

Sistema electrónico para la evaluación de la acidez ambiental con sensores ópticos

AUTORES: A. LLORENTE ALONSO¹, J. PÉREZ LOBATO¹,
J. PEÑA POZA¹, G. DE ARCAS²
Y M. A. VILLEGAS¹

¹ Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CSIC).

² Grupo de Investigación en Instrumentación y Acústica Aplicada. Universidad Politécnica de Madrid.

1. INTRODUCCIÓN

La preservación de los bienes culturales es una cuestión que afecta no sólo a los gestores del Patrimonio Cultural, sino también a los profesionales, científicos y tecnólogos que se enfrentan con la tarea de conservar los materiales de dichos bienes culturales. Independientemente de las tareas de restauración, la conservación preventiva juega un papel cada vez más importante en la preservación global del Patrimonio. La interacción del medioambiente con los materiales da lugar, con mayor o menor velocidad, a un progresivo deterioro de éstos que puede desembocar en degradación o corrosión, frecuentemente irreversible.

Los parámetros ambientales (fundamentalmente atmosféricos) que suelen evaluarse de cara a un control de las condiciones de conservación son la temperatura y la humedad relativa y, en algunas ocasiones, la iluminación, sea natural o artificial. Otro de los factores que amenazan la integridad de los materiales de los bienes culturales es la contaminación. La presencia de contaminantes, normalmente gaseosos, y su concentración determinan, junto con los parámetros atmosféricos mencionados, el riesgo al que están expuestos los materiales y que puede ser de naturaleza física (choque de temperatura), química (reacciones debidas a las condensaciones, a los contaminantes, a la luz), biológica (plagas, microorganismos favorecidos por la humedad y condensaciones), etc.

Sin duda los contaminantes gaseosos con características ácidas se encuentran entre los factores más peligrosos que pueden interactuar con los bienes culturales y provocan en ellos daños irreparables. La combinación de dichos contaminantes (SO_2 , NO_x , CO_2 , etc.) con la humedad ambiental da lugar a la formación de ácidos, frecuentemente fuertes, que entran en contacto directo con la superficie de los materiales de los bienes culturales. En

general, todos los materiales son sensibles a los ácidos o, dicho en otras palabras, a los cambios del pH local en su superficie.

La evaluación del pH del ambiente es una medida indirecta de las especies químicas contaminantes de características ácido-base, que son las que pueden causar reacciones en los bienes culturales o propiciar un medio adecuado para que tengan lugar otro tipo de reacciones químicas o eventos biológicos que afecten la integridad de los materiales. No existen, sin embargo, procedimientos convencionales comerciales para medir el pH del aire, y mucho menos asequibles por precio y características para su uso en entornos donde se exhiben o almacenan bienes culturales: museos, archivos, bibliotecas, palacios, castillos y edificios singulares del Patrimonio Cultural, edificios religiosos, yacimientos arqueológicos, etc.

Desde hace más de diez años nuestro grupo de investigación ha estudiado la tecnología sol-gel y sus posibilidades para el diseño y desarrollo de sensores químicos de respuesta óptica, capaces de evaluar el pH ambiental [1-3]. Asimismo, se han solicitado dos patentes de invención: sobre el procedimiento de encapsulación de fases sensibles frente a la acidez-basicidad en matrices sol-gel [4], y sobre un sistema para la determinación de la acidez ambiental que incluye una unidad electrónica de medida especialmente diseñada para los sensores [5].

El objetivo de la presente comunicación es dar a conocer de un modo básico la tecnología de los sensores ópticos de pH y más especialmente el diseño y funcionamiento de la unidad de medida que hemos desarrollado, ambos orientados en su aplicación para la conservación preventiva de los bienes culturales.

2. LOS SENSORES DE ACIDEZ

Los sensores ambientales se sintetizan mediante el procedimiento sol-gel y poseen unas características singulares: son de pequeño tamaño, lo que facilita su instalación en lugares de acceso limitado y permite que pasen desapercibidos; carecen de baterías o cables, por lo que su manipulación es sencilla y discreta; su coste de producción es bajo, ya que para su síntesis se utilizan cantidades pequeñas de reactivos comunes; presentan buena resistencia y estabilidad química, etc.

