



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



II Congreso de Agua Ambiente y Energía, AUGM

Desarrollo de un analizador químico *in situ* para aguas superficiales

Moisés Knochen ^a, Guillermo Roth ^a, Pablo González ^a, Nicolás Pérez ^{a,b}, Mariana Del Castillo ^b, Pablo Monzón ^b

^a *Universidad de la República, Facultad de Química, Grupo de Instrumentación y Automatización en Química Analítica, Uruguay, mknochen@fq.edu.uy, groth@fq.edu.uy, pablog@fq.edu.uy,*

^b *Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, Instituto de Ingeniería Eléctrica, Uruguay, nico@fisica.edu.uy, mdelcastillo@fing.edu.uy, monzon@fing.edu.uy*

RESUMEN: En este trabajo se describe el desarrollo, en el ámbito universitario, de un prototipo de analizador automatizado destinado al análisis químico *in situ* de cuerpos de aguas superficiales. Se trata de un analizador basado en técnicas de análisis en flujo empleando detección fotométrica. El prototipo desarrollado es capaz de realizar en forma autónoma y con una determinada periodicidad determinaciones del contenido de fósforo o nitrógeno, pH y temperatura del agua, y transmitir los resultados mediante internet móvil a una estación base. Para el control, procesamiento y comunicaciones se recurrió a microcontroladores y otros componentes electrónicos de fácil obtención y bajo costo.

Se presentan los primeros resultados obtenidos en la evaluación de desempeño del prototipo.

PALABRAS CLAVE: 1. Analizador *in situ*. 2. Telemedición. 3. Calidad de agua.

1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha hecho evidente una gran preocupación por la calidad de los recursos hídricos disponibles para consumo humano, así como para riego y alimentación animal. Esta preocupación se incrementa a medida que se hace más perceptible para los habitantes del planeta el grado de deterioro que los mismos experimentan como consecuencia del crecimiento de la población, aumento de la agricultura intensiva, de la industrialización acelerada de grandes regiones y la ausencia de políticas adecuadas de manejo de esos recursos.

Entre las varias amenazas se pueden destacar la contaminación con agroquímicos y metales pesados, y por otro lado la eutrofización de los cuerpos de agua como consecuencia del aporte incontrolado de nutrientes provenientes de las aguas residuales urbanas, fertilizantes y ganadería [1]. Esta situación ha llevado a que algunos autores afirmaran ya en 2001 que "...los límites entre agua y aguas residuales han comenzado a desvanecerse" [2].

En nuestro país estos temas han estado en el debate público en los últimos años. Por ejemplo en varias oportunidades se produjo un gran impacto en la opinión pública en general debido a la alteración organoléptica del agua de consumo como consecuencia de las floraciones de cianobacterias en los cuerpos de agua de donde se extrae el agua bruta. Aunque no existió evidencia de afectación a la salud de las personas por consumo de esa agua, se sabe que algunas cianobacterias pueden producir toxinas (como las microcistinas) dañinas para el ser humano y los animales. Más recientemente han surgido en la prensa nuevas informaciones que señalan que este problema estaría afectando importantes cursos de agua.

Para conocer la composición química del agua existen numerosas metodologías analíticas, parte de las cuales han sido recogidas en los manuales de métodos más empleados, como el de APHA [3]. Se trata en general de metodologías de laboratorio clásicas, basadas en medidas volumétricas, espectrofotométricas o en técnicas separativas (GC, HPLC), espectrometría atómica óptica o de masas, etc.

El enfoque analítico clásico consiste en extraer muestras representativas, las cuales, adecuadamente conservadas (a baja temperatura y con el agregado de aditivos) son luego transportadas a laboratorios donde son analizadas empleando técnicas analíticas como las indicadas. Esta estrategia, ampliamente establecida, presenta como ventaja que los métodos de laboratorio son generalmente métodos de referencia, o al menos métodos de exactitud y precisión equivalente. Por otro lado, una desventaja no menor para los análisis realizados en el laboratorio la constituye la necesidad de realizar un proceso de muestreo, conservación y transporte de la muestra hasta el laboratorio. Estas etapas vitales del proceso analítico, exigen considerable cuidado en su diseño y ejecución, bajo riesgo de constituirse en causa de inexactitud de los resultados.

Una alternativa que se viene empleando en forma creciente es el análisis *in situ* mediante analizadores automatizados que permiten la realización de análisis químicos en el punto donde se encuentra la muestra en cualquier momento y en tiempo real. La instrumentación necesaria pueden ser sensores selectivos al analito o grupo de analitos de interés, o sistemas analíticos automatizados para aquellos casos en que no se disponga de sensores simples capaces de medir directamente la concentración de analito en esa matriz. En este contexto los sistemas analíticos son a veces llamados también genéricamente “sensores” aunque en rigor y dada su mayor complejidad deberían denominarse “analizadores” [4].

