compensación de interferencias. En nuestro diseño, se podrá utiliza cualquier electrodo de medición de conductividad siempre y cuando su constante de celda sea la apropiada para abarcar las mediciones que se desee. Posteriormente el factor de celda podrá ser determinado en la etapa de calibración del dispositivo.

Figura 55. Circuito de adquisición para la medición de conductividad.



El circuito consta del puente de resistencias en el cual se conecta la etapa del generador sinusoidal y el circuito de amplificación (figura 51), cuya señal se simulará mediante una fuente de corriente alterna (V1) ajustada a 1KHz. La resistencia variable R7 se utilizará (si se desea) para regular la amplitud de entrada al circuito. La resistencia del electrolito es simulada mediante la resistencia R5 que se encuentra en paralelo con la resistencia R4.

A la salida del puente se conecta un amplificador de instrumentación (AD620) el cual toma la pequeña diferencia de potencial que se origina en la salida del puente, para posteriormente proporcionar una señal con referencia a tierra. La ganancia de este amplificador es de la unidad, es por eso que no se conectó la resistencia que determina la ganancia (R_G).

Nuevamente se incluye una etapa de nivelación de voltaje (referencia en 2.5 V) al final del circuito a través de un potenciómetro, para establecer un límite de voltaje en la entrada del conversor analógico-digital del PIC.

En general, el circuito de adquisición dependerá de los cambios que ocurran en la resistencia de la disolución, lo cual provocará niveles de voltaje diferentes en la salida del puente. Como se verá mas adelante, el microcontrolador debe ser capaz de determinar el valor de la resistencia de la disolución en base a los cambios de voltaje detectados por el OP AMP de instrumentación.

Como una prueba de simulación se ajustó el nivel de la fuente de corriente alterna aproximadamente a 5.25 V pico y se conectó un multímetro para observar los valores de voltaje de salida del OP AMP de instrumentación, en base a distintos cambios de la resistencia R5 (resistencia del electrolito).

Tabla XVI. Voltajes de salida para el circuito de adquisición de conductividad.

R5	Multímetro XMM1 (V)	Voltaje nivelado al PIC (V)
1 Ω	2.57043	5.0069
10 Ω	2.18550	4.6865
100 Ω	0.87410	3.3741
1K Ω	0.12400	2.6240
10K Ω	0.01299	2.5129
100KΩ	0.00141	2.5014

Para obtener una medición apropiada, se necesita saber un rango estimado de la conductividad a medir, de tal manera que se utilice el electrodo medidor de conductividad apropiado según los valores que el mismo sea capaz de abarcar.

4.7.3.3. Determinación de la resistencia

El voltaje entre las terminales del amplificador de instrumentación (V_i), es el voltaje medido en el centro del puente y viene expresado mediante la siguiente ecuación:

$$V_i = V_1 * \left(\frac{R_3}{R_1 + R_3} - \frac{R_x}{R_2 + R_x} \right) \quad (4.17)$$

En donde

$$R_x = \frac{R_4 * R_5}{R_4 + R_5} \quad (4.18)$$

Sustituyendo la ecuación (4.18), en la ecuación (4.17) y despejando para R5 se obtiene que:

$$R_5 = \frac{25 * V_1}{V_i} - 50 \quad (4.19)$$

Con la ecuación anterior se puede determinar el valor de resistencia de la disolución en base al voltaje de entrada al amplificador de instrumentación. Además, se tiene $V_o = V_i$, y esta salida de voltaje se nivela a 2.5 V de referencia, por lo tanto la ecuación (4.19) se convierte en:

$$R_5 = \frac{25 * V_1}{(V_o - 2.5)} - 50 \quad (4.20)$$

Además, dado que V1 se ajustó a 5.25 V pico, entonces la ecuación anterior tendrá la forma:

$$R_5 = \frac{131.25}{(V_o - 2.5)} - 50 \quad (4.21)$$

4.7.3.4. Calibración

La variación de la conductividad de una disolución dependerá de la variación de la temperatura de la misma. Debido a esto se debe de tener un factor de compensación para corregir estas variaciones el cual corresponde al *coeficiente de temperatura* que es generalmente normalizado en algunos conductímetros al 2% por °C, la cual es una norma estandarizada por el JIS (estándares industriales japoneses).

El coeficiente de temperatura define el valor de la conductividad que se tendría a una temperatura diferente a la de referencia (generalmente 25°C). Por ejemplo, la conductividad de una solución de 100 $\mu\text{S/cm}$ a una temperatura de 25°C será de 98 $\mu\text{S/cm}$ a 24°C y de 102 $\mu\text{S/cm}$ a 26°C: un cambio del 2% por cada °C de variación de temperatura. La siguiente fórmula representa este hecho:

$$\sigma_{25^0} = \frac{\sigma_T}{[1 + 0.02 * (T - 25)]} \quad (4.22)$$

En donde:

- σ_{25^0} : Conductividad a temperatura de referencia.
- σ_T : Conductividad medida a una temperatura "T".

Tabla XVII. Coeficientes de temperatura para la solución estándar KCl.