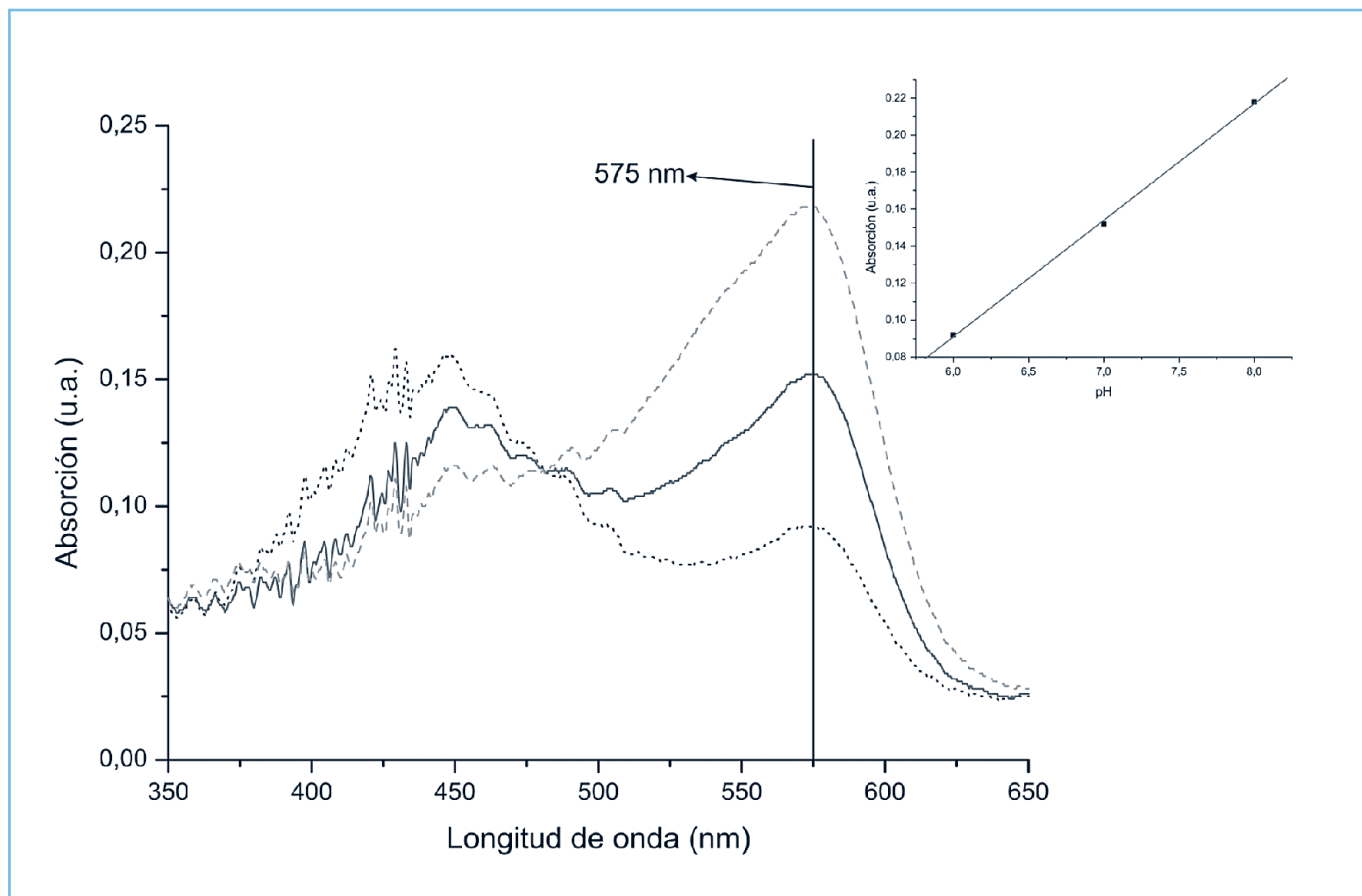


Fig. 1. Espectros de absorción óptica de un sensor de acidez a distintos pH y curva de calibrado.

