



## 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

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1. Introducción general</b>	<b>1</b>
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 . . . . .	6
<b>2. Introducción específica</b>	<b>7</b>
2.1. Electrodo de pH . . . . .	7
2.2. Bombas peristálticas . . . . .	8
2.3. Otras tecnologías utilizadas . . . . .	8
2.4. Requerimientos . . . . .	9
<b>3. Diseño e implementación</b>	<b>11</b>
3.1. Arquitectura del sistema . . . . .	11
3.2. Medición de pH y control de la bomba . . . . .	11
3.3. Interfaz de usuario . . . . .	11
3.4. Almacenamiento de datos . . . . .	11
3.5. Servidor web . . . . .	11
3.6. Esquemáticos y PCB . . . . .	11
<b>4. Ensayos y resultados</b>	<b>13</b>
4.1. Banco de pruebas . . . . .	13
4.2. Pruebas unitarias . . . . .	13
4.3. Validación y verificación . . . . .	13
<b>5. Conclusiones</b>	<b>15</b>
5.1. Resultados obtenidos . . . . .	15
5.2. Trabajo futuro . . . . .	15
<b>Bibliografía</b>	<b>17</b>



# Índice de figuras

1.1. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color <sup>1</sup> . . . . .	2
1.2. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color <sup>2</sup> . . . . .	2
1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea <sup>3</sup> . . . . .	3
1.4. Curva de titulación del tipo sigmoidea <sup>4</sup> . . . . .	3
1.5. Ejemplo de titulador automático. Marca THERMO SCIENTIFIC <sup>5</sup> . . .	4
1.6. Diagrama en bloques simplificado. . . . .	6
2.1. Electrodo combinado de pH de Ag/AgCl <sup>6</sup> . . . . .	7
2.2. Electrodo hi-1230b.jpeg. . . . .	8
2.3. Bomba peristáltica <sup>7</sup> . . . . .	9





# Índice de tablas

1.1. caption corto . . . . .	5
2.1. caption corto . . . . .	8



# 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 base<sup>1</sup>

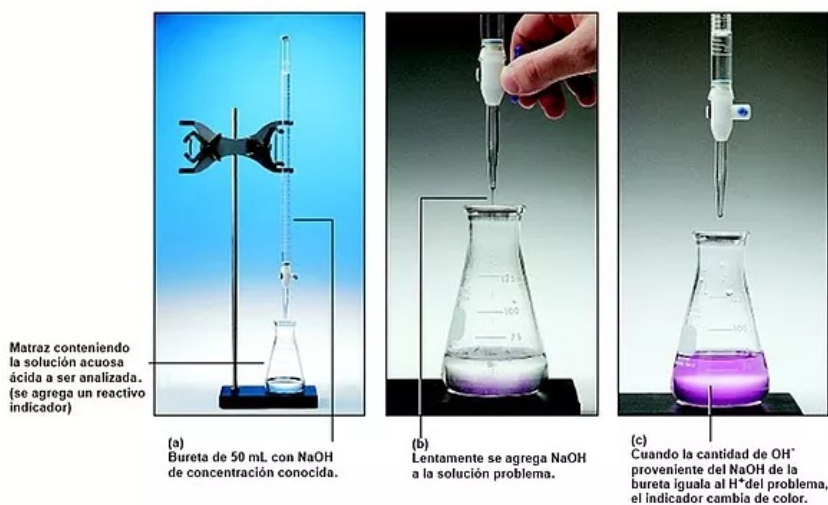
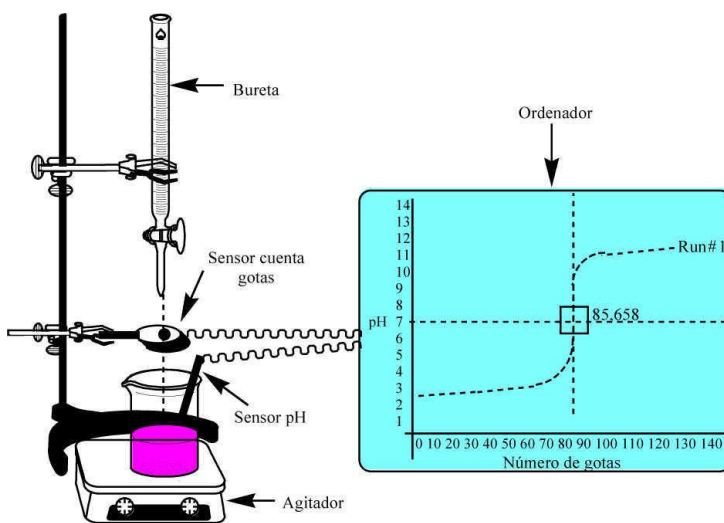


FIGURA 1.1. Titulación ácido-base manual mediante indicador de color<sup>1</sup>.

