

Sistema optoelectrónico de medida de pH para sensores de película delgada

Recibido: julio de 2012
Arbitrado: septiembre de 2012

Diego Orlando Martínez H.*, Jenny Alejandra Mera C.**, Carlos Córdoba B.***, Jaime Orlando Ruiz****.

Resumen

El presente documento describe el resultado de un proceso de investigación y desarrollo tecnológico para el diseño y la implementación de un sistema optoelectrónico de medición de pH. Se utiliza como sensor una película delgada obtenida por el método dip-coating, en la cual se constituye una matriz porosa de vidrio que se deposita sobre un sustrato sódico cálcico donde se inmovilizan las moléculas de los indicadores orgánicos de pH que actúan como dopantes de la película delgada. Cuando la película se somete a un ambiente ácido, cambia de color el cual es captado por un sensor óptico y mediante procesamiento de señales realizado por un microcontrolador se tiene una estimación cuantitativa que es proporcional al pH del ambiente ácido. El valor obtenido se muestra numéricamente en una pantalla de cristal líquido.

Palabras clave

Medición de pH, procesamiento de materiales Sol – Gel, instrumentación óptica, sistema optoelectrónico.

Abstract

This document describes the result of a research and technological development for the design and implementation of an opto-electronic measurement of pH. Sensor is used as a thin film obtained by

dip-coating method, in which it constitutes a porous glass matrix that is deposited on a substrate where calcium sodium molecules are immobilized organic pH indicators which act as the dopants thin film. When the film is subjected to an acidic environment, which changes color is detected by an optical sensor and by signal processing performed by a microcontroller has a quantitative estimate that is proportional to the pH of acidic environment. The value obtained is shown numerically in a liquid crystal display.

Key words

pH measurement, Sol-gels materials processing, Optical instruments, opto-electronic system.

I. Introducción

La medición del pH, potencial de Hidrógeno, se puede considerar como la actividad más realizada dentro de un laboratorio químico. Esta actividad

* Ingeniero Electrónico. Investigador Centro de Investigación en Materiales. Especialista en Bioingeniería, Universidad de Nariño. Ciudadela Universitaria Torobajo. Laboratorios Especializados. E-mail: menthorudenar@hotmail.com

** Investigadora Centro de Investigación en Materiales. Especialista Docencia Universitaria, Universidad de Nariño. Laboratorios Especializados. E-mail: jennyalmc@gmail.com

*** Magíster en Química inorgánica. Director Grupo de Materiales Cerámicos. Universidad de Nariño. E-mail: carcob47@gmail.com

**** Ingeniero Electrónico, Magíster en Sistemas Digitales. Docente Investigador Universidad de Nariño. E-mail: jaimeruiz@udenar.edu.co

permite especificar el grado de acidez o alcalinidad de una solución. Se han desarrollado diferentes metodologías para la medición del pH a partir de compuestos orgánicos y el uso de electrodos de vidrio. El desarrollo de materiales ha permitido obtener tecnologías que mejoran la eficiencia de estas mediciones tal es el caso de los pHFETS (pH Sensitive Field Effect Transistors), los sensores de pH tipo metal/óxido para las medidas a altas temperaturas y presiones y los sensores flexibles en fibra óptica para medir pH dentro del cuerpo humano.

Las más conocidas técnicas para la medida de pH, como son las del papel indicador y el pH-metro de electrodo, solamente se pueden aplicar a sustancias en estado líquido debido a que los sensores utilizados únicamente reaccionan en dichas condiciones, de esta manera la medida del nivel de acidez de un gas o de un material sólido es difícil de obtener, ya que estos deben ser sometidos a un tratamiento físico-químico que permita conseguir una sustancia líquida con las propiedades del gas o material de origen para que sean analizadas con equipos sofisticados.

El control de la acidez en el ambiente se aplica al cuidado de piezas arqueológicas, pinturas, y vidrieras, que requieren evitar el deterioro causado por diversos factores, por ejemplo el ataque hidrolítico del agua (humedad ambiental) que actúa como una atmósfera ácida o básica y como se sabe, debido a la contaminación, está empeorando cada día.

La utilidad de esta investigación tiene que ver con la posibilidad rápida y económica de conocer el nivel de la acidez ambiental o directamente en una solución líquida, evaluando el cambio de color que experimenta un sensor de película delgada tipo Sol-Gel, en forma cualitativa y obtener el dato exacto de pH por medio de un sistema de medición optoelectrónico.