Los sensores de acidez ambiental [1] contienen una capa sensible depositada sobre una lámina de vidrio común de silicato sódico cálcico mediante inmersión-extracción. La capa sensible se obtiene a partir de una suspensión coloidal (sol) en la que se encapsula un colorante orgánico (3',3''-dichlorophenolsulfonephthalein) [2], y posteriormente se densifica parcialmente a 60 °C. Esta densificación parcial da lugar a la formación de un gel con un espesor aproximado de 250-450 nm en ambas caras del sustrato de vidrio con la estabilidad química necesaria.

El color que presenta la capa sensible del sensor varía en función del pH. En la figura 1 se muestran los espectros de absorción óptica con las bandas características de la fase sensible a 430 y 570 nm obtenidos a distintos pH. A partir de las intensidades de absorción a 570 nm se obtiene la curva de calibrado incluida en la figura 1. Se utiliza la intensidad de la banda a 570 nm, ya que es la que permite una precisión de $\pm 0,02$ unidades de pH.

Para la conservación preventiva de objetos y materiales de interés del Patrimonio el intervalo más interesante para la evaluación es el comprendido entre 6 y 8 de la escala de pH. Por ello, la calibración se realiza entre esos valores con la ayuda de disoluciones tampón (Hydrion Buffer Salt, Aldrich).

3. ARQUITECTURA DEL SISTEMA DE MEDIDA

Como una primera aproximación a la arquitectura del sistema, la figura 2 permite apreciar las diferentes partes del mismo, principalmente dos:

- Una unidad de medida encargada de la lectura de la respuesta de los sensores.



Fig. 2. Arquitectura de la unidad de medida.