KCl	% de concentración	Conductividad (mS/cm)	% del coeficiente de temperatura
	2	69	2.01
	10	136	1.88
	12	202	1.79

Como solución estándar, se utiliza con frecuencia la solución de cloruro de potasio (KCl disuelto en agua). Incluso fue utilizada por Kohlrausch, quien sentó las bases de la medición de la conductividad. Las soluciones de KCl que se utilizan frecuentemente son:

Tabla XVIII. Conductividades de la solución estándar KCl (JIS KO102).

Solución KCl estándar	Conductividad (mS/cm) a 25°C	Gramos de KCl/litro de solución
A	111,34	74,2460
B	12,86	7,4365
C	1,409	0,7440
D	0,147	0,0744

Los valores de conductividad y coeficientes de temperaturas en las tablas anteriores se podrán almacenar en la memoria EEPROM externa conectada al microcontrolador, de tal forma que el usuario al elegir la cantidad de concentración estándar a utilizar, se realice un ciclo de lectura a la memoria externa para obtener los datos. Además de esto, el microcontrolador calculará el valor de temperatura (obtenida por el LM35) y resistencia (obtenida por el puente de *Kohlrausch*) de la disolución, de tal forma de aproximar la conductividad medida.

El primer factor que debe determinarse antes de realizar cualquier medición es la *constante de la celda*. Puesto que nuestro diseño no se basa en la utilización de un electrodo específico en el cual se conozca la constante de celda, se deberá de seguir un proceso de calibración para determinar la constante celda:

- Enjuagar la celda de conductividad tres veces con una pequeña concentración de KCl.
- Programar y ajustar la temperatura de referencia “ T_R ” (por ejemplo 25.0 °C).
- Introducir la sonda en la solución de referencia (por ejemplo, el KCl).
- Indicar la concentración de la solución de referencia que se utilizará.

- El microcontrolador efectuará un ciclo de lectura a la memoria EEPROM para obtener los parámetros: σ_R (conductividad de la solución de referencia) y T_c (coeficiente de temperatura), con el fin de obtener Θ (constante de celda):

$$\Theta = \sigma_R * R_{KCl} * [1 + T_c * (T - T_R)] \quad (4.23)$$

4.7.3.5. Determinación de la conductividad

Una vez se haya determinado la constante de celda, se podrá calcular la conductividad de una disolución mediante:

$$\sigma_T = \frac{\theta}{R_M [1 + T_c * (T - T_R)]} \quad (4.24)$$

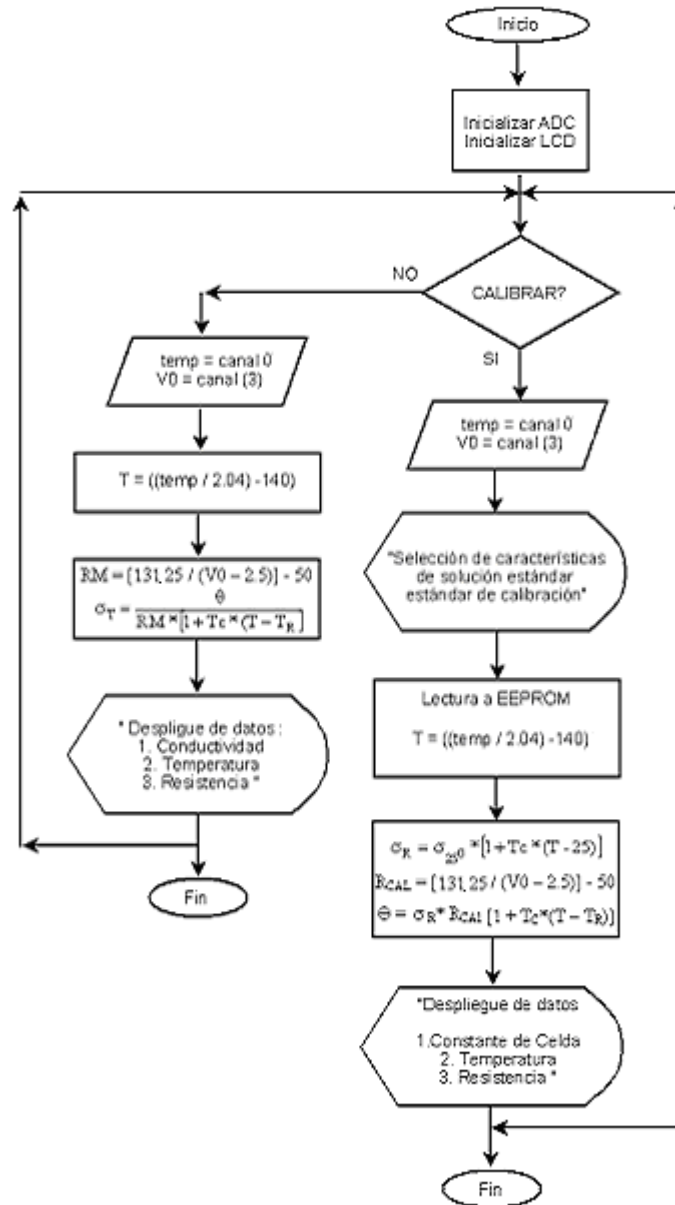
En donde:

- σ_T : Conductividad medida.
- R_M : Resistencia de la disolución medida.

