



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 agrega 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. Curvas de titulación	3
1.1.2. Potenciometría	3
1.2. Descripción de tituladores automáticos	4
1.3. Estado del arte	4
1.4. Motivación	5
1.5. Objetivos y alcance	5
2. Introducción específica	7
2.1. Electrodo de pH	7
2.2. Bombas peristálticas	7
2.3. Otras tecnologías utilizadas	7
2.4. Requerimientos	7
3. Diseño e implementación	11
3.1. Arquitectura del sistema	11
3.2. Medición de pH y control de la bomba	12
3.3. Interfaz de usuario	12
3.4. Almacenamiento de datos	12
3.5. Servidor web	12
3.6. Esquemáticos y PCB	12
4. Ensayos y resultados	13
4.1. Banco de pruebas	13
4.2. Pruebas unitarias	13
4.3. Validación y verificación	13
5. Conclusiones	15
5.1. Resultados obtenidos	15
5.2. Trabajo futuro	15
Bibliografía	17

Índice de figuras

1.1. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color ¹	2
1.2. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color ²	2
1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea ³	3
1.4. Curva de titulación del tipo sigmoidea ⁴	3
1.5. Ejemplo de titulador automático. Marca THERMO SCIENTIFIC ⁵ . . .	4
1.6. Diagrama en bloques simplificado.	6

Índice de tablas

1.1. caption corto	5
------------------------------	---

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 y los objetivos y 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 necesaria para reaccionar completamente con el analito, y este dato permite calcular la cantidad del analito presente en una muestra. El punto de equivalencia de la reacción, conocido como punto final cuando es determinado de manera experimental, 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. Para 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.

El cambio de color es la técnica que se utiliza actualmente de manera manual en el laboratorio de la UTN FRSFco. La figura 1.1 describe el proceso en cual se adiciona de manera lenta el titulante en la solución a analizar y cuando se produce el cambio en el color del indicador se halla el punto final.

Pasos para titular un ácido con una base¹

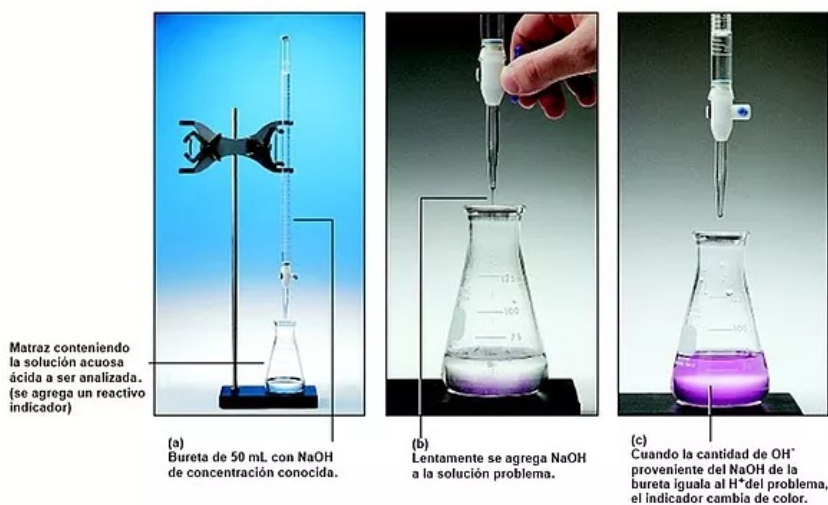
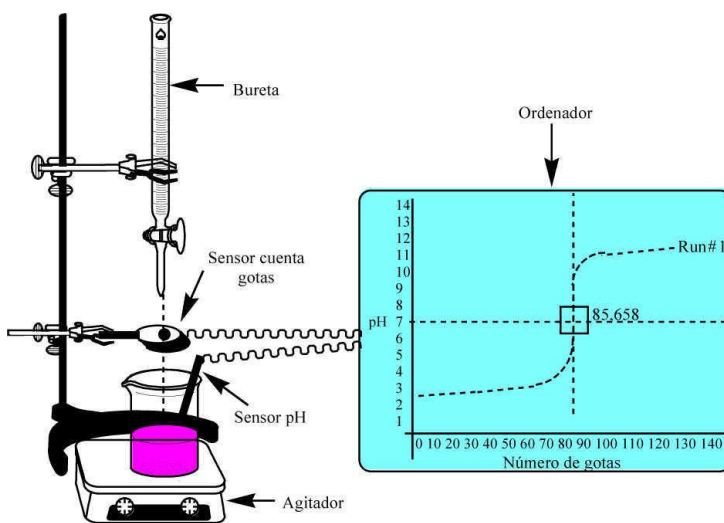


FIGURA 1.1. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color¹.

El cambio en el potencial de un electrodo de pH es la técnica que se utilizó para este trabajo y se detalla en la figura 1.2. En la imagen se observa un proceso manual asistido por una computadora que registra los datos de la cantidad de gotas que añade el usuario y el valor de pH leído por el electrodo.



Educación Química, 2014;25:42-5

FIGURA 1.2. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color².

