



CARRERA DE ESPECIALIZACIÓN EN SISTEMAS EMBEBIDOS

MEMORIA DEL TRABAJO FINAL

Desarrollo de un sistema embebido para un titulador potenciométrico automático

Autor:

Ing. Fernando Ezequiel Daniele

Director:

Dr. Javier Andrés Redolfi(UTN FRSFco)

Jurados:

Esp. Ing. Alexis Pojomovsky (Ekumen, FIUBA)

Mg. Ing. Leandro Lanzieri Rodriguez (UTN FRA - HAW Hamburg)

Mg. Ing. Christian Yanez Flores (FIUBA)

*Este trabajo fue realizado en la ciudad de San Francisco,
entre junio de 2020 y septiembre de 2021.*

Resumen

La presente memoria describe el desarrollo e implementación de un sistema embebido que permite automatizar el método de análisis químico denominado titulación o valoración. El sistema realiza la medición de pH de la muestra a analizar mientras se agregan volúmenes controlados de una sustancia conocida, para hallar el punto en el cual ambas sustancias reaccionan. El trabajo se enmarca dentro un proyecto de investigación y desarrollo de la UTN FRSFco, que busca ofrecer un titulador de bajo costo para el laboratorio de servicios de la facultad.

Para el desarrollo de sistema se aplicó una arquitectura de software modular y se utilizaron conceptos de sistemas de tiempo real, comunicaciones, protocolos, máquinas de estado y diseño de circuitos impresos.

Índice general

Resumen	I
1. Introducción general	1
1.1. Concepto de titulación	1
1.1.1. Métodos de titulación	1
1.1.2. Curvas de titulación	3
1.1.3. Potenciometría	4
1.2. Descripción de tituladores automáticos	4
1.3. Estado del arte	5
1.4. Motivación	6
1.5. Objetivos y alcance	6
2. Introducción específica	9
2.1. Electrodo de pH	9
2.2. Bombas peristálticas	10
2.3. Otras tecnologías utilizadas	12
2.3.1. Microcontrolador ESP32	12
2.3.2. Pantalla táctil	13
2.3.3. Microcontrolador ATmega328p	13
2.3.4. <i>Driver</i> para motor	14
2.3.5. Módulo de adaptación para electrodo	14
2.4. Requerimientos	15
3. Diseño e implementación	17
3.1. Arquitectura del sistema	17
3.2. Medición del electrodo	18
3.3. Control de la bomba	19
3.4. Interfaz de usuario	21
3.5. Proceso de calibración	23
3.6. Almacenamiento de datos	23
3.7. Servidor web	23
3.8. Esquemáticos y PCB	23
4. Ensayos y resultados	25
4.1. Banco de pruebas	25
4.2. Pruebas unitarias	25
4.3. Validación y verificación	25
5. Conclusiones	27
5.1. Resultados obtenidos	27
5.2. Trabajo futuro	27
Bibliografía	29

Índice de figuras

1.1. Titulación ácido-base mediante indicador de color ¹	2
1.2. Titulación ácido-base mediante electrodo de pH ²	2
1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea.	3
1.4. Primera y segunda derivada del pH respecto al volumen.	3
1.5. Curva de titulación del tipo sigmoidea ³	4
1.6. Ejemplo de titulador automático. Marca THERMO SCIENTIFIC ⁴ . . .	5
1.7. Diagrama en bloques simplificado.	7
2.1. Electrodo combinado de pH de Ag/AgCl ⁵	9
2.2. Electrodo HANNA HI-1230B.	10
2.3. Bomba peristáltica ⁶	11
2.4. Bomba peristáltica utilizada. Vista del motor.	11
2.5. Bomba peristáltica utilizada. Vista de los rodillos.	11
2.6. Placa de desarrollo ESP32-DevKitC.	12
2.7. LCD táctil MCFRIEND.	13
2.8. Microcontrolador ATmega328p ⁷	13
2.9. <i>Driver</i> para motor paso a paso DRV8825.	14
2.10. Módulo pH-4502C.	14
3.1. Diagrama en bloques del trabajo realizado.	17
3.2. Diagrama de flujo de la tarea de control de la bomba.	20
3.3. Máquina de estados del menú de usuario.	21

Índice de tablas

1.1. Comparativa de tituladores comerciales	5
3.1. Comandos UART	23

Capítulo 1

Introducción general

En este capítulo se presentan los conceptos necesarios para comprender el método de titulación y el funcionamiento de los tituladores automáticos, así como también se realiza una exploración de trabajos de I+D y productos comerciales similares al prototipo presentado. Por último, se destaca el origen de la propuesta, los objetivos y los alcances del trabajo realizado.

1.1. Concepto de titulación

La titulación es una técnica analítica que permite realizar la determinación cuantitativa de la concentración de una sustancia o grupo de sustancias químicas (analitos) en una muestra problema. Este método de análisis químico se basa en medir la cantidad de un reactivo de concentración conocida, denominado titulante, que es consumida por un analito durante una reacción química o electroquímica. En una titulación se determina el volumen o la masa de titulante necesario para reaccionar completamente con el analito, y este dato permite calcular la cantidad del analito presente en una muestra. El punto final de una reacción se puede determinar por el cambio de color en un indicador o por el cambio en una respuesta instrumental como, por ejemplo, el pH [1].

El punto de equivalencia es el punto teórico que se alcanza cuando la cantidad de titulante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra y no puede determinarse de manera experimental. En cambio, se puede estimar su valor en base al punto final, que se da cuando se observa una variación física asociada con la condición de equivalencia [1]. Existen diferentes tipos de titulaciones que implican diferentes métodos de análisis. En el caso de este trabajo, se utilizaron las titulaciones del tipo ácido-base, para las cuales se utilizan el método del cambio de color de un indicador y el del cambio de potencial de un electrodo.

1.1.1. Métodos de titulación

El cambio de color es la técnica que se utiliza actualmente de manera manual en el laboratorio de la UTN FRSFco, y se ilustra en la figura 1.1. Por un lado, se tiene una bureta con el titulante de concentración conocida, y por el otro, un recipiente con la solución acuosa a ser analizada, a la cual se le agrega un reactivo indicador. De manera lenta, se agrega el titulante a la solución problema hasta detectar el cambio de color producido por el indicador. Esto es lo que se conoce como punto final y el resultado es el volumen de titulante gastado, que le permite al analista químico calcular la concentración del analito en la solución problema.