4.7.3.6. Diagrama de flujo

Se asignará el canal 3 (AN3) del ADC del PIC para la adquisición de la señal que proviene del circuito de determinación de resistencia del analito.

Figura 56. Diagrama de flujo para la medición de conductividad.

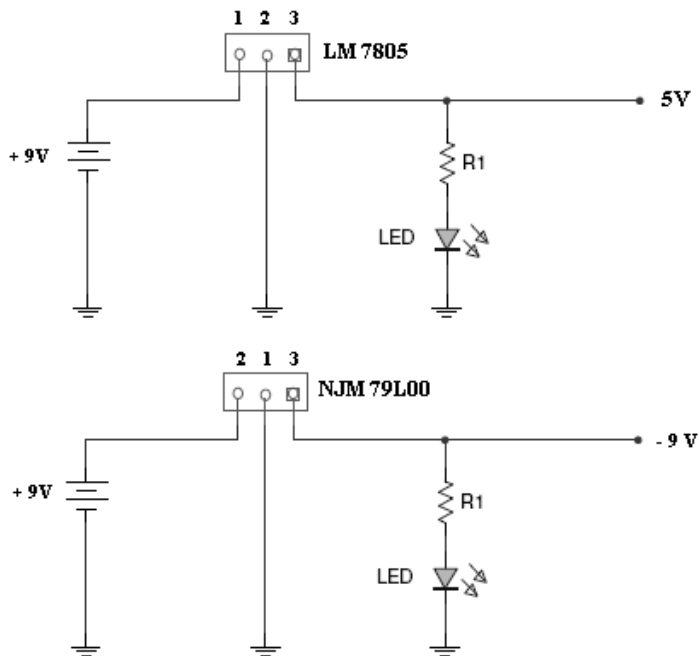


4.8. Fuente de alimentación

La alimentación representa la fuente de voltaje necesaria para polarizar cada uno de los circuitos de nuestro diseño. La fuente de alimentación necesaria en nuestro diseño es una batería de corriente directa de 9V, y a

través de ella se generarán todos los voltajes útiles en el diseño. Algunas etapas necesitan ser polarizadas con voltajes de 5V, mientras que otras necesitarán voltajes de 9V o incluso de -9V. Para generar dichos voltajes se utilizarán los reguladores de voltaje LM7805 y NJM79L00 los cuales admiten entre su rango de polarización de entrada el voltaje de 9V, para posteriormente “regular” dicho voltaje a una la salida de +5V y -9V respectivamente.

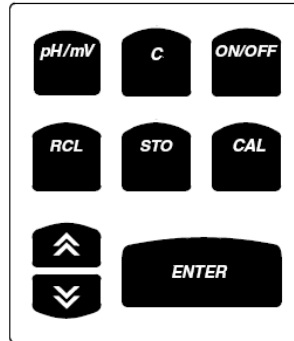
Figura 57. Reguladores de voltaje para el diseño propuesto.



4.9. Teclado

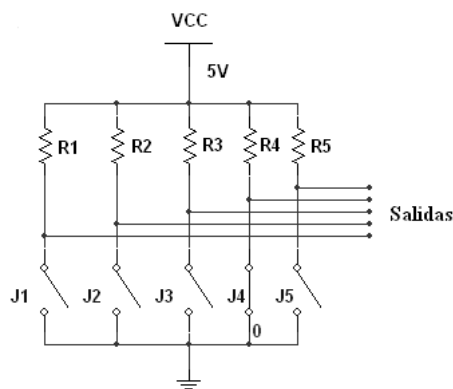
Básicamente las teclas que serán necesarias para nuestro diseño son: medición de pH y potencial de celda, Conductividad, encendido/apagado, lectura a memoria, escritura a memoria, calibración, teclas de selección y Enter.

Figura 58. Teclado para el diseño propuesto.



Para controlar cada una de las teclas se considera a utilizar interruptores normalmente abiertos. Cada una de las terminales de los interruptores se conectarán al PIC, a la vez se conectará cada terminal a 5 voltios mediante una resistencia de 10 K para mantener un estado lógico alto cuando no sea pulsada ninguna de las teclas.

Figura 59. Circuito para la activación de teclas del diseño propuesto.



4.10. Funcionamiento del dispositivo

Una vez conectado el dispositivo a la fuente de alimentación, se deberá de acceder a un menú en donde se le pregunte al usuario que clase de medición

realizará: pH o conductividad. Para la elección del parámetro a medir, se deberán de utilizar las teclas “pH/mV” o “C” del teclado, cuyas líneas se conectarán a un puerto específico del microcontrolador el cual deberá de ser inicializado como “entrada”.

Si el usuario desea medir el pH, podrá elegir el tipo de sensor disponible: electrodo de vidrio combinado o sensor ISFET. Para ambos casos, se deberá de preguntar al usuario si desea efectuar el proceso de calibración utilizando la tecla “CAL” del teclado, cuya línea se conectará también a un puerto de entrada del microcontrolador. La visualización de datos en el LCD para la medición de pH utilizando un electrodo de vidrio combinado, se muestra en la siguiente figura:

Figura 60. Despliegue de datos para la medición del pH.