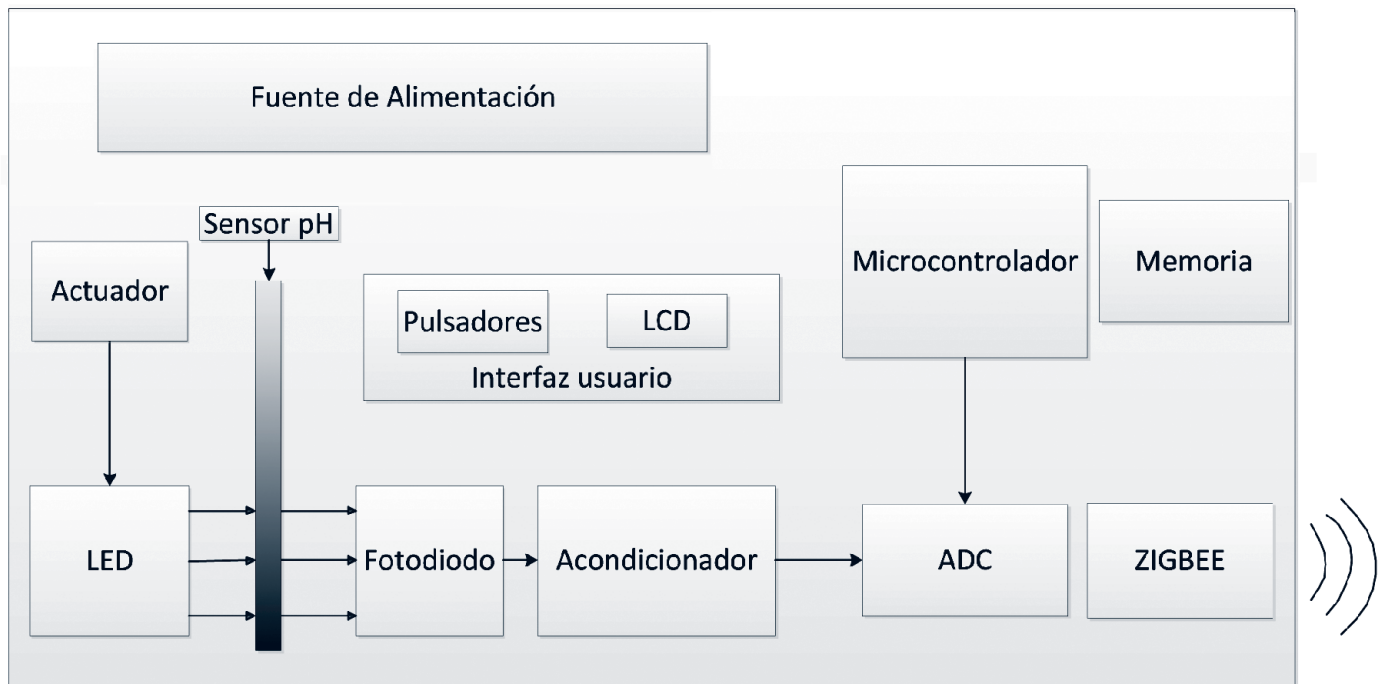


Fig. 3. Arquitectura de la unidad de medida.

- Un ordenador para el procesamiento de las medidas entregadas por la unidad.

La parte más importante del sistema de tele-medida es, sin lugar a dudas, la propia unidad de medida, cuya arquitectura está descrita en el diagrama de la figura 3.

El método utilizado para la lectura de la respuesta de los sensores ópticos de pH se basa en hacer pasar un haz de luz constante por el sensor y medir la intensidad de la señal recibida en el otro extremo mediante un fotodiodo. A petición del micro-controlador, el LED (Light Emitting Diode o Diodo Emisor de Luz), es polarizado mediante un actuador que gestiona su intensidad lumínica, proyectando un haz de luz sobre la zona sensibilizada del sensor. Simultáneamente, un dispositivo opto-electrónico, denominado fotodiodo, se encarga de determinar la absorbancia del sensor para un determinado ancho de banda fijado por la combinación de los espectros de emisión y recepción de la combinación LED-fotodiodo. De esta forma se obtiene una señal proporcional al nivel de acidez del sensor. Esta señal es adaptada a los niveles requeridos por el ADC (Analog to Digital Converter o Conversor Analógico Digital) y digitalizada para su procesamiento y almacenamiento en memoria, gestionados por el micro-controlador.

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el diseño es la conectividad inalámbrica y, de entre todas las tecnologías analizadas, el protocolo de comunicaciones ZigBee resultó ser el más adecuado. Este protocolo, derivado del estándar IEEE 802.15.4, al que añade funcionalidades, permite una comunicación sin cables con una

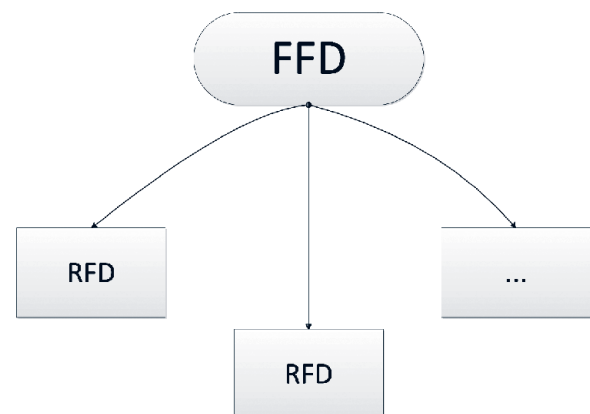


Fig. 4. Topología de red en estrella.

baja tasa de transferencia de datos y un consumo de energía bastante reducido.

De las topologías de red soportadas se determinó usar la topología en estrella, mostrada en la figura 4, formada por un FFD (Full Function Device o Dispositivo con Funcionalidades Completas), cuyas funciones son las de gestión de la red de comunicaciones y de recepción de todos los datos, además de desde 1 hasta un máximo de cerca de 65000 RFDs (Reduced Function Device o Dispositivo con Funcionalidades Reducidas) que soporta ZigBee, encargados de toma de datos y envío al FFD.