Pasos para titular un ácido con una base¹

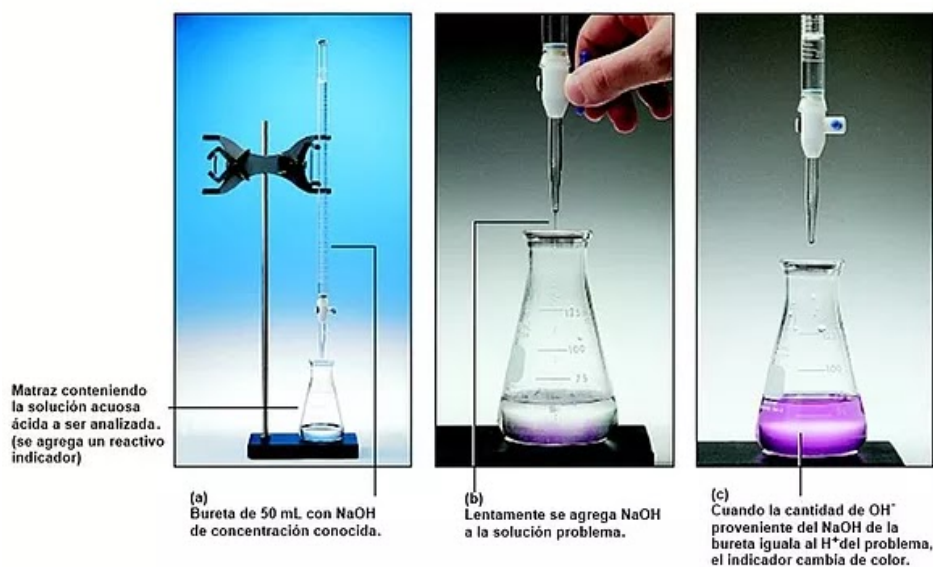
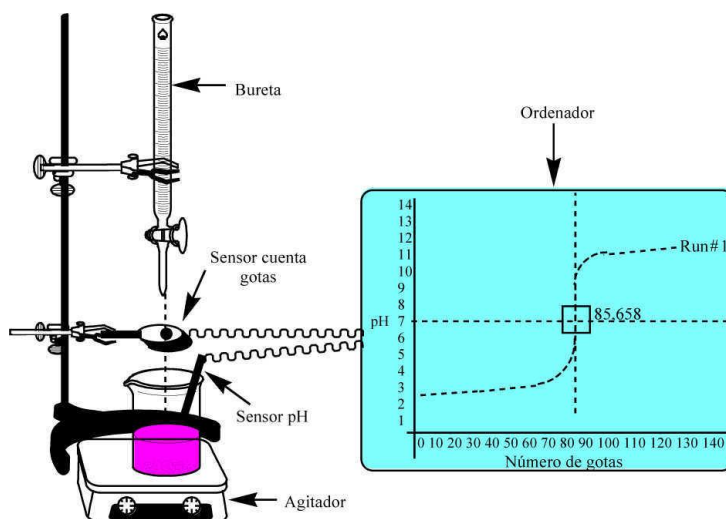


FIGURA 1.1. Titulación ácido-base mediante indicador de color¹.

El cambio en el potencial de un electrodo de pH es la técnica que utilizan los tituladores potenciométricos automáticos, y, por lo tanto, se utilizó para este trabajo. En la figura 1.2 se observa un proceso manual que utiliza el método de cambio de potencial. En este caso, el usuario utiliza una computadora que registra los datos de la cantidad de gotas que añade y el valor de pH leído por el electrodo, para cada cantidad añadida de titulante. De esta forma, se grafica una curva de titulación que permite encontrar el valor del volumen gastado en el punto final.



Educación Química, 2014;25:42-5

FIGURA 1.2. Titulación ácido-base mediante electrodo de pH².

¹Imagen tomada de https://2.bp.blogspot.com/-a9RepHphLgc/WgOVnU_U_QI/AAAAAAABAAAGM/ulzSDSrbOKYNvtwqNhe_D5TE6bzxIT9aACLcBGAs/s1600/acido-base.webp

²Imagen tomada de <https://www.elsevier.es/es-revista-educacion-quimica-78-articulo-titulaciones-acido-base-con-el-empelo-S0187893X14705221>

1.1.2. Curvas de titulación

Una curva de titulación es una gráfica de alguna variable asociada a la concentración en función del volumen de titulante agregado. Generalmente, se dan dos tipos de curvas: la sigmoidea y la de segmento lineal [1]. Para el trabajo desarrollado se tuvo en cuenta la curva del tipo sigmoidea, como se muestra en la figura 1.3. La misma corresponde a una titulación de 50 mL de HCl 0,0500 M con NaOH 0,100 M, y el punto final coincide con el punto de inflexión de la curva, característica que permite determinar de manera aproximada el punto de equivalencia.

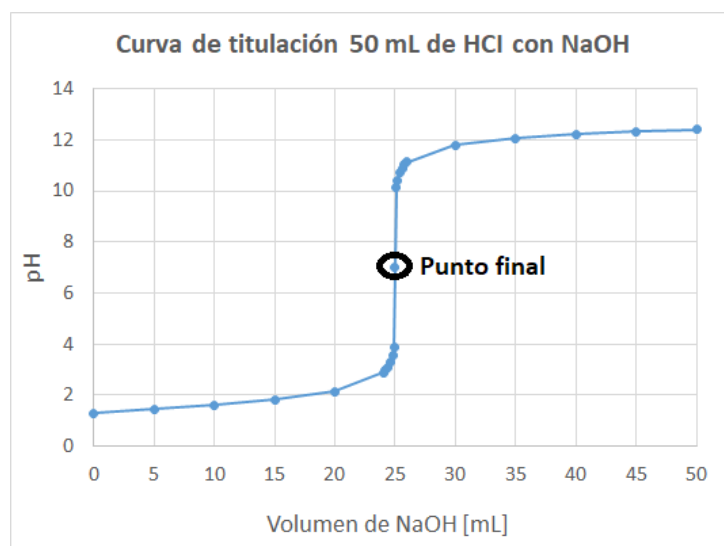


FIGURA 1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea.

Generalmente, el analista químico recurre a las curvas de la primera y segunda derivada del pH respecto al volumen añadido para poder calcular de manera efectiva el punto final. En la figura 1.3 se muestran las curvas de las derivadas correspondientes a la titulación de HCl con NaOH. Se puede observar que el punto final coincide con un máximo en la curva de la primera derivada y con un cruce por 0 en la curva de la segunda derivada.

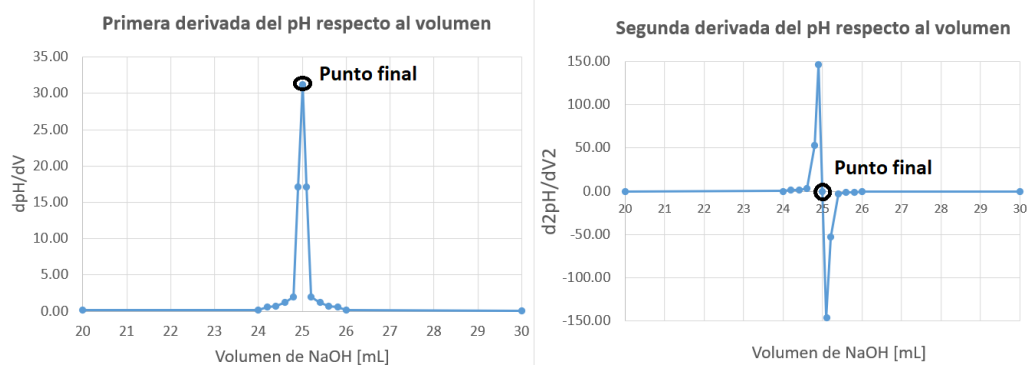


FIGURA 1.4. Primera y segunda derivada del pH respecto al volumen.