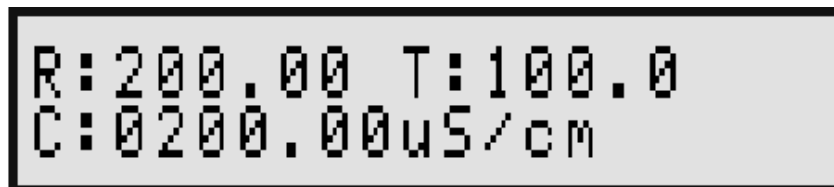


Como se puede observar, se indicarán los parámetros: pH, potencial de celda (mV) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de la disolución. Si se utiliza un transistor ISFET, el potencial de celda podrá sustituirse por el voltaje compuerta-fuente (V_{GS}).

Durante el ciclo de despliegue de datos, el usuario podrá guardar el valor de pH en el momento que desee mediante el control “STO” del teclado, el cual se conectará a una línea de entrada de algún puerto específico del microcontrolador.

Cuando el usuario desee medir la conductividad de la disolución, se iniciará el ciclo de calibración del instrumento con el fin de obtener la constante de celda. Luego del proceso de calibración se iniciará el ciclo de medición de conductividad, y los parámetros a observar en la pantalla LCD serán: resistencia (Ω K), temperatura ($^{\circ}$ C) y conductividad (μ S/cm).

Figura 61. Despliegue de datos para la medición de la conductividad.



Nuevamente, durante el ciclo de despliegue de datos, se podrá utilizar la tecla "STO" para guardar algún valor de conductividad específico en determinado momento.

Para acceder a los datos guardados en la memoria EEPROM, se deberá de efectuar un ciclo de lectura a la memoria a través de la tecla "RCL", la cual se conectará a una línea de entrada específica en el microcontrolador. Las teclas "arriba" y "abajo" se podrán utilizar para poder desplazarse en cada una de las localidades de memoria de los datos almacenados. Es importante recordar, que la capacidad de muestras que la memoria puede almacenar es de 8,000 (de un byte cada una).

5. ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL DISPOSITIVO PROPUESTO

5.1. Factibilidad técnica y operacional

5.1.1. Dispositivos disponibles para la medición de pH

Entre algunas de las características generales que ofrecen los equipos de medición de pH actuales en el mercado se pueden mencionar:

- Rango de mediciones de pH desde -2.00 a 16.
- Resolución de 0.01.
- Exactitud de 0.01 ± 1 dígito.
- Rangos de pendientes ajustables.
- Calibración con soluciones tampón de hasta 3 puntos.
- Sensores RTD (Pt 1000) para la detección de temperatura.
- Rango de temperatura de -5 a 100°C.
- Hasta 200 registros de memoria para las mediciones.
- Interfase serial RS-232 y USB para la interpretación de datos en una PC.

Entre unos de los dispositivos medidores muy utilizados hoy en día en los laboratorios de química e incluso en el Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología (INSIVUMEH) es el “**pH WTW 330 y 340**”, y entre algunas de sus características son las mencionadas anteriormente.

Figura 62. Dispositivo de medición pH WTW 330/340.



5.1.2. Dispositivos para la medición conductividad

Entre algunas de las características más importantes que los dispositivos electrónicos de medición de conductividad ofrecen son:

- Conductividades de 0 a hasta 2, 000,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (2 M S/cm).
- Exactitudes $\pm 0.5 \%$ $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Repetibilidades de $\pm 0.25 \%$.
- Temperaturas de trabajo de -15 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Compensación manual o automática de temperatura (coeficientes T_c de 0 a $10 \%/^\circ\text{C}$).
- Algunas celdas incluyen sensores RTD (Pt1000).
- Selección de constante de celda por el usuario.
- Medición de concentración porcentual.
- Diagnóstico y representación de datos desde un PC (protocolo RS232).
- Algunos permiten configuración y calibración de forma remota por infrarrojo.
- Almacenamiento de hasta 200 datos de memoria no volátil.
- Operación con baterías de 9V DC o bien, con corriente alterna (AC).

Figura 63. Conductímetro marca “LIDA” Modelo DDS -12DW.



5.1.3. Dispositivo medidor propuesto

5.1.3.1. Medición de pH

Si se utilizan electrodos de vidrio para la medición del pH, se deben tomar en cuenta los siguientes factores:

- **Error alcalino.** En soluciones que contienen concentraciones de hidrógeno muy bajas ($\text{pH} \geq 9$), algunas membranas de vidrio responden no sólo a cambios en la concentración de hidrógeno, sino también a la concentración de iones de metales alcalinos.
- **Error ácido.** El electrodo de vidrio típico exhibe un error de signo opuesto al error alcalino en soluciones de pH menor de aproximadamente 0,5. Como consecuencia, las lecturas del pH tienden a ser demasiado elevadas.
- **Temperatura.** El potencial desarrollado en un sistema de electrodos, es directamente proporcional a la temperatura. Una de las normas del análisis con electrodos de vidrio es que todos los patrones y muestras deben analizarse a la misma temperatura.