¹Imagen tomada de https://2.bp.blogspot.com/-a9RepHphLgc/WgOVnU_U_QI/AAAAAAAAAGM/ulzSDSrbOKYNvtwqNhe_D5TE6bzxiT9aACLcBGAs/s1600/acido-base.webp

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

1.1.1. 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. En la misma se observa que el punto de equivalencia coincide con el punto de inflexión de la curva, característica que permite determinar de manera aproximada el punto final.

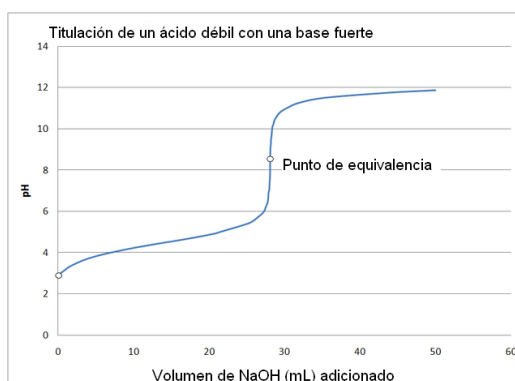


FIGURA 1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea³.

1.1.2. Potenciometría

La potenciometría se basa en la medición del potencial de celdas electroquímicas con corriente despreciable. Para llevar a cabo 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, 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 1.4 [1].

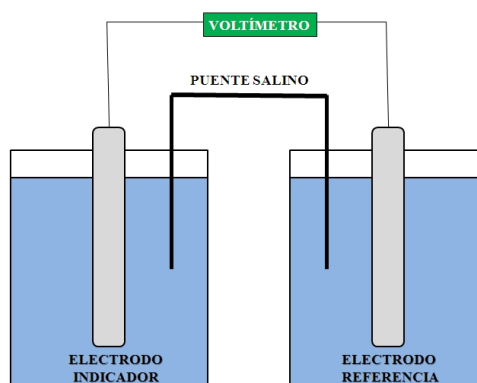


FIGURA 1.4. Curva de titulación del tipo sigmoidea⁴.

³Imagen tomada de <https://www.lifeder.com/punto-de-equivalencia/>

⁴Imagen tomada de <https://www.lifeder.com/potenciometria/>

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, 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. Además, estos dispositivos suelen incluir un agitador 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. En la figura 1.5 se observa un ejemplo de un titulador comercial para titulaciones del tipo ácido-base.



FIGURA 1.5. Ejemplo de titulador automático. Marca THERMO SCIENTIFIC⁵.

1.3. Estado del arte

Existen gran variedad de tituladores potenciométricos automáticos en el mercado con diferentes características. La tabla 1.1 ilustra una comparativa entre algunos modelos de tituladores que disponen diferentes laboratorios de la región. (acá podría explicar el contenido de la tabla)

⁵Imagen tomada de <https://www.equiposylaboratorio.com/portal/productos/titulador-automAtico-thermo-scientific-start9100-orion-star-t910>

TABLA 1.1. Comparativa de tituladores comerciales

Marca	Modelo	Características
Kem	AT510	a
Mettler Toledo	Compact	b
Hanna	HI901C1-01	c

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 1.6 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 enviados al software de la computadora.

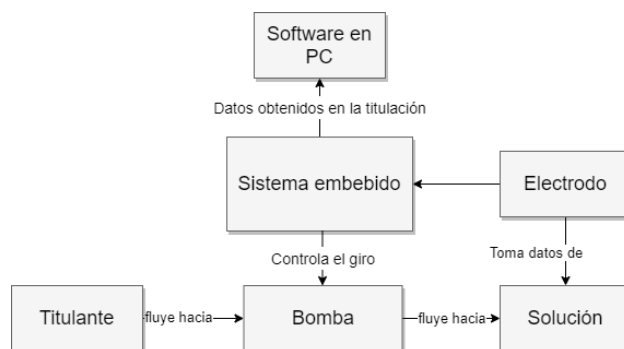


FIGURA 1.6. Diagrama en bloques simplificado.

Capítulo 2

Introducción específica

Introducción al capítulo

2.1. Electroodos de pH

2.2. Bombas peristálticas

2.3. Otras tecnologías utilizadas

2.4. Requerimientos

■ Interfaces Externas

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

■ Funciones

- El usuario podrá elegir mediante la pantalla táctil los valores de tres muestras patrones (buffers) que se utilizarán en la calibración. [TPA-ERS-01-REQ001] El usuario podrá elegir mediante la pantalla táctil el volumen de corte de la titulación. [TPA-ERS-01-REQ002]
- El usuario podrá elegir mediante la pantalla táctil si utilizar o no el agitador. Cuando el proceso de titulación comience, el agitador debe activarse si así lo indicó el usuario. [TPA-ERS-01-REQ003]
- El usuario podrá realizar mediante la pantalla táctil el proceso de calibración con cada uno de los tres buffers. [TPA-ERS-01-REQ004]
- Los valores de potencial obtenidos en el proceso de la calibración se deben guardar en la memoria flash del ESP32. [TPA-ERS-01-REQ005]