1.1.3. Potenciometría

La potenciometría se basa en la medición del potencial entre celdas electroquímicas. Para llevar a cabo esta medición se utilizan dos electrodos: un electrodo de referencia con potencial conocido e independiente de la solución analizada, y un electrodo indicador, cuya tensión varía en función de la actividad del analito. Ambos electrodos están separados por un puente salino que previene que los componentes de la disolución de analito se mezclen con los componentes del electrodo de referencia, tal y como se muestra en la figura 1.5 [1].

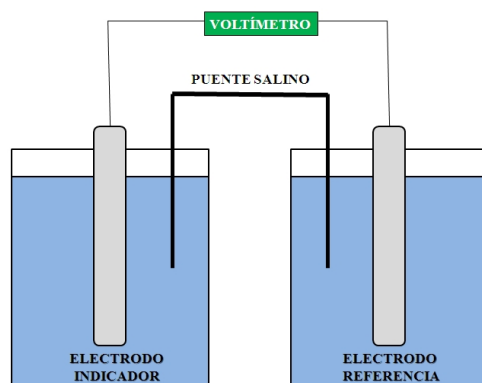


FIGURA 1.5. Curva de titulación del tipo sigmoidea³.

1.2. Descripción de tituladores automáticos

Un titulador automático es un dispositivo que agrega titulante en la solución a analizar y registra alguna variable física por cada unidad de volumen o masa de titulante agregada. En base a esos datos, se puede elaborar la curva de titulación y calcular el volumen o masa en el punto final. Existen diferentes tipos de tituladores que se usan para diferentes análisis, como por ejemplo el titulador potenciométrico, el de conductividad o el Karl Fischer, entre otros.

Un titulador potenciométrico automático hace uso de un electrodo para medir el potencial de la celda a la vez que inyecta el titulante mediante el uso de algún sistema de dosificación, y registra cada valor potencial en mV o en pH en función de la cantidad de volumen añadido. Estos valores son visualizados en una pantalla y, generalmente, son almacenados en una memoria para poder transferir los datos a una computadora.

Este tipo de dispositivo suele incluir otros accesorios, como un agitador o un sensor de temperatura. El agitador puede estar formado por un motor con una hélice que permite acelerar el proceso de mezcla entre el titulante añadido y la solución, para que el cambio en el potencial se visualice de manera más rápida, mientras que el sensor de temperatura permite corregir el valor de pH cuando no se trabaja con muestras a temperatura ambiente. En la figura 1.6 se observa un ejemplo de un titulador comercial para titulaciones del tipo ácido-base.

³Imagen tomada de <https://www.lifeder.com/potenciometria/>



FIGURA 1.6. Ejemplo de titulador automático. Marca THERMO SCIENTIFIC⁴.

1.3. Estado del arte

Existen gran variedad de tituladores potenciométricos automáticos en el mercado con diferentes características. La tabla 3.1 ilustra una comparativa entre algunos modelos de tituladores que disponen diferentes laboratorios de la región. El principal punto a tener en cuenta es la exactitud, que, en los casos analizados, se mide en un porcentaje de la capacidad de la bureta que contiene el titulante. Por ejemplo, para una bureta de 20 mL, que es la que incluyen estos tituladores, la exactitud sería de 0,02 mL para los modelos Kem AT710 y Hanna HI901C1-01, y de 0,04 mL para el modelo Mettler Toledo G20. Otra característica importante son las opciones que tiene el usuario de interactuar con el titulador, que incluyen un display LCD y botones o panel táctil, conexión para impresora y unidad de almacenamiento, y capacidad de agregar un teclado o pantalla externa.

TABLA 1.1. Comparativa de tituladores comerciales

Marca y modelo	Exactitud	Display	Interfaces
Kem AT710	0,1 %	5,7"	RS232, USB
Mettler Toledo G20	0,2 %	5,7"Touch	Ethernet, COM, USB
Hanna HI901C1-01	0,1 %	5,7"	VGA, USB, RS232

Además de los datos mencionados en la tabla, cabe destacar que todos los tituladores tienen la capacidad de adicionar un sensor de temperatura y de cambiar el modelo de electrodo para poder realizar diferentes tipos de titulaciones potenciométricas. Debido a que la adquisición de los tituladores comerciales se justifica en laboratorios con gran número muestras a analizar y con diferentes tipos de titulaciones, diversos autores han propuesto alternativas para automatizar el proceso

⁴Imagen tomada de <https://www.equiposylaboratorio.com/portal/productos/titulador-automatico-thermo-scientific-start9100-orion-star-t910>

para laboratorios pequeños o con fines educativos [2][3][4]. Estos trabajos incluyen el manejo de una bomba peristáltica y de un potenciómetro conectados a una computadora [2]; el diseño de un sistema de dosificación para titulaciones [3]; y el diseño de un titulador que usa una bomba peristáltica y adapta la señal que entrega un electrodo de pH [4].

1.4. Motivación

El desarrollo de un titulador automático surgió de la iniciativa del grupo de I+D GISAI, perteneciente a la UTN FRSFco, con el fin de encarar un proyecto multidisciplinar en el que se involucren las cuatro carreras de ingeniería de la facultad. Luego de confirmar los integrantes del proyecto, se decidió en conjunto construir un titulador de bajo costo para el laboratorio de servicios de química, ya que los tituladores comerciales son económicamente inaccesibles para universidades y laboratorios en los que existe una frecuencia baja de muestras a analizar. Una vez planteado el proyecto, se dividieron los objetivos particulares de cada área disciplinar, los cuales se detallan a continuación:

- Ingeniería Química: encargada de establecer los requerimientos y de validar el prototipo.
- Ingeniería Electrónica: encargada de diseñar e implementar el sistema embebido que controle el proceso de titulación.
- Ingeniería Electromecánica: encargada de diseñar y desarrollar la bomba y otros componentes mecánicos, como la carcasa.
- Ingeniería en Sistemas de Información: encargada de elaborar el software que procesará los datos entregados por el titulador y otros datos asociados a la muestra analizada y al cliente que lo solicita.

En esta memoria se describen las tareas realizadas dentro del área de Ingeniería Electrónica, cuyos objetivos y alcances se encuentran detallados en la sección 1.5.

1.5. Objetivos y alcance

El trabajo realizado consistió en desarrollar el prototipo de un sistema embebido que permita automatizar y controlar el método de titulación potenciométrica.

El trabajo incluye:

- Una interfaz de usuario que permite realizar las configuraciones correspondientes, calibrar el dispositivo, y dar inicio y fin al proceso de titulación.
- La visualización de la curva de pH respecto al tiempo.
- El control de la bomba que inyecta el titulante en la solución a analizar.
- El cálculo y visualización del volumen del titulante en el punto final.
- El almacenamiento de los datos del ensayo en una memoria SD.
- La visualización de los datos del ensayo en una página web, a través de una conexión Wi-Fi local.

El trabajo no incluye:

- El manejo del dispositivo de manera remota.
- El diseño de la carcasa u otras partes mecánicas.

En el diagrama de la figura 1.7 se muestra como interactúa el sistema desarrollado con las partes intervinientes. El sistema embebido es el encargado de controlar el volumen de titulante que la bomba agrega a la solución, y de leer el valor de pH obtenido por el electrodo. Una vez obtenidos todos los valores del proceso, los almacena en una tabla y calcula el volumen correspondiente al punto final. Ambos datos son almacenados en una memoria SD y en un servidor web para su posterior procesamiento por el software de la computadora.