En segundo lugar, el bajo consumo y bajo coste implicaban la búsqueda de un micro-controlador adecuado a



Fig. 5. Detalle de LCD y pulsadores.

unos parámetros tan restrictivos. Se llegó a la conclusión de utilizar el MSP430, dispositivo dotado de una CPU RISC de 16 bits, diseñado principalmente para aplicaciones a batería, debido al consumo tan reducido que tiene. Una de las principales características a tener en cuenta en la selección es la conversión analógica-digital; en este caso el dispositivo integra un ADC con un SAR (Successive Approximation Register o Registro de Aproximaciones Sucesivas) de 10 bits.

Para interactuar con la unidad el sistema cuenta con una interfaz de usuario formada, por una pantalla LCD (Liquid Cristal Display o Pantalla de Cristal Líquido) y una serie de pulsadores que, conectados al micro-controlador, permiten hacer uso de todas las funciones de que dispone (Fig. 5).

Por último, el diseño de la unidad de medida se completa con una fuente de alimentación capaz de proporcionar a cada elemento el nivel de tensión necesario, de una manera estable y precisa.

4. IMPLEMENTACIÓN

Una vez seleccionados los pilares más importantes en los que apoyar el diseño, se adquirió un sistema de desarrollo de TI (Texas Instruments). Este sistema, denominado eZ430-RF2480, contiene gran parte de los dispositivos necesarios para complementar la electrónica de nuestro desarrollo:

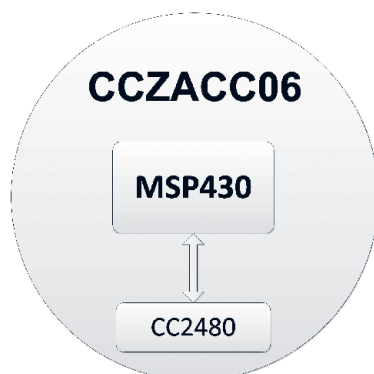


Fig. 6. Partes principales de la CCZA06CC.

■ **CCZA06CC:** Dispositivo compuesto principalmente por un micro-controlador, concretamente el MSP430F2274 y un transceptor de red ZigBee, el CC2480, complementado con pines de E/S (Entrada/Salida) de propósito general, gestionados, al igual que el resto de funciones del dispositivo, mediante comandos. Ambos dispositivos se encuentran comunicados utilizando su puerto SPI (Serial Peripheral Interface o Interfaz Serie de Periféricos) (Fig. 6).

■ **eZ430:** Este dispositivo realiza labores de puente de datos, siendo su única función entregar los datos recibidos por su UART (Universal Asynchronous Receiver-Transmitter o Transmisor-Receptor Asíncrono Universal) en su puerto USB (Universal Serial Bus o Bus Serie Universal).

En cuanto al aspecto óptico, se adquirieron una serie de dispositivos de diferentes características, con la intención de realizar una comparación experimental y seleccionar la combinación entre emisor de luz y lector de color que mejor comportamiento demostrara.

Haciendo uso de los elementos del sistema de desarrollo mencionados con anterioridad, se conforma el sistema de medida de la siguiente manera:

■ La unidad de medida se desarrolla siguiendo la arquitectura descrita en el apartado anterior, utilizando para el envío y gestión de datos el dispositivo CCZA06CC.

■ La implementación del receptor de datos se realiza combinando otra unidad del CCZA06CC conectada con el dispositivo Ez430. El primero está programado para realizar las tareas de recepción de datos inalámbricos, los cuales son separados y enviados a través del puerto serie mediante la UART al segundo, que los reenvía por su puerto USB al PC al que se encuentre conectado.