En este caso se trata de desplegar en distintos puntos del cuerpo de agua estaciones analíticas autónomas capaces de realizar la determinación analítica requerida sin intervención humana, y de almacenar los resultados analíticos hasta su recolección, o bien de enviar los mismos mediante un sistema de telecomunicaciones apropiado [5]. Estas estaciones pueden adoptar diferentes formas como boyas destinadas a ser ancladas o cilindros que pueden ser sumergidos. Las determinaciones son realizadas en el punto de muestreo con lo cual se evita la necesidad del transporte y conservación de la muestra. La resolución espacial está dada por la disponibilidad de estaciones analíticas a ser instaladas en distintos puntos permitiendo la georreferenciación de los mismos. Al ser las determinaciones realizadas en forma automatizada sin intervención humana se obtienen todas las ventajas propias de los sistemas analíticos de este tipo. Finalmente es posible repetir las determinaciones en una dada estación a distintos tiempos con una periodicidad limitada básicamente por la velocidad del sensor o sistema analítico. De esta forma se implementa el concepto de telemedición o telemetría, que es bien conocido en otras áreas de actividad.

Actualmente están disponibles comercialmente diversos modelos de analizadores *in situ* para parámetros como fósforo, nitrógeno etc. Estos sistemas son costosos, con precios del orden de las decenas de miles de euros y pueden resultar poco accesibles en situaciones de bajo presupuesto como es el caso de muchos proyectos de investigación. Por otra parte, de no existir representación en plaza el mantenimiento debe realizarse desde la casa matriz lo que resulta complejo y oneroso.

Frente a este panorama las universidades de la región tienen la oportunidad de contribuir activamente a la resolución de un problema específico mediante el desarrollo de alternativas tecnológicas autóctonas de bajo costo, pero capaces de proveer la información necesaria sobre los parámetros de interés en los cuerpos de agua bajo estudio.

En la Universidad de la República, el Grupo de Instrumentación y Automatización en Química Analítica (GIAQA) viene trabajando desde hace varios años en el desarrollo de

analizadores automatizados *in situ* aplicando tecnologías analíticas de punta asociadas al análisis de parámetros de interés ambiental tales como nutrientes. En la actualidad el trabajo se ha enriquecido gracias a la colaboración con investigadores de la Facultad de Ingeniería del área de Ingeniería Eléctrica. En el presente trabajo se relatan las actividades realizadas y proyectos en cursos así como perspectivas de futuro.

2 DISEÑO DE LOS PROTOTIPOS

En el desarrollo de analizadores automatizados las técnicas analíticas más empleadas son las basadas en el análisis en flujo [6-9]. Estas han sido empleadas extensamente para análisis de agua [10-13] en ambientes de laboratorio, pero han demostrado también ser adecuadas para el uso en analizadores *in situ* que trabajarán en forma desatendida. Una de las técnicas que ha resultado de mayor utilidad es el análisis en flujo mediante multibombeo (multi-pumping flow analysis, MPFA) [14, 15]. La misma se basa en el uso de microbombas solenoide para impulsar los diferentes líquidos. Las microbombas son comandadas por un microcontrolador. Esto permite gran flexibilidad en la configuración del sistema ya que la mayoría de los cambios se realizan por software.

Por otro lado, por la simplicidad de implementación las técnicas de detección más empleadas son las fotométricas. Finalmente, el sistema debe disponer de un sistema de control informático, generalmente basado en un microcontrolador o un microprocesador, así como dispositivos de comunicaciones.

En nuestro grupo, se han desarrollado dos prototipos de analizador *in situ*, ambos basado en la técnica MPFA. El primero, destinado a la determinación de fósforo (como ortofosfato) y nitrógeno (como nitrato+nitrito). El mismo opera alimentado por baterías recargables y consiste en un gabinete metálico que contiene todos los componentes incluyendo frascos para reactivos y residuos. Para efectivizar la telemedición se recurrió a comunicaciones mediante mensajes de texto (SMS), aprovechando la infraestructura de telefonía celular existente en el país. El sistema analítico se basa en la tecnología MPFA y emplea detección absorciométrica en la región del visible mediante LEDs y fotodiodos. En la Figura 1 se puede apreciar el aspecto del prototipo.



Figura 1. Vista del primer prototipo.