Se ha denominado sistema de medición optoelectrónica por cuanto se utilizan de manera adecuada tecnologías ópticas para determinar los cambios

de color, producidos por la acidez del objeto de medición, los cuales se cuantifican mediante un sistema electrónico.

II. Metodología

• Sensores de películas delgadas Tipo Sol-Gel

Son pocos los trabajos científicos realizados en nuevas técnicas para la medición de pH en sensores de película delgada. No obstante el proceso sol-gel es ya ampliamente conocido para preparar matrices porosas y su aplicación como sensores. Villegas (2002) propone en sus investigaciones un sensor de acidez ambiental basado en películas delgadas tipo SOL-GEL inmovilizando moléculas de amarillo de dimetil (DY), un indicador de pH en el rango ácido. Su funcionamiento se fundamenta en el cambio de absorción de la intensidad lumínica de los recubrimientos debido a la modificación en las moléculas del indicador utilizado. Con base en este trabajo se desarrolla un sensor de pH, con la diferencia que se utilizan 4 indicadores orgánicos: Amarillo de dimetilo, Rojo de metilo, Azul de bromotimol y Azul de timol, los cuales cubren el intervalo de medición de pH desde 3 a 10.

La película delgada se obtiene por el método Sol-Gel, para constituir una matriz porosa de vidrio (SiO_2) que se deposita sobre un sustrato sódico cálcico. La solución Sol-Gel se prepara a partir del compuesto precursor: tetra óxido de silicio (TEOS), que aporta la red amorfa de óxido de silicio. Para esta preparación se utiliza la relación molar TEOS: H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / 1:4:8 y como catalizador se agrega ácido clorhídrico (HCl) que facilita la hidrólisis y la homogeneidad del coloide. En esta red de silicio se inmovilizan las moléculas de los indicadores orgánicos de pH que actúan como dopantes de la película delgada.

Se utilizan los porcentajes de estos compuestos reportados por Córdoba et ál., (2004) (tabla 1). Porcentajes que fueron estandarizados por el Centro de Investigación en Materiales (CIMA) de la Universidad de Nariño, y cuyo resultado muestra

una excelente estabilidad y caracterización óptica, visualmente perceptible y espectrofotométricamente medible.

Tabla 1. Indicadores orgánicos de pH, porcentajes utilizados e intervalo de medida.

Indicador orgánico de pH	Porcentaje	Intervalo de medida de pH
Amarillo de dimetilo	0.33	2.9 – 4.0
Rojo de metilo	0.17	4.2 – 6.2
Azul de bromotimol	0.44	6.0 – 7.6
Azul de timol (básico)	0.55	7.8 – 9.5

Los recubrimientos son depositados con la técnica de Dip-Coating, sobre láminas de vidrio sódico cálcico se someten al tratamiento térmico a 80°C por 72 horas en mufla. Los espesores de los

recubrimientos son calculados por el método de la envoltura estandarizado por Martínez Hernández et ál., (2010), los cuales miden entre 270 nm a 350 nm, donde la película depositada no es demasiado gruesa como para impedir que las moléculas del indicador reciban la influencia del ambiente y tampoco demasiado delgada para tener el problema de pérdida de adhesión de los indicadores. (figura 1).

Cada sensor se sumerge en soluciones estándar de pH: 3, 5, 7, 8 y 9 marca RIEDEL- DE HAËN y TC REACTIVOS con una tolerancia ± 0.02 a 20 °C, se someten al pH por cinco (5) minutos, se secan con papel suave y se realiza la caracterización óptica por espectrofotometría con un equipo PERKIN ELMER LAMBDA 11. (Figura 2).



Figura 1. Sensores de pH preparados por Sol-Gel y depositados con la técnica de Dip-Coating.

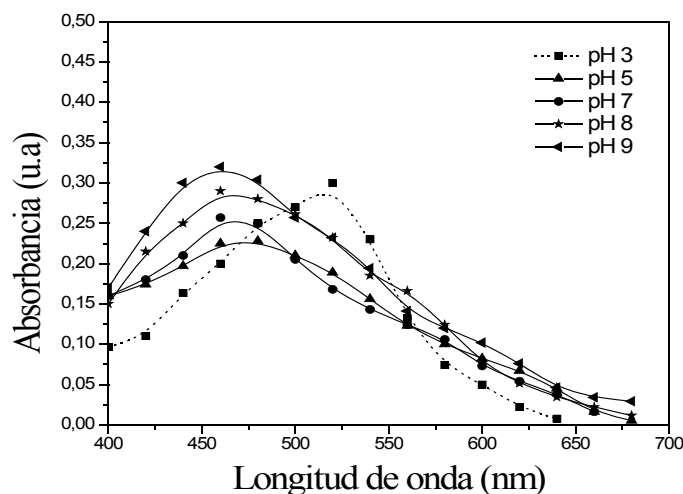


Figura 2. Espectros de absorbancia de los sensores sumergidos en soluciones de diferente pH.