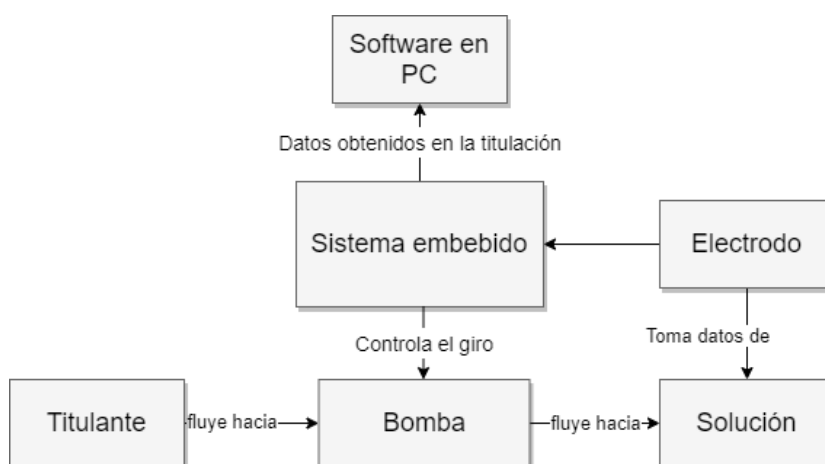


FIGURA 1.7. Diagrama en bloques simplificado.

Capítulo 2

Introducción específica

En este capítulo se realiza una revisión detallada de los dispositivos y tecnologías utilizados y que fueron desarrollados por terceros para comprender las decisiones de diseño tomadas que se mencionan en el capítulo 3.

2.1. Electrodo de pH

Un electrodo muy usado hoy en día, es el electrodo combinado que está formado por dos electrodos dentro del mismo encapsulado. En la figura 2.1 se observa un electrodo combinado que está formado por un electrodo de referencia, que consiste en un alambre clorurado de plata en una solución de KCl saturada, y un electrodo indicador, formado por el alambre clorurado de plata más una membrana de vidrio sensible al pH.

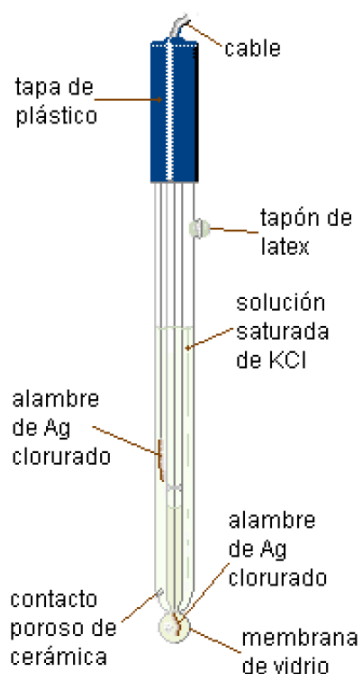


FIGURA 2.1. Electrodo combinado de pH de Ag/AgCl¹.

¹Imagen tomada de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ELECTRODOSDEMEDI DAYDEREFERENCIA_22645.pdf

El potencial de un electrodo está dado por la ecuación de Nernst, que se puede escribir de manera simplificada como muestra en la ecuación 2.1 .

$$E = E_0 + k pH \quad (2.1)$$

donde E es el potencial corregido del electrodo, E_0 es el potencial en condiciones estándar (valores tabulados), k una variable que depende de la temperatura y pH es el valor de pH de la muestra [5].

En este trabajo se utilizó el electrodo comercial marca HANNA HI-1230B de la figura 2.2, definido por el área de Ingeniería Química, ya que permite realizar titulaciones potenciométricas ácido-base para detectar nitrógeno en suelo y alcalinidad en agua, análisis realizados normalmente en el laboratorio. Específicamente, este electrodo es de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que se ha saturado con cloruro de plata, y presenta un potencial de 0 mV para un valor de pH de 7,01, y una pendiente de -0,0174pH/mV. En base a estos datos se puede crear la recta que relaciona el potencial del electrodo con el valor de pH y que está dada por la ecuación 2.2:

$$pH = -0,0174E + 7,01 \quad (2.2)$$

donde E es el potencial entregado por el electrodo y pH es el valor correspondiente de pH de la muestra a 25 °C. Para una muestra con ph 0 la salida del electrodo es de 402,8 mV y para una muestra de ph 14 el potencial es de -401,7 mV.

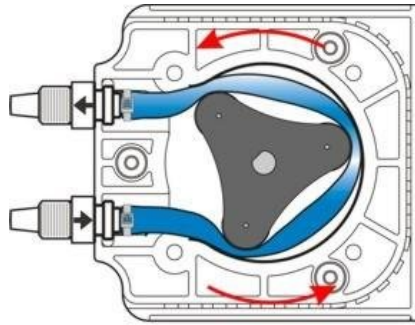


FIGURA 2.2. Electrodo HANNA HI-1230B.

2.2. Bombas peristálticas

Una bomba peristáltica es un tipo de bomba hidráulica que se emplea para transportar diferentes tipos de líquidos, y generalmente es usada cuando se emplean fluidos limpios o estériles ya que el mecanismo de la bomba no los contamina al desplazarlos [6].

Está formada por una manguera flexible situada dentro de la cubierta de la bomba, que puede ser circular o lineal, y un rotor compuesto por varios rodillos que comprimen la manguera, tal y como se muestra en la figura 2.3. Cuando el rotor gira, se genera un vacío que hace que el líquido ingrese y fluya por la manguera.

FIGURA 2.3. Bomba peristáltica².

Para este trabajo se utilizó la bomba desarrollada por el área de electromecánica, que hace uso de un motor paso a paso bipolar Nema 17 marca Usongshine, como se aprecia en la figura 2.4. Este motor trabaja en un rango de voltaje entre 5 y 36 V, con corriente máxima de 1,7 A, y se desplaza de 1,8° por paso, por lo que para producir un giro debe realizar 200 pasos.



FIGURA 2.4. Bomba peristáltica utilizada. Vista del motor.

La carcasa, el rotor y la cubierta exterior están impresas con ácido poliláctico (PLA) Grilon y contiene dos tipos de mangueras: una manguera PharMed BPT de 4 mm de diámetro exterior y 0,8 mm de diámetro interior que soporta las deformaciones cíclicas producidas por los rodillos del rotor, y dos mangueras genéricas de silicona para los tramos de entrada y salida. En las figura 2.5 se observan los componentes mencionados.

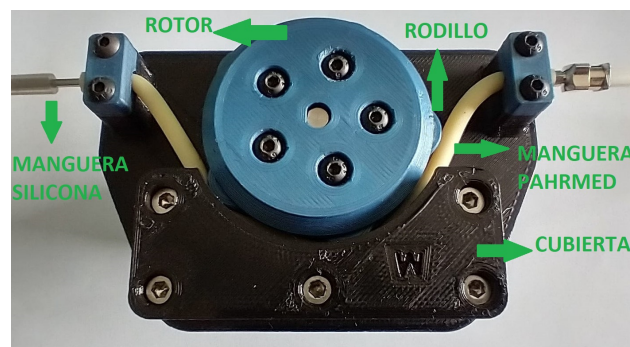


FIGURA 2.5. Bomba peristáltica utilizada. Vista de los rodillos.