El segundo prototipo, actualmente en desarrollo, fue diseñado con el objetivo de disponer de una plataforma analítica flexible capaz de ser reconfigurada para la determinación de distintos

parámetros químicos compatibles con el sistema de detección seleccionado. Para este fin se han previsto dos sistemas de detección fotométrica y la posibilidad de seleccionar el programa de control correspondiente al método.

El sistema emplea tres microbombas solenoide y tres válvulas solenoide. Para la etapa inicial de pruebas se lo configuró para determinar alternativamente fósforo (como ortofosfato) o nitrógeno (como nitrato+nitrito). Para ello se emplean respectivamente los métodos fotométricos del molibdovanadato (P) y de Griess (N). Similarmente al prototipo anterior, la detección se basa en medidas de absorción. La instrumentación recurre al empleo de pares LED-fotodiodo, empleándose un LED ultravioleta (365 nm) para la determinación de fósforo y a uno verde (520 nm) para nitrógeno.

Asimismo, el prototipo fue dotado de un sensor para la medida de pH y otro para la medida de temperatura. La toma de muestra fue realizada mediante bomba peristáltica.

Para los métodos empleados en la determinación de fósforo y nitrógeno se previó realizar la calibración analítica mediante patrones contenidos en frascos dentro del gabinete. La operación del analizador prevé la realización de dicha calibración en forma concomitante con cada determinación analítica. En el caso de la medida de pH, considerando la poca estabilidad de los patrones se previó que la calibración se realice en forma manual en el punto de instalación en ocasión de la reposición de reactivos y patrones. El sensor de temperatura es muy estable y sólo requiere recalibraciones ocasionales.

El analizador ha sido diseñado previendo su incorporación en una red de sensores ambientales mediante una plataforma actualmente en desarrollo. Una de las alternativas previstas es el uso de comunicaciones mediante la tecnología GPRS que está implementada en la infraestructura de telefonía celular GSM. GPRS permite el acceso a internet facilitando la transferencia de grandes cantidades de datos que una vez recibidos pueden ser procesados de distintas formas. Dada la amplia cobertura con que cuenta el estándar GSM en nuestro país, resulta particularmente atractivo para este tipo de proyectos.

Para el control de los diversos subsistemas en ambos prototipos se recurrió a placas de microcontrolador de la plataforma Arduino, muy difundidas y de muy bajo costo.

La Figura 2 muestra los componentes del prototipo durante la fase de desarrollo. Se observa el uso intensivo de piezas fabricadas mediante impresión 3D incluyendo celdas de flujo, desgasificadores y soportes.

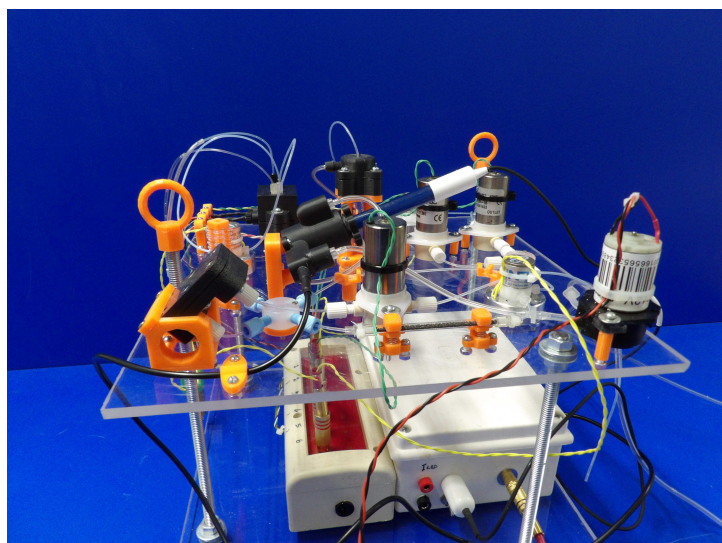


Figura 2. Vista de los módulos del segundo prototipo.



3 RESULTADOS

El desempeño del prototipo fue evaluado en condiciones de laboratorio obteniéndose resultados ampliamente satisfactorios en términos de límites de detección y cuantificación así como precisión e intervalos de trabajo [16]. En el caso de la determinación de fósforo, el uso de una longitud de onda más próxima al máximo de absorción, en lugar de la tradicional de 400 nm, permitió un aumento significativo en sensibilidad y detectabilidad. La Tabla 1 resume las principales cifras de mérito.