En la figura 2 se observan cambios en los máximos de absorción para cada pH, ya sea en la longitud de onda o en su amplitud. Estas variaciones son las que se tienen en cuenta para caracterizar y determinar el valor de pH que se analiza con el sensor de película delgada.

- **Instrumentación óptica**

Una vez caracterizado y establecido el comportamiento del sensor de pH, se diseña un instrumento que sea capaz de medir los cambios cualitativos del color del sensor para determinar cuantitativamente el valor de pH del entorno que se esté midiendo.

Como entrada al sistema de medida se construye un módulo óptico capaz de medir la reflexión del haz de luz incidente sobre el sensor objetivo, haz que es modificado por la absorbencia de las moléculas orgánicas depositadas en la película delgada.

Como transductor se usa un sensor óptico para obtener la información de color del sensor de pH. Se utiliza el sensor CMOS TCS 230 CLF, su salida es una onda cuadrada cuya frecuencia es proporcional a la intensidad de la radiación incidente por cada componente de color Azul, Verde y Rojo correspondientes al espacio de color RGB. Como iluminador se utilizan tres LED (Light Emiser Device, por sus siglas en inglés) blancos de Nichia Corp. ya que emiten la mayor parte del espectro visible. (Nichia Corp, 2010).

- **Procesamiento de datos del sensor óptico**

La etapa de procesamiento de la información es ejecutada por un controlador digital de señales (DSC) dsPIC30f4013 de Microchip Technology Inc. Este dispositivo es la parte central del sistema de medida, que por su capacidad de procesamiento, ejecuta las tareas de adquisición, procesamiento y visualización de la información, además de la administración de tareas alternas que se deben realizar para un completo funcionamiento del instrumento de medición como la calibración, comunicación de datos, administración de energía y el control general.

La elección de la interfaz y la técnica de medición de frecuencia dependen de la resolución deseada y la tasa de adquisición de datos. D. Hernández (2006) presentó un método alternativo para medir frecuencia, basado en la comparación directa de frecuencias mediante el uso de aproximaciones racionales y la propiedad arquimediana de los números reales. Como ventaja se reduce el tiempo de medición y no presenta el error de conteo de las técnicas comunes de medida.

Así se obtienen los parámetros $[R, G, B]$ de la muestra de color del sensor de película delgada. La estrategia de determinación del pH es realizar una transformación desde el espacio de color RGB a coordenadas de tricromaticidad para determinar la posición cartesiana de los valores correspondientes a cada nivel de pH.

Se realiza el cálculo de una matriz de corrección y optimización mediante la ecuación 1, donde el símbolo \mathbf{T} representa un vector de tres elementos que contiene los valores R, G y B capturados por el sensor. La letra \mathbf{M} representa la matriz de corrección y transformación de color que son multiplicados con el vector T. El símbolo \mathbf{X} representa el vector resultante con las coordenadas de tricromaticidad estimados $[X, Y, Z]$.

Los parámetros R, G y B son valores en Hertz de la frecuencia de salida del sensor, la cual es proporcional a la intensidad lumínica. Estos valores son normalizados y procesados mediante el método que sugiere Pascale (2003).

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{T} \quad (1)$$

En la matriz X, los valores $[X, Y, Z]$ son determinados por la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) (CIE, 2004) y en la matriz T se ubican los valores $[R, G, B]$ que se adquirieron con el módulo óptico del sistema de medida.

La matriz \mathbf{M} resulta de la operación $\mathbf{M} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{T}^{-1}$, donde X representa los valores ideales para cada color establecidos por la CIE y T contiene

los tres conjuntos de valores capturados por el sensor, su resultado es la ecuación 2. Esta permite la transformación de los valores RGB a las coordenadas de tricromaticidad XYZ, que a su vez se utilizan para determinar dos coordenadas [x,y] (ecuación 3 y 4), para ubicar un punto en el diagrama cartesiano de cromaticidad. Figura 3. (Pascale, 2003).