²Imagen tomada de https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Principio-de-funcionamiento-de-una-bomba-peristaltica-de-3-rodillos_fig2_275959587

2.3. Otras tecnologías utilizadas

Este trabajo se enfocó en el diseño de un prototipo de titulador, con el foco puesto en el software más que en el hardware. Es por eso que se buscaron alternativas del tipo "módulo" para los diferentes componentes, de tal forma que permita una rápida conexión del hardware y delegar la mayor parte del tiempo al desarrollo del firmware. En cada una de las siguientes secciones se describen los módulos utilizados.

2.3.1. Microcontrolador ESP32

Para el desarrollo del prototipo se utilizó la placa de desarrollo ESP32-DevKitC de la figura 2.6. Esta placa contiene un módulo ESP32 con Wi-Fi y Bluetooth integrado y un sistema de doble núcleo, cada uno con un CPU Xtensa LX6 de 32 bits.



FIGURA 2.6. Placa de desarrollo ESP32-DevKitC.

Las principales características de esta placa de desarrollo que se tuvieron en cuenta para la realización del trabajo son las siguientes:

- Clock a 160 MHz.
- 4 MB de memoria flash.
- 22 entradas/salidas de propósito general accesibles.
- 4 pines de solo entrada accesibles.
- Wi-Fi: 802.11 b/g/n.
- ADC de 12 bits de hasta 18 canales.
- 3 controladores UART
- Controlador host SD
- PWM

Para el desarrollo del software se utilizó el framework ESP-IDF de Espressif Systems, que ofrece una API para trabajar con sistemas operativos de tiempo real. La API utiliza una versión de FreeRTOS adaptada al doble núcleo del procesador, que permite decidir en que núcleo se ejecuta cada tarea, así como también ofrece funciones dedicadas al resto de los periféricos mencionados anteriormente.

2.3.2. Pantalla táctil

Los tituladores comerciales cuentan con una pantalla a través de la cuál se muestra una interfaz de usuario que permite acceder a las configuraciones y controlar las distintas funciones. En algunos casos, la pantalla está acompañada por un teclado y en otros casos, cuenta directamente con un panel táctil. Para este trabajo se decidió optar por la segunda opción ya que permite mayor flexibilidad a la hora de realizar cambios en la interfaz.

Entre las opciones disponibles en el mercado, se eligió módulo MCUFRIEND de la figura 2.7 que contiene una pantalla LCD de 2,4" con un panel táctil y un lector de tarjetas SD. El control de la pantalla táctil se realiza a través de 5 pines de control y 8 pines de datos, mientras que el control del módulo SD se realiza mediante una comunicación SPI.

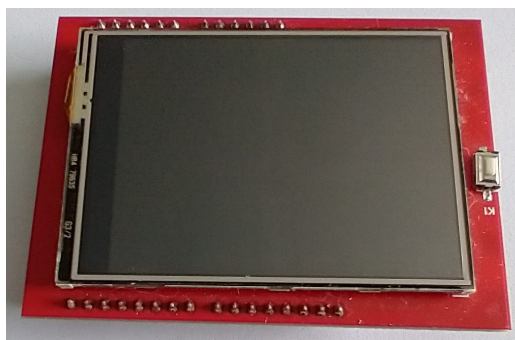


FIGURA 2.7. LCD táctil MCUFRIEND.

2.3.3. Microcontrolador ATmega328p

Para el control de la pantalla táctil se optó por usar un microcontrolador ATmega328p, como el de la figura 2.8. Se trata de un microcontrolador de 8 bits, que trabaja a una frecuencia de hasta 20 MHz, con 23 pines de entrada/salida y un puerto para la comunicación UART, además de otras características que no son relevantes para este trabajo.



FIGURA 2.8. Microcontrolador ATmega328p³.

Se decidió utilizar este microcontrolador como interfaz intermedia entre el ESP32 y la pantalla táctil por los siguientes motivos:

- Se reduce la cantidad de pines del ESP32 necesarios para el control de la pantalla.
- Existe una librería para el módulo MCUFRIEND optimizada para este microcontrolador [7].

³Imagen tomada de <https://es.wikipedia.org/wiki/Atmega328>

2.3.4. Driver para motor

Previamente, en la sección 2.2, se mencionó que la bomba utiliza un motor paso a paso. Para que el módulo ESP32 pueda controlarlo, es necesario utilizar un *driver* que otorgue los niveles de tensión y corriente adecuados para su correcto funcionamiento.

Para este trabajo se utilizó el módulo DRV8825 de la figura 2.9, que permite el manejo de motores paso a paso de hasta 2,5 A. Para el control del motor dispone de dos pines. Uno de los pines permite definir el sentido de giro según reciba un 0 o un 1 lógico. El otro pin produce el desplazamiento de un paso cada vez que detecta un flanco de subida ascendente. De esta forma, mediante una onda cuadrada se puede producir el giro de manera continua a una velocidad directamente proporcional a la frecuencia de la onda.

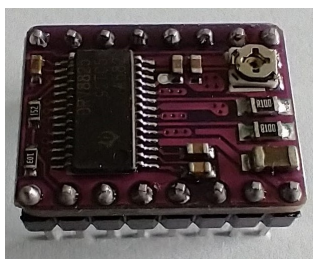


FIGURA 2.9. Driver para motor paso a paso DRV8825.

Además, el DVR8825 tiene la posibilidad de utilizar la técnica de *microstepping* hasta una relación de 1/32, lo que permite multiplicar la cantidad de pasos que puede dar el motor para completar una vuelta. De esta manera, se puede aumentar la resolución de giro, es decir, disminuir el ángulo de paso del motor, lo que se traduce a una menor cantidad de volumen inyectada por cada paso.

2.3.5. Módulo de adaptación para electrodo

En la sección 2.1 se mencionó que el electrodo entrega un potencial que depende del pH de la muestra y se ubica entre -401,7 y 402,8 mV. Para poder procesar estos valores con el ADC del ESP32, cuyo rango de entrada es de 0 a 3500 mV, es necesario amplificar la señal para amplificar y adaptar impedancias. Por ello, se utilizó el módulo pH-4502C de la figura 2.10.

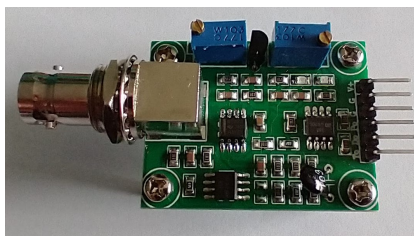


FIGURA 2.10. Módulo pH-4502C.

Este módulo está formado por dos etapas. En primer lugar, posee una etapa de amplificación de la señal, la cual utiliza un amplificador operacional con una configuración del tipo no inversor y con una ganancia de 2. En segundo lugar, está la etapa que permite modificar la tensión de referencia, que está formada por un amplificador operacional en configuración de seguidor de tensión y un divisor

resistivo con un potenciómetro. Este último permite calibrar el nivel de tensión para evitar valores negativos en la salida del circuito.