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 color<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Imagen tomada de [https://2.bp.blogspot.com/-a9RepHphLgc/WgOVnU\\_U\\_QI/AAAAAAAAAGM/ulzSDSrbOKYNvtwqNhe\\_D5TE6bzxiT9aACLcBGAs/s1600/acido-base.webp](https://2.bp.blogspot.com/-a9RepHphLgc/WgOVnU_U_QI/AAAAAAAAAGM/ulzSDSrbOKYNvtwqNhe_D5TE6bzxiT9aACLcBGAs/s1600/acido-base.webp)

<sup>2</sup>Imagen 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.

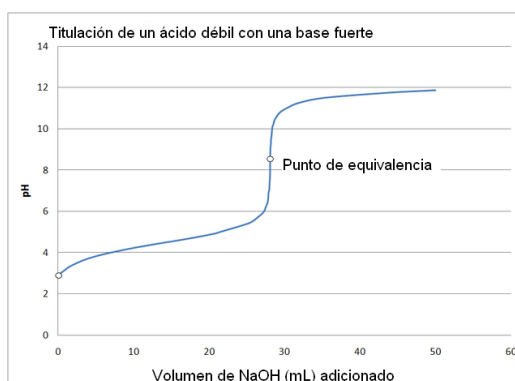


FIGURA 1.3. Curva de titulación del tipo sigmoidea<sup>3</sup>.

### 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].

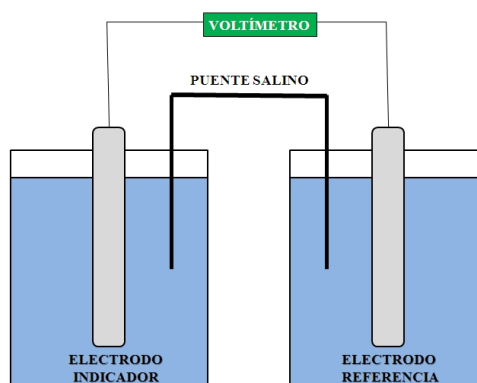


FIGURA 1.4. Curva de titulación del tipo sigmoidea<sup>4</sup>.

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

<sup>4</sup>Imagen 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 SCIENTIFIC<sup>5</sup>.

## 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. El principal punto a tener en cuenta es la exactitud, que en los casos analizados se mide en un porcentaje de 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

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

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 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 1.6 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.

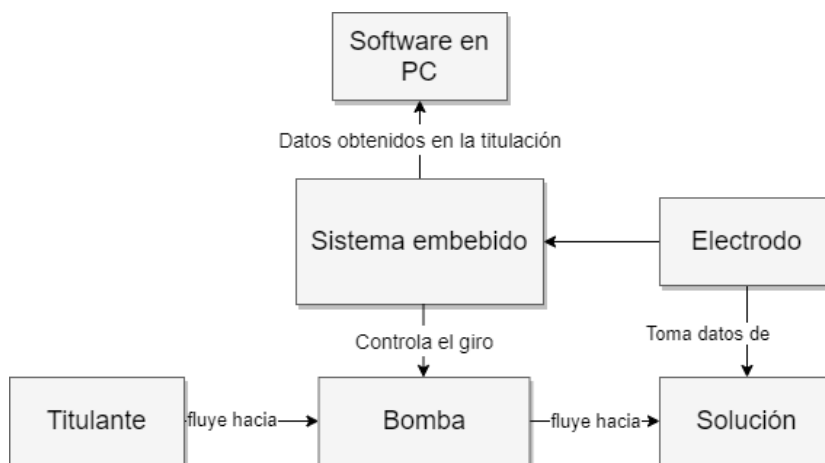


FIGURA 1.6. Diagrama en bloques simplificado.



## Capítulo 2

# Introducción específica

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. Electrodos 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 vidrio que se encuentra dentro del tubo de vidrio interno, y un electrodo de referencia de Ag-AgCl que se encuentra dentro del tubo de epoxi externo, en una solución de KCl saturada.