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.3713 & 0.3297 & 0.1667 \\ 0.1458 & 0.8706 & -0.0549 \\ 0.148 & -0.4545 & 1.5243 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4)$$

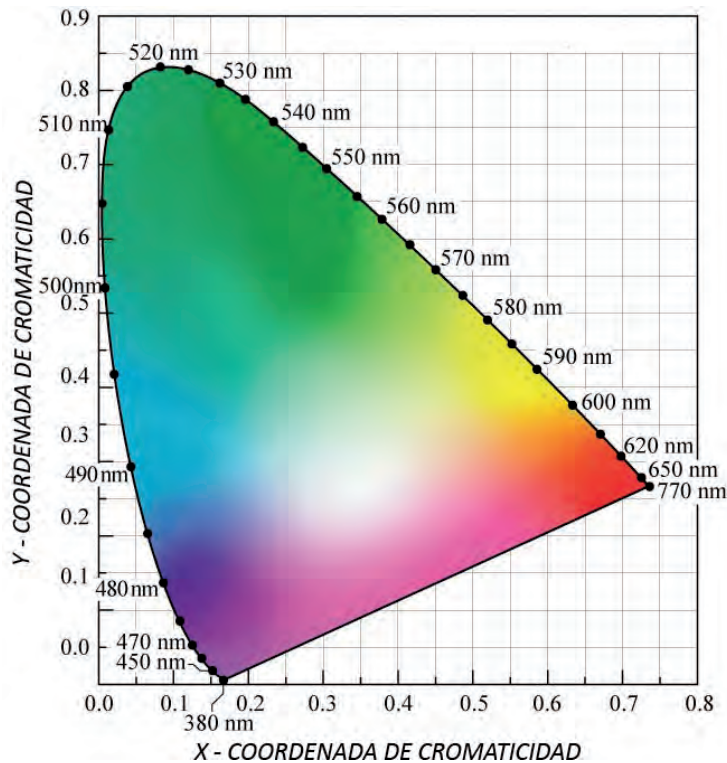


Figura 3. Diagrama de cromaticidad con las coordenadas x, y.

III. Resultados y análisis

Los sensores se sumergen de nuevo en soluciones líquidas de pH conocido durante 5 minutos y se secan con papel suave. Los niveles de pH de referencia son 3, 5, 7, 8 y 9 marca RIEDEL-DE HAËN y TC REACTIVOS con una tolerancia +/- 0.02 a 20 °C.

Los sensores toman una coloración característica para cada nivel de pH. Esta coloración es medida por el sistema para determinar las coordenadas de cromaticidad correspondientes al pH que actúa en el recubrimiento senso-

rial. Las coloraciones de los sensores de pH se pueden apreciar en la figura 4. Estas son diferentes para cada nivel, aunque algunas de ellas no sean perceptibles por el ojo humano, el sistema de medida optoelectrónico es capaz de diferenciarlas.

Los resultados de la medición con el sistema optoelectrónico, después de aplicar las ecuaciones 2, 3, 4 se muestran en la tabla 2. Estas coordenadas son ubicadas en el diagrama de cromaticidad de la figura 5.

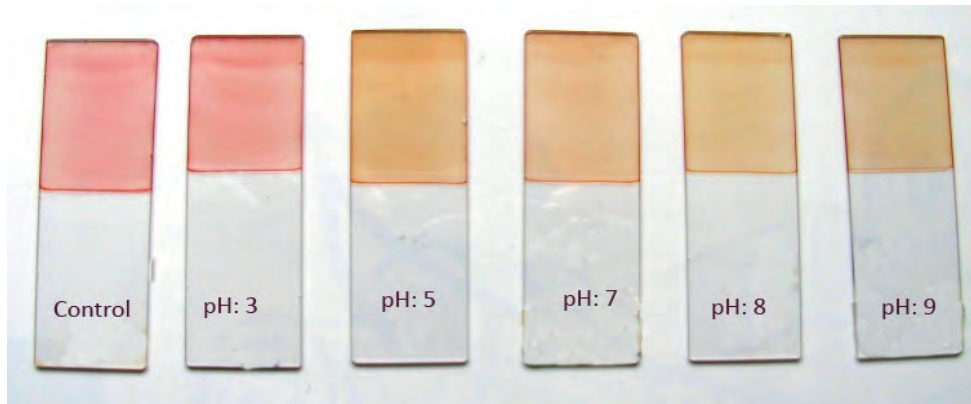


Figura 4. Sensores sometidos a soluciones estándar de pH 3, 5, 7, 8, 9 y sus coloraciones respectivas.