2.4. Requerimientos

En esta sección se detallan los requerimientos del sistema que fueron planteados en el plan trabajo, con ligeros cambios que surgieron durante el desarrollo del trabajo.

■ Interfaces Externas

- El hardware debe contar con una pantalla TFT táctil. [TPA-ERH-01-REQ001]
- El hardware debe contar con un lector de tarjetas SD. [TPA-ERH-01-REQ002]
- El hardware debe contar con un *driver* para un motor paso a paso Nema 17. [TPA-ERH-01-REQ003]
- El hardware debe contar con una entrada para un electrodo de pH. [TPA-ERH-01-REQ004]

■ Funciones

- El usuario debe poder elegir mediante la pantalla táctil el volumen de corte de la titulación. [TPA-ERS-01-REQ001]
- El usuario debe poder elegir mediante la pantalla táctil si utilizar o no el agitador. Cuando el proceso de titulación comienza, el agitador debe activarse si así lo indicó el usuario. [TPA-ERS-01-REQ002]
- El usuario debe poder realizar mediante la pantalla táctil el proceso de calibración con cada uno de los tres buffers. [TPA-ERS-01-REQ003]
- Los valores de potencial obtenidos en el proceso de la calibración se deben guardar en la memoria flash del ESP32. [TPA-ERS-01-REQ004]
- El valor de pH se debe calcular de manera proporcional a la recta de ajuste de los valores de potencial obtenidos en la calibración. [TPA-ERS-01-REQ005]
- El usuario debe poder dar inicio al proceso de titulación mediante la pantalla táctil. [TPA-ERS-01-REQ006]
- Durante la titulación, la pantalla debe mostrar el valor actual leído en mV y en pH y una gráfica de pH en función del tiempo. [TPA-ERS-01-REQ007]
- Cada valor de volumen añadido junto al valor de potencial asociado durante el proceso de titulación deben almacenarse en un archivo de texto en la tarjeta sd. No es necesario que esto se haga en tiempo real. [TPA-ERS-01-REQ008]
- Cada valor de volumen añadido junto al valor de potencial asociado durante el proceso de titulación deben mostrarse en una página web almacenada en la memoria flash, una vez finalizada la titulación. [TPA-ERS-01-REQ009]

- El usuario debe poder acceder a la página web mediante una conexión Wi-Fi. No es necesario que esto se haga en tiempo real. [TPA-ERS-01-REQ010]
- El sistema debe ser capaz de leer y mostrar el potencial entregado por un electrodo de pH, con una resolución de 1 mV para la lectura del potencial y de 0,01 pH para su conversión a pH. [TPA-ERS-01-REQ011]
- El sistema deberá inyectar una cantidad de 0,1 mL y luego esperar 5 segundos para realizar la medición de pH. La cantidad inyectada puede ser de 1 mL si el cambio de pH entre las últimas dos mediciones es menor a 0,2. [TPA-ERS-01-REQ012]
- El sistema debe dejar de agregar titulante cuando se alcanza la cantidad de volumen indicada por el usuario como volumen de corte. [TPA-ERS-01-REQ013]
- Requisitos de Rendimiento
 - El sistema debe ser capaz de realizar titulaciones que involucren una cantidad máxima de 100 mL. [TPA-ERS-01-REQ014]
- Restricciones de Diseño
 - Se utiliza el módulo ESP32 como computadora principal. [TPA-ERS-01-REQ015]
 - Se utiliza la pantalla táctil MCUFRIEND 2,4" como interfaz de usuario. [TPA-ERS-01-REQ016]

Capítulo 3

Diseño e implementación

NOTA: ESTE CAPÍTULO SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN.

En este capítulo se detallan los componentes de software y hardware diseñados e implementados por el autor, su interrelación, y los criterios seguidos.

3.1. Arquitectura del sistema

Para abordar el trabajo realizado, en esta sección se expone la arquitectura general del sistema embebido implementado, esquematizada en el diagrama de la figura 3.1, y luego, en las siguientes secciones, se detallan cada uno de los componentes de manera individual.

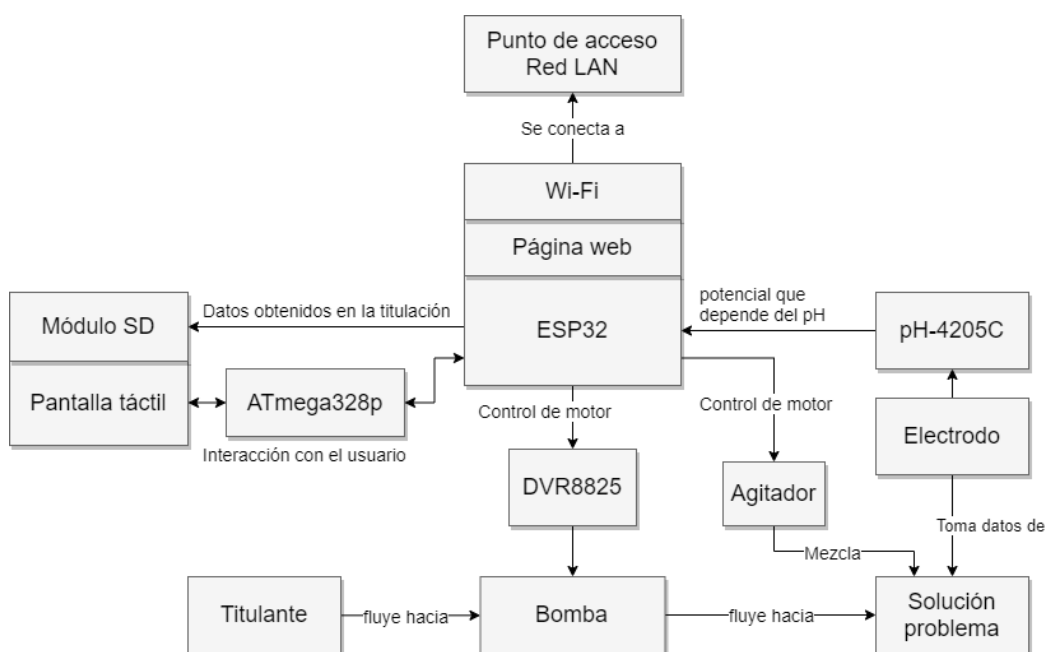


FIGURA 3.1. Diagrama en bloques del trabajo realizado.

El componente principal del sistema es el ESP32, que tiene como función coordinar cada una de las partes intervinientes. A través de una comunicación del tipo UART, recibe las órdenes ingresadas a través de la pantalla táctil y son procesadas por el ATmega328p, para realizar las configuraciones o funciones que solicite el usuario.

Dentro de las configuraciones, está la posibilidad de modificar el volumen de corte y de habilitar, o no, el agitador. El volumen de corte es la cantidad máxima de titulante que se utiliza durante la titulación. Cuando se alcanza ese valor, el proceso se detiene automáticamente. En cuanto a la habilitación del agitador, permite elegir si el mismo se activa o no al inicial la titulación.

Las funciones que ofrece el sistema son las de limpieza, calibración y titulación. El modo limpieza se utiliza para purgar la bomba previo al proceso de titulación y para eliminar los restos de titulante que quedan en las mangueras al finalizar el proceso.