- 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-REQ006]
- El usuario podrá dar inicio al proceso de titulación mediante la pantalla táctil. [TPA-ERS-01-REQ007]
- Durante la titulación, la pantalla debe mostrar el valor actual leído en mV y en pH y una gráfica de pH en el eje de la ordenadas y de volumen de titulante añadido en el eje de las abscisas. [TPA-ERS-01-REQ008]
- 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. Al iniciar otro proceso de titulación, los datos de la titulación anterior serán eliminados. [TPA-ERS-01-REQ009]
- 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. [TPA-ERS-01-REQ010]
- El usuario podrá acceder a la página web mediante una conexión wifi. No es necesario que esto se haga en tiempo real. [TPA-ERS-01-REQ011]
- El sistema deberá 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. Para ello se utilizará el conversor analógico de 12 bits incorporado en el ESP32. [TPA-ERS-01-REQ012]
- El sistema deberá enviar pulsos de 10 ms de ciclo útil al pin step del módulo dvr8825. El tiempo mínimo de espera entre cada pulso debe ser de 1 segundo luego que la lectura de potencial se haya estabilizado. El sistema dejará de enviar los pulsos cuando se haya inyectado la cantidad de volumen indicada por el usuario como volumen de corte. [TPA-ERS-01-REQ013]
- Cada pulso se corresponde con el incremento de TBD mL en la cantidad de volumen inyectado, comenzando por un nivel de 0 mL. [TPA-ERS-01-REQ014]
- Requisitos de Rendimiento
 - El sistema deberá ser capaz de realizar titulaciones que involucren una cantidad mínima de 50 ml
 - de titulante y una cantidad máxima de 100 ml. [TPA-ERS-01-REQ015]
- Restricciones de Diseño
 - Se utilizará el módulo ESP32 como computadora principal. [TPA-ERS-01-REQ016]
- Requisitos Futuros
 - El dispositivo contará con un control de lazo cerrado para la medición de volumen y el control de la bomba.

- El usuario podrá acceder a todas la funcionalidades de manera remota mediante conexión WiFi o Bluetooth.

Capítulo 3

Diseño e implementación

Introducción al capítulo

3.1. Arquitectura del sistema

La idea de esta sección es resaltar los problemas encontrados, los criterios utilizados y la justificación de las decisiones que se hayan tomado.

Se puede agregar código o pseudocódigo dentro de un entorno `lstlisting` con el siguiente código:

```
\begin{lstlisting}[caption= "un epígrafe descriptivo"]
las líneas de código irían aquí...
\end{lstlisting}
```

A modo de ejemplo:

```
1 #define MAX_SENSOR_NUMBER 3
2 #define MAX_ALARM_NUMBER 6
3 #define MAX_ACTUATOR_NUMBER 6
4
5 uint32_t sensorValue[MAX_SENSOR_NUMBER];
6 FunctionalState alarmControl[MAX_ALARM_NUMBER]; //ENABLE or DISABLE
7 state_t alarmState[MAX_ALARM_NUMBER]; //ON or OFF
8 state_t actuatorState[MAX_ACTUATOR_NUMBER]; //ON or OFF
9
10 void vControl() {
11
12     initGlobalVariables();
13
14     period = 500 ms;
15
16     while(1) {
17
18         ticks = xTaskGetTickCount();
19
20         updateSensors();
21
22         updateAlarms();
23
24         controlActuators();
25
26         vTaskDelayUntil(&ticks, period);
27     }
28 }
```

CÓDIGO 3.1. Pseudocódigo del lazo principal de control.

3.2. Medición de pH y control de la bomba

3.3. Interfaz de usuario

3.4. Almacenamiento de datos

3.5. Servidor web

3.6. Esquemáticos y PCB

Capítulo 4

Ensayos y resultados

Introducción al capítulo

4.1. Banco de pruebas

La idea de esta sección es explicar cómo se hicieron los ensayos, qué resultados se obtuvieron y analizarlos.

4.2. Pruebas unitarias

4.3. Validación y verificación

Capítulo 5

Conclusiones

Introducción al capítulo

5.1. Resultados obtenidos

La idea de esta sección es resaltar cuáles son los principales aportes del trabajo realizado y cómo se podría continuar. Debe ser especialmente breve y concisa. Es buena idea usar un listado para enumerar los logros obtenidos.

Algunas preguntas que pueden servir para completar este capítulo:

- ¿Cuál es el grado de cumplimiento de los requerimientos?
- ¿Cuán fielmente se pudo seguir la planificación original (cronograma incluido)?
- ¿Se manifestó algunos de los riesgos identificados en la planificación? ¿Fue efectivo el plan de mitigación? ¿Se debió aplicar alguna otra acción no contemplada previamente?
- Si se debieron hacer modificaciones a lo planificado ¿Cuáles fueron las causas y los efectos?
- ¿Qué técnicas resultaron útiles para el desarrollo del proyecto y cuáles no tanto?

5.2. Trabajo futuro

Acá se indica cómo se podría continuar el trabajo más adelante.

Bibliografía

- [1] Douglas A. Skoog; Donald M. West. *Fundamentos de química analítica*. Novena edición. Cengage Learning Editores, 2014.