Tabla 2. Coordenadas de cromaticidad para los diferentes niveles de pH medidos.

Nivel de pH	Coordenada x	Coordenada y
3	0.64	0.26
5	0.61	0.28
7	0.6	0.31
8	0.58	0.32
9	0.57	0.34

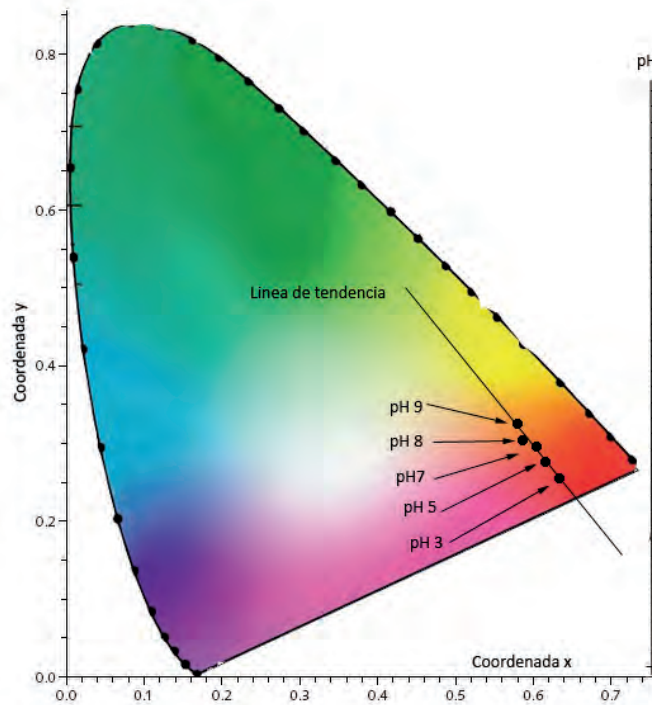


Figura 5. Diagrama de cromaticidad con las coordenadas de los niveles de pH medidos.

Se puede observar en la figura anterior la ubicación de las coordenadas de los colores de los sensores de recubrimiento delgado al estar

sometidos a un nivel de pH definido. Se traza la línea de tendencia de estos datos y se calcula la ecuación que depende de las coordenadas «x» «y»

para determinar un modelo predictivo y determinar el pH al que el sensor químico está sometido. Se realiza una regresión lineal dando como resultado las ecuaciones 5 y 6 para la coordenada

«x» y la coordenada «y» respectivamente. Cuyos resultados son los que se muestran en la tabla 3.

$$y = 45.51009 - 65.59679 \times x \quad (5)$$

$$y = -12.39511 + 61.45259 \times x \quad (6)$$

Tabla 3. Resultados de la medida de pH por medios optoelectrónicos.

Nivel de pH	Dato medido	Error = Valor medido – Valor real
3	3.5	0.5 = 5%
5	5.4	0.4 = 4%
7	7.7	0.7 = 7%
8	8.8	0.8 = 8%
9	9.2	0.2 = 2%

Como se puede observar, el error promedio del instrumento es de 5.8 %, que para un prototipo es un error aceptable ya que en la mayoría de procesos donde es necesario conocer el nivel de pH es suficiente una precisión del 10%. (Glaster, 1991).

Para ofrecer un sistema de medida de pH portátil, compacto y fácil de manejar, se instala el dispositivo en un empaque plástico que ofrece protección contra los impactos, aislamiento lumínico para el sensor óptico, en la figura 6, se muestra el producto final.



Figura 6. Resultado final del sistema optoelectrónico de medida de pH.

La tabla 4, muestra los resultados numéricos, y la figura 7, indica la comparación del sistema

con un sensor de papel indicador en una prueba de pH.

Tabla 4. Comparación de resultados.

Nivel de pH	Dato medido por el sistema de opto-electrónico de medida de pH	Colores del papel indicador de pH y nivel respectivo
3	3.38	pH 3
5	5.75	pH 5
7	7.25	pH 7
8	8.10	pH 8
9	9.31	pH 9



Figura 7. Comparación de resultados entre el sistema optoelectrónico de medida de pH y el papel indicador de pH.