La calibración permite ajustar el valor leído por el ADC, en el cual se encuentra conectado el módulo pH4502C. Para llevarla a cabo, se hace uso de tres líquidos patrones, denominados *buffers*, de pH 4, 7 y 10, respectivamente. Se debe realizar la calibración de manera periódica, ya que las propiedades del electrodo varían con el tiempo.

Una vez realizadas las configuraciones correspondientes, la limpieza y la calibración, es posible iniciar la titulación. Cuando esto sucede, el ESP activa la bomba para que comience a inyectar el titulante en la muestra problema, y registra los valores de pH asociados, que obtiene desde el electrodo. En la pantalla se visualiza una curva del pH a lo largo del tiempo, y se ofrece la posibilidad de finalizar el proceso, mediante un botón, en el momento que el usuario lo desee. En caso contrario, el proceso finaliza al alcanzar el volumen de corte.

Una vez finalizado el proceso, el ESP32 calcula la derivada primera para cada valor de volumen y pH asociados, y, en base a ello, encuentra el valor de volumen inyectado en el punto final. Tanto este valor, como todos los valores registrados, se almacenan en la memoria SD, a través de una comunicación SPI con el módulo correspondiente, y en la página web, que se encuentra embebida en la memoria del ESP32. A través de una conexión de área local se puede acceder a esta página desde otro dispositivo y visualizar los resultados.

Para realizar las actividades mencionadas previamente, el ESP32 ejecuta tres tareas: la tarea encargada de la comunicación UART con el ATmega328p, que se aloja en el núcleo 0, y las tareas de medición del electrodo y de control de la bomba, que se alojan en el núcleo 1. Además, existe un controlador de eventos, que se ejecuta sobre el núcleo 0 cuando alguien accede a la página web.

3.2. Medición del electrodo

La medición del electrodo es un módulo de software que tiene una tarea de FreeRTOS asociada. El objetivo de esta tarea es obtener el valor en mV que entrega el módulo pH-4502C y es ejecutada durante el proceso de calibración y el de titulación. En el código 3.1 se muestra el pseudocódigo de la tarea de medición del electrodo. Al inicio de esta tarea se realiza la configuración del ADC utilizado, el cual se habilita con resolución 12 bits en el pin correspondiente al canal 6 del ADC número 1.

La lectura del valor del ADC se acumula en la variable `sumaAdc` durante las `N` iteraciones del bucle `for`. Cada una de estas iteraciones se realiza en un intervalo de 10 mS, y, al finalizar el bucle `for`, el valor total se divide por la cantidad de

muestras realizadas, lo que permite promediar el valor leído y así reducir el ruido presente en la conversión, tal y como sugiere la página oficial del ESP32 [8]. Cabe destacar que el acceso a la variable `valorAdc` está protegido por una sección crítica, ya que resto de las tareas también pueden acceder a la variable cuando precisan calcular el valor de pH.

```

1 void tareaElectrodo (void *arg)
2 {
3     //Configuracion de resolucio n y pin del ADC
4     configuracionADC(12 bits , pin);
5     uint32_t sumaAdc = 0;
6
7     while(true)
8     {
9         for (int i=0; i< N_MUESTRAS; i++)
10        {
11            sumaAdc = sumaAdc + lecturaADC(pin);
12            vTaskDelay(10 ms);
13        }
14        inicioSeccionCritica();
15        valorAdc = sumaAdc / N_MUESTRAS;
16        finSeccionCritica();
17        sumaAdc = 0;
18    }
19 }

```

CÓDIGO 3.1. Pseudocódigo de la tarea de medición de pH.

3.3. Control de la bomba

El control de la bomba se realiza a través del *driver* DVR8825, que maneja al motor paso a paso, y, mediante hardware, fue configurado con el *microstepping* en 1/32. Esto significa que el motor debe realizar 6400 micropasos para producir un giro completo. Los pines de dirección y de paso están conectados a dos pines del ESP32. El pin de dirección fue configurado mediante software para producir el sentido de giro que permite desplazar el titulante desde su recipiente hasta el recipiente de la muestra. En cuanto al pin de paso, este es controlado por PWM, que genera una onda cuadrada de 10 KHz. Esto se traduce a una velocidad de 93,74 rpm en el eje del motor.

Las configuraciones de software mencionadas anteriormente se realizan al inicio la tarea de control de la bomba, en el bloque correspondiente a configuración de PWM del diagrama que muestra la figura 3.2.

Una vez realizadas las configuraciones, la tarea de control de la bomba tiene la posibilidad de ejecutar dos funciones según lo que decida el usuario a través de la pantalla táctil. Una de las opciones es el proceso de limpieza, en el cual simplemente se activa la bomba, es decir, se habilita el PWM que produce la onda cuadrada que llega al pin de paso del DVR8825 y genera el giro del motor. Este proceso se ejecuta hasta que el usuario decida detenerlo.

La otra función corresponde al proceso de titulación. El requerimiento TPA-ERS-01-REQ012 establece que es necesario inyectar 0,1 mL y luego realizar una espera de 5 segundos antes de realizar la medición de pH. Esta cantidad de volumen se logran cuando el motor produce 11500 micropasos, lo que equivale a que el PWM esté activado durante 1150 ms, valor definido mediante la etiqueta T-CORTO.

el resto del procedimiento es el mismo. Una vez alcanzado el volumen de corte, o si el usuario presiona el botón de finalizar, la bomba se detiene y se procede a una función que calcula el valor de pH para cada valor almacenado en el arreglo de mediciones del electrodo. Luego, se calcula el valor de la primera derivada del pH respecto al volumen para cada uno de los valores del arreglo y se determina el volumen en el punto final en base al valor máximo de la primera derivada. Todos los valores son almacenados en la memoria SD y en la página web para que el usuario pueda tener acceso, el valor de volumen en el punto final es mostrado en la pantalla.

3.4. Interfaz de usuario

La interfaz de usuario permite el acceso a todas las configuraciones y funciones que presenta el titulador. Está implementada a través de una pantalla táctil que permite navegar por un menú de diferentes pantallas, que fueron implementadas mediante la máquina de estados de la figura 3.3.

La máquina de estados se ejecuta en el ATmega328p y cada estado tiene una pantalla gráfica asociada con botones táctiles que permiten navegar entre las diferentes opciones. Por ejemplo, desde el menú inicial se puede acceder al menú de titulación a través del botón TITULAR.