Cifra de mérito	Fósforo	Nitrógeno
Precisión (s_R)	1.0% a 1 mg L ⁻¹	1.8% a 0.8 mg L ⁻¹
Límite superior de linealidad (mg L ⁻¹)	10	4.0
Límite de detección (3s, mg L ⁻¹)	0.0055	0.0043
Límite de cuantificación (10s, mg L ⁻¹)	0.0182	0.0142

Tabla 1. Cifras de mérito de los métodos analíticos desarrollados para fósforo y nitrógeno.

A partir de estos resultados se iniciarán próximamente las pruebas de campo. En las mismas se prevé la extracción periódica de muestras en forma manual. Las mismas serán sometidas a análisis de laboratorio a fin de comparar los resultados proporcionados por el analizador con los obtenidos por los métodos de laboratorio.

4 CONCLUSIONES

Se demostró la viabilidad de desarrollar y construir en el entorno universitario un analizador automatizado apto para el análisis químico *in situ* de cuerpos de aguas superficiales. El desempeño de los prototipos en las pruebas de laboratorio ha sido satisfactorio, con cifras de mérito adecuadas al uso. Adicionalmente, el trabajo conjunto de grupos de investigadores provenientes de diversas disciplinas dio lugar a una interacción muy provechosa.

Se concluye que este enfoque puede resultar útil para el desarrollo de proyectos donde se requiera la monitorización fisicoquímica de cuerpos de agua en forma continua en el tiempo.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Sectorial de Investigación Científica de la Universidad de la República (CSIC-UdelaR) por el financiamiento del proyecto I+D 409/16, a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y al PEDECIBA-Química por el apoyo económico.

6 REFERENCIAS

1. Sullivan, P. J., Agardy, F. J., y Clark, J. J. J. (2005). *The Environmental Science of Drinking Water*. Elsevier, Amsterdam.
2. S. Maxwell (2001). Where Are We Headed? Ten Key Trends and Developments in the Water Industry. *Journal American Water Works por apoyo económico a investigadores Association*, 93(4) 114-118.

3. Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., y Clesceri, L. S. (Eds.) (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22th. edition. American Public Health Association (APHA), Washington DC.
4. Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F. (1991). Chemical Sensors. Definitions and Classification. *Pure & Appl. Chem.*, 63, 1247-1250.
5. Mukhopadhyay, S.C. y Mason, A., (Eds) (2013). *Smart sensors for real-time water quality monitoring*. Berlin: Springer-Verlag.
6. Ruzicka, J, y Hansen, E. (1975). Flow Injection Analyses. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta* 78 145-147.
7. Ruzicka, J. y Marshall, G. D. (1990). Sequential Injection: A New Concept for Chemical Sensors, Process Analysis and Laboratory Assays. *Anal. Chim. Acta*, 237, 329-343.
8. Reis, B. F., Giné, M. F., Zagatto, E. A. G., Lima, J. L. C. y Lapa, R. A. (1994). Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests". *Anal. Chim. Acta* 293 129-138.
9. Trojanowicz. M. (Ed.) (2008). *Advances in Flow Analysis*. Wiley-VCH, Weinheim.
10. Cerdà, V., Estela, J. M., Forteza, R., Cladera, A., Becerra, E., Altimira, P. y Sitjar, P. (1999). *Flow techniques in water analysis*. *Talanta*, 50, 695-705.
11. Miró, M., Estela, J. M., y Cerdà, V. (2003). Application of flowing stream techniques to water analysis. Part I. Ionic species: dissolved inorganic carbon, nutrients and related compounds. *Talanta*, 60, 867-886.
12. Miró, M., Estela, J. M., y Cerdà, V. (2004). Application of flowing-stream techniques to water analysis. Part II. General quality parameters and anionic compounds: halogenated, sulphur and metalloid species. *Talanta*, 62, 1-15.
13. Miró, M., Estela, J. M., y Cerdà, V. (2004). Application of flowing stream techniques to water analysis. Part III. Metal ions: alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis". *Talanta*, 63, 201-223.
14. Lapa, R. A. S. , Lima, J. L. F. C., Reis, B. F., Santos, J. L. M., Zagatto, E. A. G. (2002). Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. *Anal. Chim. Acta*, 466, 125-132.
15. González, P., Knochen, M., Sasaki, M. K., Zagatto, E. A. G. (2015). Pulsed flows in flowanalysis: Potentialities, limitations and applications. *Talanta*, 143, 419-430.
16. Knochen, M., Roth, G., González, P., Pérez, N., Monzón, P., Del Castillo, M. (2018). Diseño, construcción y evaluación de un analizador autónomo in situ para la monitorización de los niveles de fósforo y nitrógeno en aguas superficiales. Primeros resultados. *Innotec*, 17, 18 - 30. doi: 10.26461/17.04