Un aspecto importante en esta investigación fue el capítulo de los costes. El sistema de tele-medida de acidez se ha diseñado y desarrollado buscando un producto de coste reducido. Concretamente, la fabricación del prototipo de la unidad descrita anteriormente ha tenido un coste de materiales alrededor de 200€.

5. RESULTADOS

Una vez terminada la implementación del diseño del sistema de tele-medida, resulta necesaria su validación mediante una serie de pruebas experimentales, comparando los resultados obtenidos con los resultados de la combinación entre un espectrofotómetro y una fuente de luz comercial. En concreto se utilizaron dos dispositivos

Tabla 1. Resultados de medidas obtenidas con la unidad de tele-medida

Tampón pH	Serie 1	Serie2	Serie 3	Serie 4
6,86	6,91	6,90	6,85	6,79
7,00	6,99	7,04	7,03	6,94
8,00	7,97	8,02	8,00	8,01

Tabla 2. Resultados de medidas obtenidas con el espectrofotómetro

Tampón pH	Serie 1	Serie2	Serie 3	Serie 4
6,86	6,88	6,88	6,82	6,80
7,00	6,99	7,06	7,13	6,99
8,00	8,12	8,17	8,18	8,12

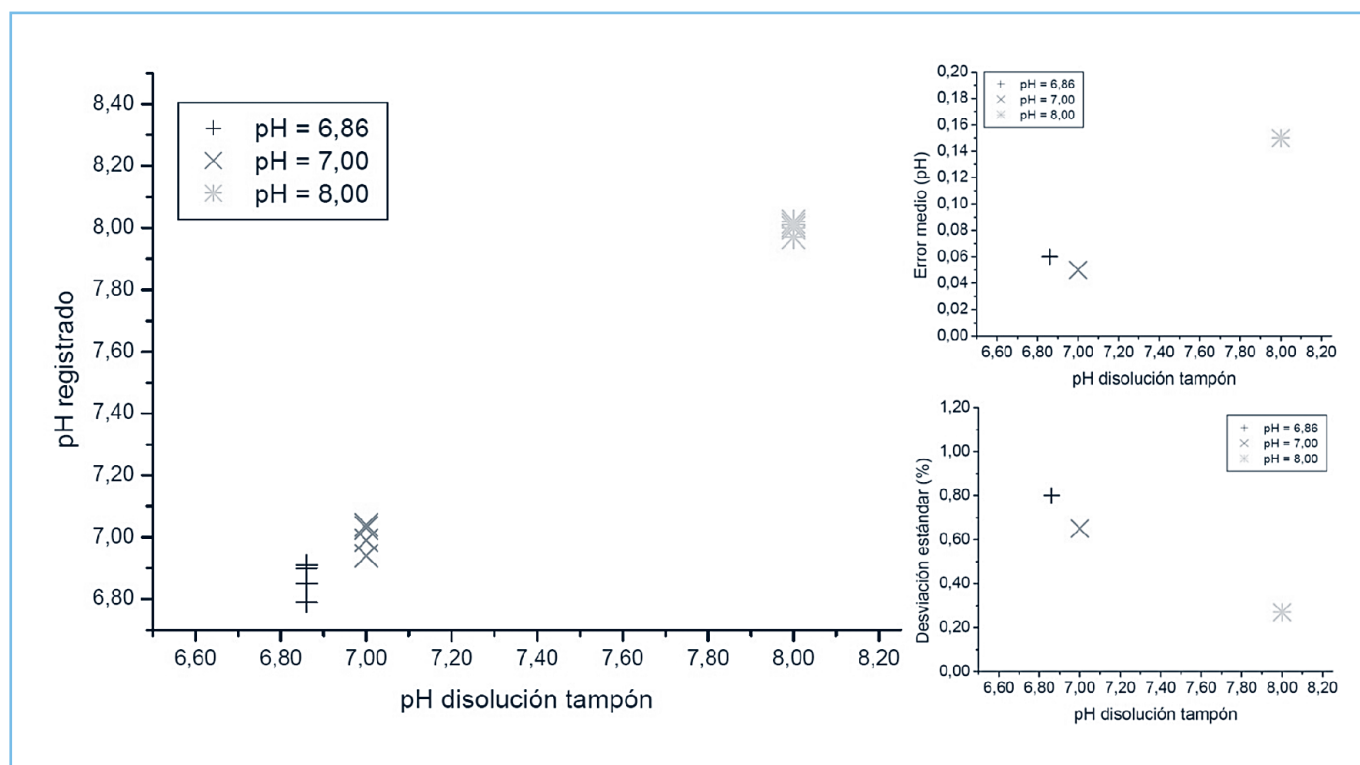


Fig. 7. Datos de pH obtenidos por la unidad de tele-medida y valores de error medio de pH y desviación estándar (%).

Ocean Optics, una fuente de luz DH-2000-BAL y un espectrofotómetro HR4000, complementados con un porta-muestras conectado a ellos por una fibra óptica con conector SM.

Para la validación se realizan cuatro series de medidas con tres disoluciones tampón de pH 6,86, 7,00 y 8,00 $\pm 0,02$, elegidos especialmente por su proximidad y por pertenecer al intervalo crítico en la conservación de materiales históricos en torno al pH neutro.

Las tablas 1 y 2 muestran comparativamente los resultados de ambos sistemas de medida con el resumen de los datos obtenidos.

Las figuras 7 y 8 muestran respectivamente los datos obtenidos del sistema de medida y del espectrofotómetro, así como el error de la medida de pH y la desviación estándar en tanto por ciento. Según se desprende de estas figuras, el sistema de tele-medida cumple las características para las que ha sido diseñado: es capaz de mantener una resolución

