



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**“DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO EN LÍNEA PARA LA DETERMINACIÓN DE
pH, ALCALINIDAD, ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y LA RELACIÓN AI/AP DE
MANERA AUTOMÁTICA”**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ELECTRÓNICA**

PRESENTA:

MARIA FERNANDA CRUZ MARQUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VANIA SHUHUA ROBLES GONZÁLEZ

CODIRECTOR DE TESIS:

M.S.R.C JOSÉ ANTONIO MORENO ESPINOSA

H. CD. DE HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA; 05 DE JULIO DEL 2024

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi padre, quien me ha enseñado a ser desde lo más profundo de mi alma demostrando siempre una esencia única, me otorgó el don de la prudencia, la sabiduría y la perseverancia.

A mi madre, quien me ha enseñado a luchar por mis sueños en cada día de mi vida, me ha dado consejos para lograr alcanzar mis metas y no rendirme en el intento, me acompañó en esas noches de desvelo interminables y me otorgó el don de la seguridad, la responsabilidad y la humildad.

A mi hermano por haber estado siempre tan pendiente de mí, por haberme dado ánimos para culminar este paso tan importante en mi vida, por sus regaños y sus exigencias a pesar de ser más pequeño que yo.

A mi abuelita Esperanza, una figura muy importante en mi vida, quien me enseñó a ser resiliente, paciente y noble, quien me contó desde muy pequeña sobre los secretos de la vida.

Por eso y más les dedico con todo mi amor y cariño este esfuerzo que sin duda no hubiera sido posible sin su ayuda.

Maria Fernanda.

Agradecimientos

El camino que he recorrido hasta hoy para culminar con mis estudios no se hubiera logrado sin la ayuda de muchos familiares, profesores y amigos, es por eso que agradezco a ustedes:

A mis padres por haberme otorgado este hermoso regalo, sabiduría y conocimiento.

A mi hermano Sebastián y mi hermana Adela por ayudarme siempre sin dudarlos y sin cuestionar.

A mi sobrino Eliud Ismael por traer luz a la familia y ser mi inspiración.

Al Profesor Vania Shuhua quien depositó su confianza en mí, me enseñó a trabajar en un área que era desconocida por mí.

Al profesor José Antonio Moreno por creer en mí desde el día uno en que fui a su cubo para pedirle una plática sobre la carrera y decidí cambiarme a Electrónica, desde ese día lo consideramos como padrino de los electrónicos no originales.

Al profesor Heriberto quien me brindó su apoyo en muchas ocasiones y me enseñó a ser.

A los profesores Alejandro Ramírez y Hugo Leyva por el apoyo e interés mostrado en este trabajo.

A mi tío May por escribirme siempre para darme ánimos y motivación.

A mis tíos Mariana, Jovani, Mireya y Martín porque me acompañaron en momentos difíciles y siempre me dieron su apoyo.

A mis abuelitos porque añoraban con ansias este momento.

A Fernando Peralta por acompañarme durante toda la carrera, por ayudarme sin condiciones ante las adversidades, por aguantar mis locuras y por seguir estando a pesar de todo.

A mi amiga Ruby por haber sido una buena compañera de trabajo, por nuestras desveladas y aguantar mis exigencias durante la carrera.

A mi amigo Félix por haberme acompañado en cada paso, por consolarme en los momentos tristes y animarme en los momentos necesarios.

A mi amigo Salvador (Chaba) por esas pláticas tan amenas en nuestros ratos libre y por nuestras locas salidas.

A mi amigo Andrés que, aunque nos conocimos ya tarde, nos hicimos buenos amigos y me apoyó en momentos tristes.

A cada uno de ustedes, mi más profundo agradecimiento por su invaluable contribución a este viaje académico.

Índice General

Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	v
Índice General.....	vii
Índice de Figuras.....	xii
Índice de Tablas.....	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes Científicos.....	1
1.1.1. Motivación	2
1.2. Planteamiento del Problema	2
1.3. Hipótesis.....	7
1.4. Objetivos.....	7
1.4.1. Objetivo general	7
1.4.2. Objetivos específicos o secundarios	8
1.5. Metas	8
1.6. Metodología de Desarrollo	9
1.7. Esquema del Documento.....	11
Capítulo 2. Marco Teórico.....	13
2.1. El agua y su proceso de saneamiento por medio de la digestión anaerobia.....	13
2.1.1. Saneamiento de agua en el estado de Oaxaca.	13
2.1.2. Procesos de digestión anaerobia	14
2.1.2.1. Parámetros de control de los sistemas de digestión anaerobia ..	15