- **Calibración.** Ya que los electrodos de vidrio de pH miden la concentración de H^+ relativa a sus referencias, deben ser calibrados periódicamente para asegurar la precisión. Por la linealidad del sistema, la calibración contra un punto de referencia sería suficiente, dos o hasta tres puntos aseguran resultados más confiables.

- **Contaminación.** Hay sustancias que pueden formar depósitos insolubles en la superficie de la membrana del electrodo, el cual evita el contacto entre ésta y la muestra, reduciendo la sensibilidad del electrodo. Debido a esto se requiere el buen mantenimiento de los mismos, y entre cada medición deben ser enjuagados con agua destilada entre muestras.

- **Envejecimiento y uso.** A medida que se va usando el electrodo, aumenta la resistencia de la membrana y va perdiendo sensibilidad. Las causas son la pérdida de iones de la membrana, y la disminución progresiva de la entropía, ambos efectos acumulativos. Se ha comprobado e investigado que la vida media de un electrodo de vidrio que se utiliza en laboratorios químicos frecuentemente no supera a los seis meses.

- **Interferencias.** Una interferencia de electrodo es cualquier sustancia en una solución problema que pueda alterar el potencial medido por un electrodo selectivo

- **Tiempo de análisis de medición.** El tiempo requerido para el análisis varía según el electrodo usado, el analito y la concentración del mismo. Un electrodo de respuesta rápida, tal como el electrodo de pH, se puede calibrar y usar para determinar el pH de una muestra en un minuto o menos.

Precauciones. El electrodo debe ser mantenido húmedo siempre. Es

recomendable guardarlo en una solución de 4 M de KCl, o en un buffer de solución de pH 4 o 7. No debe guardarse en agua destilada pues esto causaría que los iones “se escurrieran” por el bulbo de vidrio, y el electrodo se volvería inútil.

El diseño propuesto es capaz de detectar cualquier rango de pH proporcionado por las disoluciones, ya que el circuito de adquisición es capaz de amplificar todos los pequeños potenciales de celda (en mV) provocados en el electrodo. Cualquier tipo de interferencias de los medios exteriores, podrán ser eliminadas fácilmente colocando filtros de señal en la entrada del circuito de adquisición.

El rápido procesamiento de datos del ADC del PIC16F877A permite un despliegue de datos instantáneo a través de la pantalla LCD. Además, debido a alta capacidad de la memoria EEPROM externa propuesta se podrán almacenar una gran variedad de variables detectadas e incluso también tablas de pH-temperatura para llevar a cabo una calibración.

En conclusión podemos decir que lo que realmente afectaría en la medición en nuestro serían propiamente los factores ocasionados por los electrodos de vidrio. La solución adecuada para estos inconvenientes es que se proporcione al usuario un buen sistema de calibración de al menos 2 o tres puntos.

Por otro lado, si se utilizan transistores ISFET se eliminarían la mayoría de los efectos causados por los electrodos de vidrio. Un chip ISFET bien diseñado y construido deberá de ser estable respecto a los cambios de temperatura de la disolución de tal manera de no alterar sus condiciones eléctricas. Entre las ventajas de utilizar sensores ISFET para el diseño propuesto pueden ser:

- Inercia hacia ambientes desfavorables.
- Rápida respuesta de operación.
- Baja impedancia eléctrica.
- No necesitan hidratarse antes de su uso.
- Se pueden almacenar por tiempo indefinido en estado seco.
- Bajo costo en comparación con los electrodos de vidrio.
- Operación en amplias temperaturas.
- Mayor dureza y tamaño reducido.
- Fácil calibración.

Entre unas de las desventajas que proporcionan los sensores químicos ISFET pueden mencionarse las siguientes:

- Son sensibles a la luz del exterior.
- El proceso de encapsulación y aislamiento de los contactos eléctricos es el más crítico de la fabricación del sensor ya que de él depende el buen aislamiento eléctrico del dispositivo y su tiempo de vida.
- Una de las causas más importantes de la degradación del sensor es la filtración de la solución líquida, provocando corrientes de fuga entre los contactos y se podría provocar un cortocircuito.
- Presentan inestabilidades ante las variaciones de la temperatura, aunque esta dependencia puede ser eliminada si utilizan circuitos de polarización apropiados. Algunos chips ISFET son fabricados para presentar una gran estabilidad térmica.

En conclusión podemos decir que los ISFET serían los dispositivos ideales para la detección del pH siempre y cuando éste sea utilizado en ambientes apropiados y posea buenas características de construcción y operación, así como también una efectiva polarización y calibración del mismo.

5.1.3.2. Medición de conductividad

El circuito de adquisición propuesto para la detección de la resistencia de la disolución es muy efectivo entre los rangos de $1 \Omega < R < 100K\Omega$. Sin embargo, la mayor dificultad de detección (como ocurre con unos medidores) se presenta cuando los valores de resistencia van más allá de $100K\Omega$.