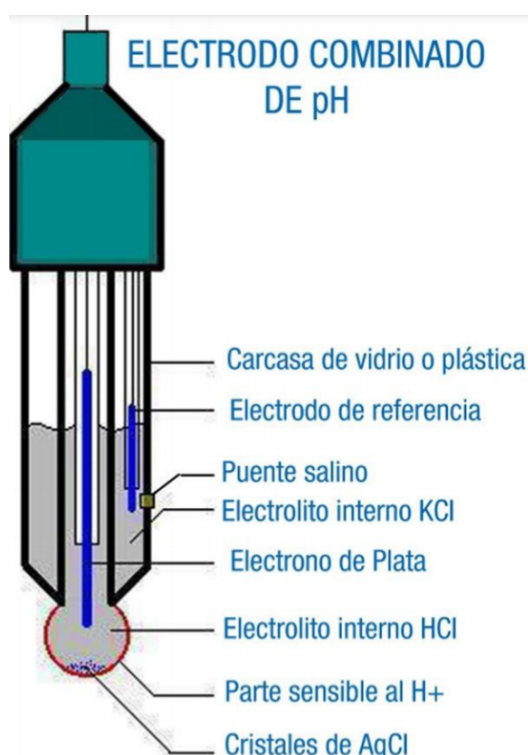


FIGURA 2.1. Electrodo combinado de pH de Ag/AgCl<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Imagen tomada de [https://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/36460/mod\\_resource/content/4/pHmetro.%20Clase%20te%C3%B3rica%20do.%20Cuatrimestre%202017.pdf](https://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/36460/mod_resource/content/4/pHmetro.%20Clase%20te%C3%B3rica%20do.%20Cuatrimestre%202017.pdf)

El potencial de un electrodo está dado por la ecuación de Nernst, que se puede escribir de manera simplificada como muestra la ecuación 2.1 [5].

$$E = E^O + k_{pH} \quad (2.1)$$

donde E es el potencial corregido del electrodo,  $E^O$  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.

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. Específicamente, este electrodo es de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que se ha saturado con cloruro de plata, y presenta las características mostradas en la tabla 2.1.



FIGURA 2.2. Electrodo hi-1230b.jpeg.

TABLA 2.1. Especificaciones técnicas del electrodo HANNA HI-1230B a 25 °C

Característica	Valor
Offset 7,01 pH	0,0 mV
Slope 4,01 pH	172,2 mV
Tolerancia	± 10 mV

En base a estos datos se puede crear la recta que relaciona la 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.

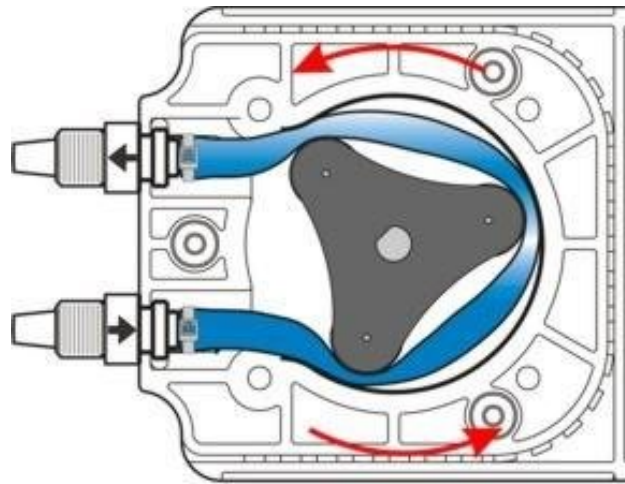
## 2.2. Bombas peristálticas

NOTA: ESTA SECCIÓN SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN. VER SECCIÓN DE REQUERIMIENTOS En la figura 2.3 se muestra una bomba peristáltica.

## 2.3. Otras tecnologías utilizadas

NOTA: ESTA SECCIÓN SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN

<sup>2</sup>Imagen tomada de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Principio-de-funcionamiento-de-una-bomba-peristaltica-fig2\\_275959587](https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Principio-de-funcionamiento-de-una-bomba-peristaltica-fig2_275959587)

FIGURA 2.3. Bomba peristáltica<sup>2</sup>.

## 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 puede elegir mediante la pantalla táctil el volumen de corte de la titulación. [TPA-ERS-01-REQ001]
- El usuario puede 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 puede 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 puede 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 puede 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 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 MCU-FRIEND 2,4 como interfaz de usuario. [TPA-ERS-01-REQ016]

## Capítulo 3

# Diseño e implementación

*NOTA: ESTE CAPÍTULO SE ENCUENTRA EN CONSTRUCCIÓN.*

- 3.1. Arquitectura del sistema**
- 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

*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).