En la figura 7, se muestra la prueba realizada con un nivel de pH de 9 en una solución estándar. El papel indicador toma un color verde que al ser comparado con la tabla de colores se determina que el nivel de pH es 9. El sensor que se construyó en la presente investigación toma un color anaranjado que al ser analizado por el sistema optoelectrónico de medida el resultado es de pH 9.31 e identifica la clase de pH de la solución: Básico.

- **Observación de calibración**

La comparación del sistema construido se realiza con papel indicador ya que el sensor de película delgada está constituido por indicadores orgánicos, los mismos que se utilizan en el papel sensorial. Además no existe actualmente un sistema similar para permitir su calibración y comparación.

IV. Conclusiones

En el transcurso del presente trabajo de investigación se ha resuelto progresivamente el

problema del diseño, la construcción y la calibración de un sistema optoelectrónico de medida de pH, que se basa en las variaciones cualitativas de color de películas de sensores cromáticos de sílice, preparadas por Sol-Gel con la técnica del Dip-Coating, y que es capaz de cuantificar el valor del pH.

Se preparó un sensor de pH por el procedimiento sol gel, con rango de medida de pH 3 a pH 10, de pequeño tamaño, reversible y estable. Los niveles de pH a los que se somete el sensor, se traducen en un cambio de color, visualmente perceptible y espectrofotométricamente medible.

Con esta investigación se generó un nuevo conocimiento y una técnica innovadora, en la medida de pH. Como producto final se consiguió un dispositivo electrónico caracterizado y perfilado que, por medio de un análisis de color a un haz de luz modificado por el sensor de pH, calcula su nivel. Tiene la ventaja de hacer uso de sensores reutilizables y de excelente rendimiento, que pueden ser aplicados a cualquier ambiente susceptible de medición de pH.

V. Referencias

- [1] CIE. (2004). Colorimetría, Informe técnico. 3.ª Edición, Publicación 15, Viena.
- [2] Córdoba C., Mera J., Paredes O., Benavides J. (2004). Sensor óptico para mediciones de pH obtenido por el método sol – gel con moléculas orgánicas en matriz vítrea. *Revista Sociedad Química de México*, 48: 203 – 207.
- [3] Galster. (1991). pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation. VCH Publishers. New York.
- [4] Hernández D., Tyrsa V. (2006). Método para la medición de frecuencia usando aproximaciones racionales. *Revista Mexicana de Física*, 52: 359 – 364.
- [5] Hunt R. (1995). The reproduction of color. 5.ª edición. Fountain Press. New York.
- [6] Martínez D., Córdoba C., Mera J., Paredes O. (2010). Construcción y calibración de un equipo para la deposición de nano películas sol gel por el método de rotación o spin coating. *Revista Colombiana de Física*, vol 42 n.º 2. Bogotá.
- [7] Nichia Corporation. (2010). Light Emitting Diode (LED), Chromaticity Diagram. Consultado el 11 de noviembre de 2010. www.nichia.co.jp/en/product/led_color.html
- [8] Pascale, D. (2003). Review of RGB color spaces. The babel color company, Montreal.
- [9] Villegas M., García M., Paje S., Llopis J. (2002). Incorporation and optical behaviour of 4- dimethylaminazobenzen in SOL-GEL silica thin coatings. *Journals of the European Ceramic Society* 22: 1475 – 1482.



UNIVERSIDAD DE SAN BUENAVENTURA BOGOTÁ

Maestrías y Especializaciones

<p>Facultad de Ingeniería</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Automatización de Procesos Industriales ✓ Especialización en Negocios y Servicios de Telecomunicaciones 	<p>Facultad de Educación</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Didácticas para Lecturas y Escrituras con énfasis en Literatura ✓ Especialización en Pedagogía y Docencia Universitaria ✓ Especialización en Docencia Mediada por las TIC (virtual) ♣ Maestría en Ciencias de la Educación
<p>Facultad de Teología</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Educación Religiosa Escolar ♣ Maestría en Teología de la Biblia 	<p>Facultad de Ciencias Empresariales</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Gestión de la Responsabilidad Social Empresarial ✓ Especialización en Negocios Internacionales
<p>Facultad de Filosofía</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Filosofía Contemporánea ♣ Maestría en Filosofía Contemporánea 	
<p>Facultad de Psicología</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Especialización en Evaluación y Diagnóstico Neuropsicológico ✓ Especialización en Intervención Psicológica en Situaciones de Crisis ♣ Maestría en Neuropsicología Clínica 	