Para obtener rangos más amplios de resistencia, se necesitaría que la amplitud de voltaje proporcionada al puente de resistencias fuera muy grande en comparación con la amplitud de nuestro diseño. Es por eso que algunos medidores emplean altas amplitudes de voltaje AC para polarización del puente, los cuales pueden obtenerse mediante la aplicación de una fuente de corriente alterna y posteriormente utilizar transformadores para derivar dichos voltajes. Sin embargo, la ventaja de no utilizar fuentes de corriente AC es que el usuario podrá realizar las mediciones en cualquier parte en donde se encuentre.

En conclusión, el circuito propuesto es muy efectivo en los rangos de resistencia mencionados anteriormente, por lo que a la hora de implementarlo se necesitará saber el rango de conductividad a medir y si es necesaria la aplicación de fuente AC para el circuito. Una de las ventajas del diseño es que se podrá conectar cualquier celda de medición, siempre y cuando se abarque el rango de medición de resistencia apropiado.

5.2. Factibilidad económica

5.2.1. Dispositivos disponibles en el mercado

Tanto los medidores de pH y conductividad disponibles en el mercado son de muy alto costo en algunas ocasiones. Dependiendo de la cantidad de parámetros de medición, rangos, aplicación, y fácil interfaz al usuario el precio se hace aún mucho más grande.

Tabla XIX. Algunos dispositivos disponibles para la medición de pH y conductividad.

Precio en dólares	Modelo	Principales características
20	Weiss PH5001	Electrodo de vidrio para laboratorio con electrodo de referencia Ag/AgCl.
39	Weiss PHS-0101-3B	Electrodo de vidrio para laboratorio. Temperaturas de hasta 80 grados.
270	Orion	Electrodo de pH "SureFlow" con cuerpo de vidrio y conector BNC.
300	ATAGO DPH-1	Potenciómetro pH/mV/°C para laboratorio con sensor de temperatura.
400	WTW PH330	Potenciómetro pH/mV/°C con memoria no volátil.
400	Benchtop W605-UB5K	Potenciómetro pH/mV/°C con un amplio rango de temperaturas polarizado con fuente AC.
400	General T. W506-0942	Punta de laboratorio para medir pH/mV/°C y conductividad.
600	Hanna Instruments W408-8133	Potenciómetro pH/mV/°C con microprocesador integrado y calibración de dos puntos.
600	IQ150 pH Meter	Potenciómetro pH/mV/°C basado en tecnología ISFET operable con VDC y VAC.
700	SETRON 1001	Potenciómetro pH/mV/°C con tecnología ISFET, pequeño procesador e interfaz RS232
900	HATCH HQ40d	Medidor de conductividad con interfaz USB, operable con AC/DC

5.2.2. Dispositivo propuesto

En la siguiente tabla se muestra una lista de todos los componentes electrónicos utilizados en nuestro diseño con sus respectivos precios:

Tabla XX. Lista de componentes electrónicos del diseño propuesto.

Cantidad	Componente	Precio c/u
1	PIC16F877A	Q.100.00
1	Oscilador de cristal	Q. 25.00
1	EEPROM 24AA512	Q.30.00
1	LCD 2x16	Q.200.00
1	LM35	Q.20.00
2	TL084	Q.10.00
2	LF356	Q.10.00
3	AD620	Q.10.00
1	Chip ISFET	Q.25.00
1	Generador XR2205	Q.75.00
1	Regulador LM7805	Q.4.00
1	Regulador NJM74L00	Q.4.00
-	Componentes pasivos, diodos, interruptores, otros interruptores, potenciómetros	Q.25.00

El precio de algunos componentes puede variar, pero aproximadamente el costo total es de Q.600.00 (US \$75), en el caso de utilizar sensores ISFET. Los electrodos de vidrio a pesar de tener un alto costo, son los sensores con mayor disponibilidad comercial en comparación con los sensores ISFET. Son pocas las empresas que se dedican a la fabricación de los chips ISFET, ya que la mayoría de ellas ofrecen el dispositivo medidor en conjunto con el sensor. Entre las empresas dedicadas a la fabricación de chips ISFET son: Microsens, Fraunhofer y Optoi Microelectronics.

En conclusión, se puede mencionar que el precio del diseño propuesto es muy bajo en comparación con los dispositivos disponibles en el mercado. El diseño podrá incluir otros dispositivos electrónicos para obtener un mejor funcionamiento operacional, sin embargo, el costo del mismo podría incrementarse.

5.3. Mediciones llevadas a cabo dentro del campus central USAC

5.3.1. Laboratorio de química (Facultad de Ingeniería)

El laboratorio de química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, dispone de ciertos potenciómetros para la medición del pH. Entre estos dispositivos se encuentra el pH WTW 330i el cual permite calibraciones de hasta dos puntos con compensación de temperatura y OFFSET ajustables. Se tuvo la oportunidad de obtener soluciones buffer de pH 4,7, y 10, las cuales se utilizaron para comprobar el funcionamiento del potenciómetro disponible en dicho laboratorio.

- Para la medición del primer buffer (pH = 4) se calibró con los buffer 4 y 7.
- Para la medición del segundo buffer (pH = 7) se calibró con los buffer 4 y 10.
- Para la medición del tercer buffer (pH = 10) se calibró con los buffer 7 y 10.