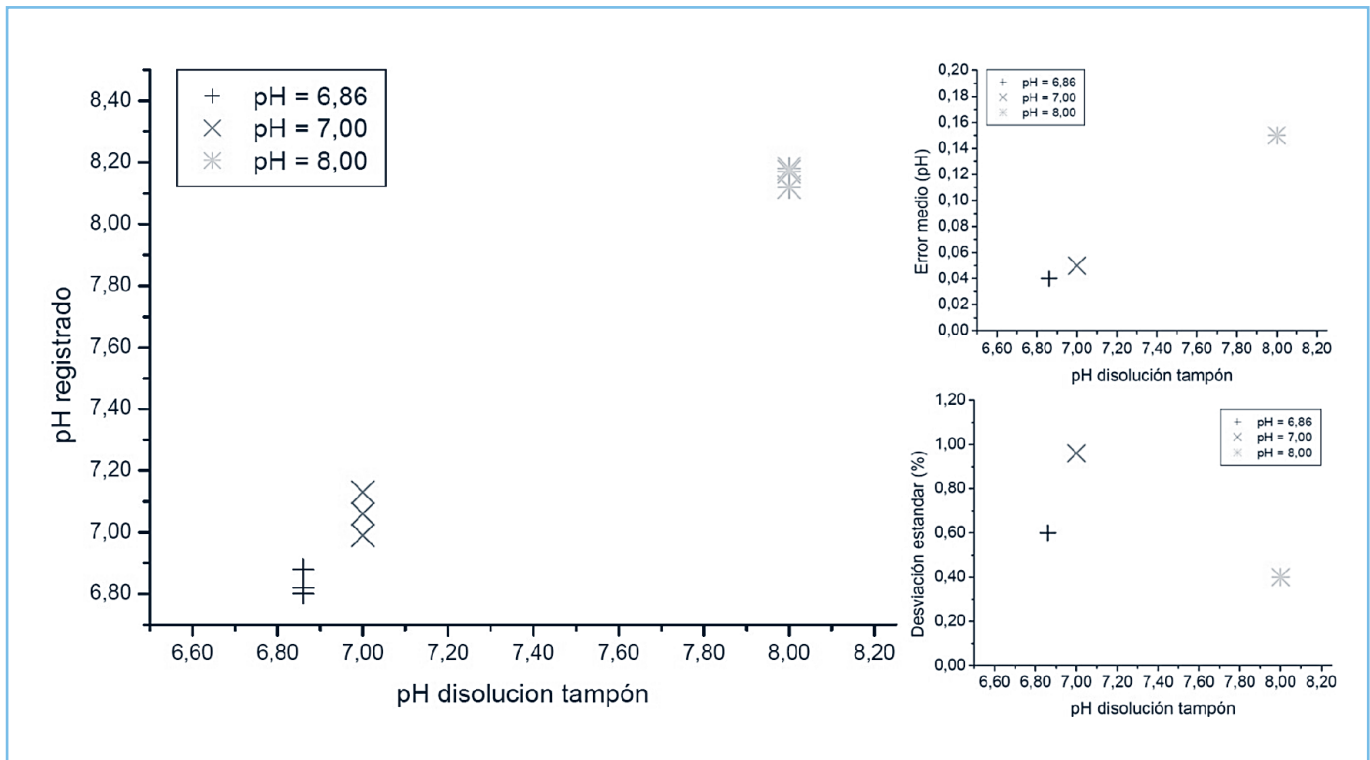


Fig. 8. Datos de pH obtenidos por el espectrofotómetro y valores de error medio de pH y desviación estándar (%).

de 0,1 unidades de pH con un equipo portátil de tamaño reducido y con autonomía de más de 24 h debido, principalmente, a la utilización de dispositivos de bajo consumo en su diseño.

Otro aspecto importante a destacar es la libertad que proporciona su conectividad inalámbrica, que permite realizar las medidas en lugares de difícil acceso, transportando solamente la unidad de medida y, posteriormente, transmitiendo las medidas al ordenador mediante el adaptador USB-Zigbee, ya sea desde el propio lugar de medida, siempre que el alcance lo permita, o simplemente reduciendo la distancia con el receptor.

El carácter general del parámetro químico pH, así como el interés de su evaluación en muchos sectores de la actividad industrial y de la preservación de la Naturaleza y de los seres vivos, hacen extensible la aplicación de la tecnología de sensores ambientales y sus correspondientes unidades de medida más allá del horizonte de la conservación del Patrimonio Cultural.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación parcial de los Programas de investigación Consolider (Ref. TCP-CSD2007-00058), y Geomateriales (Ref. S2009/MAT-1629), así como el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (Te-