2.1.2.2. Concentración de ácidos grasos volátiles como parámetro de control en los procesos de digestión anaerobia.....	16
2.1.2.3. Identificación y cuantificación de AGV.....	17
2.1.2.4. Relación entre ácidos grasos volátiles y alcalinidad	18
2.1.2.4.1. Potencial de hidrógeno	18
2.1.2.4.2. Alcalinidad de una solución	18
2.1.2.4.3. Medición de la alcalinidad total	19
2.2. Sistemas embebidos.....	21
2.2.1. Módulo de procesamiento central	22
2.2.2. Software en un sistema embebido	26
2.2.2.1. Ambientes para desarrollo de aplicaciones Web, para computadoras y celulares	26
2.2.2.2. IDE de programación para tarjetas basadas en MCU	30
2.2.2.3. Lenguajes de programación	31
2.2.3. Protocolos y Arquitectura de comunicación.....	31
2.2.3.1. Modelo OSI.....	32
2.2.3.2. Arquitectura TCP/IP	33
2.3. Sensor volumétrico	35
2.3.1. Sensores volumétricos en el mercado, ventajas y desventajas	35
2.3.2. Sensores fotoeléctricos.....	38
2.3.3. Sensores fotoeléctricos típicos usados en los contadores de gotas.	40
2.4. Bomba peristáltica.....	43
2.4.1. Principio de funcionamiento.....	43

2.4.2. Capacidad de flujo	45
2.4.3. Tipos de bomba peristáltica	45
2.4.4. Tipos de motores que utiliza la bomba peristáltica	46
2.4.5. Control automático.....	46
2.5. Electrodo de pH	46
2.5.1. Principio de funcionamiento	47
2.5.2. Pendiente de Nernst.....	48
2.5.3. Elementos principales de un electrodo de pH	51
2.5.4. Calibración	52
Capítulo 3. Desarrollo del Sistema.....	53
3.1. Especificaciones del sistema	53
3.1.1. Perspectiva del producto	53
3.1.2. Funciones del producto	53
3.1.3. Características de los usuarios a utilizar el sistema	55
3.1.4. Interfaces externas.....	55
3.1.5. Requisitos funcionales	55
3.2. Partición de hardware y software.....	56
3.2.1. Hardware.....	56
3.2.2. Software.....	58
3.3. Protocolo de Comunicación	58
3.3.1. Arquitectura MQTT	58
3.3.2. Mensajes	59
3.4. Iteración e Implementación	60
3.5. Diseño detallado de hardware y software	65

3.5.1. Hardware	65
3.5.1.1. Especificaciones de cada módulo.....	66
3.5.1.1.1. Módulo HSV	66
3.5.1.1.2. Módulo HSpH	67
3.5.1.1.3. Módulo HBP	68
3.5.2. Software	68
3.5.3. Interfaz de usuario	83
3.6. Integración de hardware y software	84
3.6.1. Configuraciones en Node-RED.....	84
3.6.2. Inicialización del sistema	85
3.6.3. Secuencia general para la comunicación con el usuario.	86
Capítulo 4. Resultados.....	89
4.1. Inicialización del sistema	93
4.2. Pruebas de Aceptación	95
4.2.1. Pruebas de caja negra	95
4.2.2. Prueba de caja gris	101
4.2.3. Análisis del protocolo MQTT en Wireshark	104
4.3. Pruebas de Validación	110
4.3.1. Reproducibilidad.....	110
4.3.2. Repetibilidad o precisión.	110
4.3.3. Exactitud.....	111
4.3.4. Pruebas de validación en el dispositivo y las funciones del sistema.....	111

4.3.4.1. Sensor de pH y sensor volumétrico	111
4.3.4.1.1. Reproducibilidad del sensor de pH	111
4.3.4.1.2. Reproducibilidad del sensor volumétrico	115
4.3.4.1.3. Repetibilidad del sensor de pH	117
4.3.4.1.4. Repetibilidad del sensor volumétrico	118
4.3.4.1.5. Exactitud del sensor de pH DFRobot y el sensor volumétrico..	119
4.3.4.2. Validación por cada función del sistema (Alcalinidad total, AGV y Relación AI/AP)	120
4.3.4.2.1. Reproducibilidad	120
4.3.4.2.2. Repetibilidad	123
4.3.4.2.3. Exactitud	125
Capítulo 5. Conclusiones.....	127