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos de temperatura sensada, el potencial de celda medido y el valor de pH obtenido por el instrumento:

Tabla XXI. Mediciones obtenidas en el laboratorio de ingeniería química USAC.

Solución buffer	Temperatura (°C)	Potencial de celda (mV)	pH Medido
pH = 4.01 (25°C) (Potassium hydrogen phthalate) Contenido: 30 ml	22.3	+ 178.4	3.91
pH = 7 (25°C) (Potassium dihydrogen phosphate/di-Sodium hydrogen phosphate) Contenido: 30 ml	22.7	+ 1.4	6.90

pH = 10 (25 ⁰ C) Boric acid/Potassium chloride/Sodium hydroxide Contenido: 30 ml	22.1	- 162.8	9.91
--	------	---------	------

Con los datos obtenidos anteriormente, se puede ver que aún realizando las calibraciones apropiadas se obtienen pequeñas desviaciones del potencial de celda y la pendiente. Sin embargo, se obtuvieron valores muy cercanos a las soluciones conocidas. Se pudo comprobar también que las mediciones nunca son estables, es decir, varían constantemente en pequeñas cantidades y por lo tanto se necesita dejar al menos un minuto el electrodo sumergido para obtener una medición más estable.

5.3.2. Laboratorio de Investigación de Productos Naturales (Facultad de Farmacia)

El potenciómetro que se utiliza en el Laboratorio de Investigación de Productos Naturales en la Facultad de Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala es el pH 211 marca Hanna Instruments. Se tuvo la oportunidad de efectuar mediciones de pH en dicho laboratorio con soluciones buffer de pH 4, 7, 9 y 10. A diferencia del potenciómetro anterior, éste permite realizar la calibración con tres soluciones buffer. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos:

Tabla XXII. Mediciones obtenidas en el Laboratorio de Investigación de Productos Naturales, Facultad de Farmacia USAC.

Solución buffer	Temperatura (°C)	Potencial de celda (mV)	pH Medido
pH = 4.01 (25 ⁰ C) (Potassium hydrogen phthalate) Contenido: 30 ml	23.2	+ 173.2	4.04
pH = 7 (25 ⁰ C) (Potassium dihydrogen phosphate/di-Sodium hydrogen phosphate) Contenido: 30 ml	23.7	-1.7	6.96
pH = 10 (25 ⁰ C) Boric acid/Potassium chloride/Sodium hydroxide Contenido: 30 ml	23.1	- 175.3	10.03
pH = 9 (25 ⁰ C) Boric acid/Potassium chloride/Sodium hydroxide Contenido: 30 ml	23.8	- 118.1	9.07

Con los datos anteriores, se puede comprobar que una calibración a tres puntos ofrece mediciones más precisas en comparación con las anteriores.

Figura 64. Buffers de pH utilizados para las mediciones realizadas.



5.4. Encuestas realizadas

Para comprobar la factibilidad del diseño propuesto, se tomó una muestra de 40 estudiantes de ingeniería química de la Universidad de San Carlos de Guatemala a quienes se les realizaron las siguientes preguntas:

1. ¿Por qué cree que es importante la medición del pH hoy en día?
2. ¿Qué instrumentos de medición conoce actualmente?
3. ¿Cree usted que estos instrumentos son efectivos en cuanto a operación y costo?
4. Actualmente se está realizando un estudio sobre el diseño de un equipo electrónico para la medición de pH. ¿Qué parámetros de medición le gustaría incluir en este diseño?
5. En base a la respuesta anterior, ¿cuánto dinero estaría dispuesto a pagar por este diseño?

Los estudiantes opinaron que la medición del pH es muy importante, ya que permite el análisis de las aguas y los suelos en las diversas partes de nuestra ciudad y de alguna forma proteger el medio ambiente. Asimismo, mencionaron que el análisis de pH se hace necesario también para comprobar la acidez o basicidad de los alimentos, cosméticos o productos farmacéuticos.

Entre los instrumentos mencionados por los estudiantes para medir pH fueron: potenciómetros, espectrofotómetro, papel tornasol, y métodos volumétricos. Respecto a la efectividad de los instrumentos mencionados, muchos opinaron que en cuanto al papel de pH no se logra una medición efectiva pero si aproximada; respecto al costo de los potenciómetros opinaron que es muy elevado y necesitan de calibración constante para su efectiva

medición. Además, mencionaron que los electrodos de pH también tienen un alto costo y que su tiempo de vida no supera los 6 meses en algunos casos.

Los parámetros de medición que a muchos les gustaría incluir en el diseño fueron: pH, temperatura, presión, densidad, concentración molar, grados brix, viscosidad, fácil método de calibración, potencial eléctrico y constantes equilibrio del agua, acidez y basicidad.

Respecto a la cantidad de dinero que estarían dispuestos a pagar, muchos opinaron que no debería sobre pasar en promedio los Q.1, 500.00 (sin incluir el electrodo) y que dependería también de que tantas funciones posea el diseño.