chnoHeritage). J. Peña Poza y A. Llorente Alonso agradecen sus contratos al Programa Consolider mencionado; J. Pérez Lobato agradece una beca Finnova I 2010 de la Comunidad de Madrid. ■

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] García-Heras, M., Carmona, N., Gil, C., Villegas, M.A. (2004). New optical sensors for monitoring acid environments in preventive conservation. *Coalition. CSIC Thematic Network on Cultural Heritage. Electronic Newsletter* 7: 5-8.
- [2] Carmona, N., Herrero, E., Llopis, J., Villegas, M.A. (2007) Chemical sol-gel based sensors for evaluation of environmental humidity. *Sensors and Actuators B*, 126, 455-460.
- [3] Carmona, N., Herrero-Hernández, E., Llopis, J., Villegas, M.A. (2008). Novel sol-gel reversible thermochromic materials for environmental sensors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47, 31-37.
- [4] Villegas, M.A. (2006). Procedimiento de encapsulamiento de colorantes orgánicos en un material sólido para la producción de sensores con respuesta óptica, para la medida de la acidez, basicidad o pH de entornos gaseosos, o líquidos, o mixtos sólidos/líquidos. Patente P200602403. Titular: CSIC, España.
- [5] Villegas, M.A., García-Heras, M., Peña Poza, J., de Arcas Castro, G., Barrera López de Turiso, E., López Navarro, J.M. y Llorente Alonso, A. (2010). Sistema para la determinación de acidez ambiental y método que hace uso del mismo. Patente P201031071, extensión internacional PCT/ES2011/000219. Titulares: CSIC y UPM.