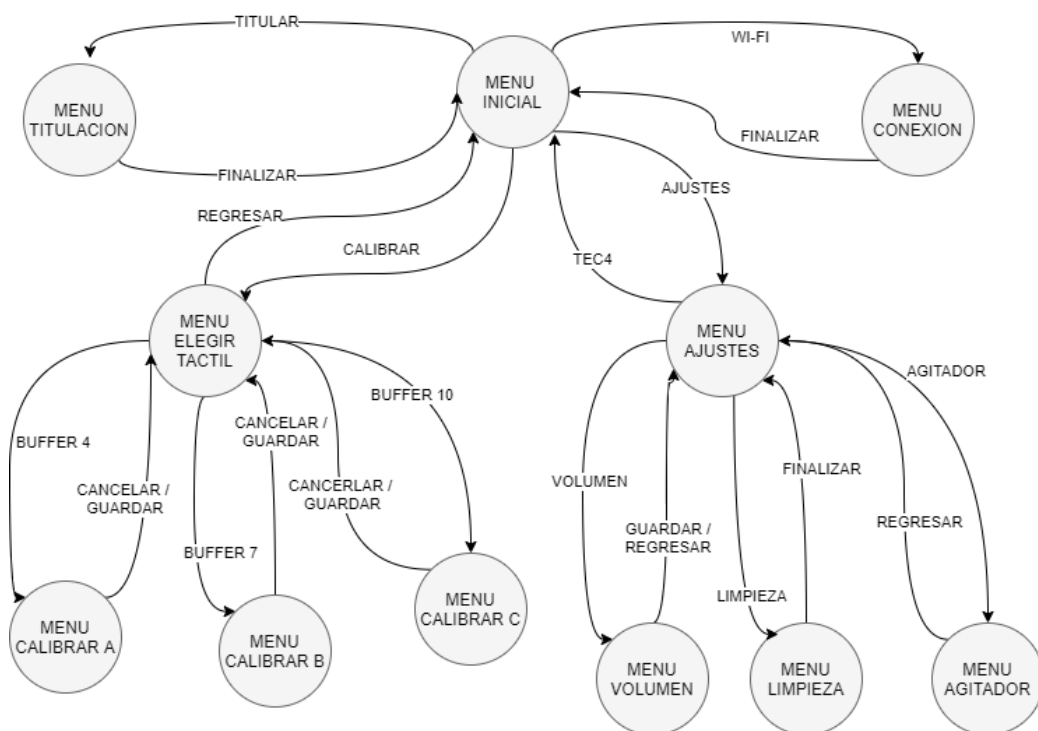


FIGURA 3.3. Máquina de estados del menú de usuario.

A continuación se listan las características de cada uno de los estados:

- Menú inicial: es el estado en el cual se ingresa cuando se inicia el programa. Desde aquí se puede acceder a la calibración, a la titulación, al menú de ajustes y al menú de conexión.
- Menú elegir *buffer*: se utiliza para elegir el *buffer* (patrón) con el cual se desea calibrar. Para completar el proceso de calibración de manera correcta, se

debe ingresar en cada uno de los tres *buffers*. Al presionar REGRESAR se envía por UART que el proceso de calibración finalizó para que el ESP32 actualice la función correspondiente al calculo del valor de pH.

- Menú calibrar A: es el estado en el cual se calibra usando el *buffer* de pH 4. En este estado el ATmega328p se comunica con el ESP32 para solicitarle el valor actual de pH. Este valor sirve como referencia para que el usuario presione GUARDAR una vez que la lectura sea estable. Al presionar GUARDAR, se envía la confirmación al ESP32 para que actualice el valor correspondiente al *buffer* de pH 4, y se regresa al menú de elegir *buffer*. En caso de presionar regresar, vuelve al menú pero sin enviar la confirmación al ESP32.
- Menú calibrar B: es el estado en el cual se calibra usando el *buffer* de pH 7, y sigue el mismo procedimiento que el menú calibrar A.
- Menú calibrar C: es el estado en el cual se calibra usando el *buffer* de pH 10, y sigue el mismo procedimiento que el menú calibrar A.
- Menú titulación: es el estado en el cual se realiza el proceso de titulación, por ende, se envía un comando al ESP32 para que se ejecute la función de titulación dentro de la tarea de la bomba.
- Menú ajustes: es el estado que permite acceder a varias configuraciones.
- Menú volumen: es el estado que permite seleccionar el volumen de corte. Cuando se ingresa a este, se envía un comando al ESP32 para consultar el volumen de corte actual y mostrarlo en pantalla. Mediante un botón + y otro botón - se puede variar de a 1 mL este valor. Luego al presionar GUARDAR se envía el nuevo valor al ESP32, mientras que si se presionar REGRESAR vuelve al menú anterior sin hacer cambios.
- Menú limpieza: es el estado que permite purgar o limpiar las mangueras de la bomba. Aquí se envía un comando al ESP32 para que ejecute la función de limpieza dentro de la tarea de la bomba.
- Menú agitador: es el estado que permite habilitar o deshabilitar el uso del agitador. Tiene los botones ON y OFF que enviarán al ESP32 el comando correspondiente para activar o desactivar el agitador respectivamente.
- Menú conexión: es el estado que permitirá acceder a configuraciones de la conexión Wi-Fi. Actualmente muestra la pantalla correspondiente pero no ejecuta ninguna acción.

Como se mencionó anteriormente, la máquina de estados funciona dentro del ATmega328p y en algunos estados se produce una comunicación del tipo UART con el ESP32 para el intercambio de la información necesaria. Esta comunicación se realiza mediante comandos que representan determinadas acciones, tal y como muestra la tabla

TABLA 3.1. Comandos utilizados en la comunicación UART entre el ESP32 y el ATmega328p.

Comando	Valor asociado	Acción
A		
B		
C		
D		
E		
F		
G		
H		
I		
J		
K		
L		
M		
N		
O		
P		
Q		

3.5. Proceso de calibración

3.6. Almacenamiento de datos

3.7. Servidor web

3.8. Esquemáticos y PCB

Capítulo 4

Ensayos y resultados

NOTA: ESTE CAPÍTULO SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN.

4.1. Banco de pruebas

4.2. Pruebas unitarias

4.3. Validación y verificación

Capítulo 5

Conclusiones

NOTA: ESTE CAPÍTULO SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN.

5.1. Resultados obtenidos

5.2. Trabajo futuro

Bibliografía

- [1] Douglas A. Skoog; Donald M. West. *Fundamentos de química analítica. Novena edición*. Cengage Learning Editores, 2014.
- [2] Montoya E.; Rodríguez I. «Implementación y evaluación de un titulador potenciométrico computarizado». En: *IPEN-Institucional* (2002).
- [3] R. M. Álzate Rodríguez E; Montes Ocampo J; Escobar. «Descripción del diseño, construcción y ajuste del sistema de dosificación para realizar titulaciones automáticas». En: *Scientia et Technica Año XVII, No 52* (2012).
- [4] S. Pazos; M. Fabbro; G. Donnadio. «Valorador/Titulador Potenciométrico Automático.» En: (2013).
- [5] Lyl M. Ciganda. «Electrodos para medir pH.» En: *XIII Seminario de Ing. Biomédica*. (2004).
- [6] O. F. Altamirano; L. S. Furlong Contreras; A. M. Reynoso Tapia. «Desarrollo de un prototipo de una bomba peristáltica de bajo costo capaz de desplazar fluidos en ambos sentidos para diversas aplicaciones.» En: *Universidad Iberoamericana Puebla*. (2018).
- [7] prenticedavid. *MCUFRIEND*.
https://github.com/prenticedavid/MCUFRIEND_kbv. Ago. de 2021.
(Visitado 10-09-2021).
- [8] Espressif. *Analog to Digital Converter (ADC)*. <https://docs.espressif.com/projects/esp-idf/en/latest/esp32/api-reference/peripherals/adc.html>.
(Visitado 11-09-2021).