Cabe mencionar que se tuvo la oportunidad de visitar INSIVUMEH, específicamente al departamento de Hidroquímica el cual posee instrumentos de medición de pH (especialmente el pH WTW 330) y conductividad. Se tuvo la oportunidad de realizar una pequeña encuesta sobre diseño propuesto y opinaron que el dispositivo debería de incluir los parámetros de medición: pH, temperatura, potencial de celda, conductividad y resistencia de la disolución. Es a partir de esta encuesta que a nuestro diseño se le incluyó la etapa de medición de conductividad.

5.5. Mejoras al dispositivo propuesto

En base a las encuestas y estudios realizados anteriormente, podríamos mencionar algunas de las características que mejorarían a nuestro diseño propuesto:

1. Una pantalla LCD más amplia (o pantalla gráfica GLCD) para el cálculo y visualización de más parámetros como: constantes de disociación, concentración molar, resistividad y densidad del agua, entre otros.

2. Interfases RS-232 o USB para la interpretación de datos en una PC.
3. Emplear interfases ETHERNET para la visualización de parámetros a través de la red.
4. Graficación de curvas de titulación de ácidos y bases, y curvas de pH y conductividad respecto a la temperatura, a través de pantallas GLCD.

CONCLUSIONES

1. El microcontrolador PIC16F877A propuesto para el diseño permite:
 - Disponibilidad de variedad de conversores analógico-digital de alta velocidad y con una resolución de 10 bits cada uno.
 - Con cinco puertos E/S se permitirán añadir otros dispositivos tales como pantallas LCD de mayor capacidad y pantallas gráficas GLCD.
 - Comunicación con dispositivos de memoria serial a través del bus I²C.
 - Reducción de costos debido a la amplia variedad de módulos.
2. La utilización del sensor de temperatura LM35 resulta efectivo debido a su bajo costo, su respuesta lineal y su amplio rango de temperaturas.
3. Tanto los electrodos de vidrio combinado (o separados) y los transistores sensibles a iones ISFET podrán adaptarse al diseño. Dependiendo de la disponibilidad y la aplicación el usuario podrá elegir cualquiera de los dos.
4. La utilización de la memoria de bajo costo EEPROM 24AA512 permitirá el almacenamiento de hasta 8,000 muestras, definidas por el usuario.
5. El diseño se hace más factible tanto técnicamente como económicamente, al añadir la etapa de medición de conductividad, ya que los dispositivos más actuales permiten la medición de ambos parámetros (pH y conductividad) y su costo suele ser muy elevado.

RECOMENDACIONES

1. Se podrán utilizar microcontroladores de gama más alta y mayor capacidad si en algún caso el código del programa del microcontrolador fuera muy extenso, o bien, si se desean utilizar otras interfases como comunicación como USB o ETHERNET.
2. Se tomó como referencia el compilador y simulador *MikroBasic*, debido a su fácil utilización y su amplia variedad de librerías. Sin embargo, podrían emplearse un ensamblador o bien, otros compiladores con lenguaje C, Pascal, entre otros.
3. Si se utiliza la memoria EEPROM 24AA512 de bajo costo, se podrán conectar hasta 8 dispositivos de memoria al microcontrolador. Esto permitiría mejorar el proceso de calibración del instrumento.
4. Se podrán utilizar módulos de transmisión serial inalámbricos que además de poder adaptarse al microcontrolador, permitirán obtener las mediciones realizadas en distintos puntos remotos y posteriormente, transmitir los datos hacia un PC.

REFERENCIAS

1. WOOD, Jesse H. **Química General**. México: Editorial Harla, 1974. 581 pp.
2. SKOOG, Douglas A. y otros. **Principios de Análisis Instrumental**. 5ª Ed., España: Editorial McGraw Hill, 2001. 1028 pp.

BIBLIOGRAFÍA

1. WOOD, Jesse H. **Química General**. México: Editorial Harla, 1974. 581 pp.
2. CHANG, Raymond. **Química**. 7ª Ed., México: Editorial McGraw Hill, 2002. 1004 pp.
3. PETRUCCI, Ralph H. y otros. **Química General**. 8ª Ed., España: Editorial Prentice Hall, 2003. 1178 pp.
4. SKOOG, Douglas A. y otros. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Ed., México: Editorial Thompson, 2005. 1172 pp.
5. SKOOG, Douglas A. y otros. **Principios de Análisis Instrumental**. 5ª Ed., España: Editorial McGraw Hill, 2001. 1028 pp.
6. BOYLESTAD, Robert L. **Electrónica: Teoría de Circuitos**. 6ª Ed., México: Editorial Prentice Hall, 1997. 949 pp.
7. CLEVETT, Kenneth J. **Conductivity Measurements**. Estados Unidos, 1986.
8. ANGULO, José Maria. **Microcontroladores PIC**. España: Editorial McGraw Hill, 2007.

9. MORGENSHTEIN, Arkadiy. **Design and methodology of ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) Microsystems for Bio - Telemetry**. Tesis. Israel: Instituto de Tecnología Technion, 2003.
10. Microchip: www.microchip.com
11. MikroBasic: <http://www.mikroe.com>
12. National Instruments, MULTISIM 10: <http://www.ni.com/multisim/>