Índice de Figuras

Figura 1.1 Diagrama general del sistema. (a) Vista frontal. (b) Vista frontal esquinada. (c) Vista superior.	4
Figura 1.2 Componentes generales del sistema.	5
Figura 1.3 Diagrama de bloques del sistema.	7
Figura 1.4 Diagrama para la metodología de los sistemas empotrados según Berger. Fuente: Adaptado de (Berger, 2002).	11
Figura 2.1 Elementos Hardware de un sistema embebido. Fuente: Adaptado de (Juárez Abad 2020).	22
Figura 2.2 Diagrama de bloques de una placa de desarrollo basada en microcontroladores. Fuente: Adaptado de (Alva y Alcorta 2020).	23
Figura 2.3 Arquitectura del modelo de referencia OSI. Fuente: Adaptado de (García 2013).	33
Figura 2.4 Equivalencia entre las capas del modelo OSI y la arquitectura TCP/IP. Fuente: Adaptado de (García 2013).	34
Figura 2.5 Descripción general del modelo OSI en comparación con la suite de protocolos TCP/IP. Fuente: Adaptado de (Otero et al. 2021).	34
Figura 2.6 Modelo reflectivo. Fuente: (Estrada Roque 2019).	39
Figura 2.7 Modelo de barrera. Fuente: (Estrada 2019).	39
Figura 2.8 Modelo retro-reflectivo. Fuente: (Estrada 2019).	40
Figura 2.9 Tipos de sensores ópticos para la detección de gotas. a) Fotodiodo. b) Interruptor óptico. c) Fototransistor. d) Fibra óptica. e) Convertidor de luz a voltaje. f) Fotorresistencia. g) Fotoeléctrico general.	43
Figura 2.10 Partes de una bomba peristáltica. Fuente: (De las Heras 2011).	44

Figura 2.11 Bomba peristáltica de dos rodillos y de un rodillo. Fuente: (De las Heras 2011).....	44
Figura 2.12 Electrodo de pH marca DFRobot modelo SEN0161. Fuente: (DFRobot s.f.).....	47
Figura 2.13 Relación de potencial y pH del electrodo combinado a diferentes temperaturas. Fuente: (Seitz 2008).	50
Figura 2.14 Voltaje de salida del electrodo en función del nivel de pH. Fuente: (Seitz 2008).	50
Figura 2.15 Esquema de los electrodos usados para la medición de pH. Fuente: Adaptado de (Ciganda, 2004).....	51
Figura 2.16 Esquema del electrodo de pH combinado. Fuente: Adaptado de (Seitz 2008).	52
Figura 3.1 Diagrama de flujo con funciones a realizar del dispositivo final.....	54
Figura 3.2 Esquema del sistema realizado utilizando la arquitectura del protocolo MQTT.....	59
Figura 3.3 Módulo HSV.	61
Figura 3.4 Módulo HSpH.....	61
Figura 3.5 Módulo HBP.	62
Figura 3.6 Diagrama de flujo del módulo SSV.	64
Figura 3.7 Diagrama de flujo del módulo SSpH. a) Función lectura pH b) Función Imprime pH.....	64
Figura 3.8 Diagrama de flujo del módulo SBP.	65
Figura 3.9 Diseño detallado del Hardware del sistema.	66
Figura 4.1 HW y SW del sistema integrado.....	89

Figura 4.2	Página web (página principal).	90
Figura 4.3	Opciones en el menú de la página web.	91
Figura 4.4	Instrucciones del menú Calibración.	91
Figura 4.5	Instrucciones del menú Alcalinidad.	92
Figura 4.6	Instrucciones del menú Acidez Total.	92
Figura 4.7	Instrucciones del menú AGV.	92
Figura 4.8	Instrucciones del menú Relación AI/AP.	93
Figura 4.9	Instrucciones del menú Purgar Bomba.	93
Figura 4.10	Activación de Node-RED desde el símbolo del sistema.	94
Figura 4.11	Inicio de sesión a la página web.	94
Figura 4.12	Inicio de sesión no autorizado.	95
Figura 4.13	Selección de volumen a calibrar.	95
Figura 4.14	Salida para el menú calibración de volumen a 10 mL.	96
Figura 4.15	Entrada para la titulación HCl 0.02N.	96
Figura 4.16	Salida para el menú titulación HCl 0.02N.	97
Figura 4.17	Entrada requerida para el menú Alcalinidad.	97
Figura 4.18	Salida mostrada para el menú Alcalinidad.	98
Figura 4.19	Entrada requerida para el menú Acidez total.	99
Figura 4.20	Salida obtenida para el menú Acidez total.	99
Figura 4.21	Entrada requerida para el menú AGV.	99
Figura 4.22	Salida mostrada para el menú AGV.	100
Figura 4.23	Entrada requerida para el menú Relación AI/AP.	101
Figura 4.24	Salida obtenida del menú Relación AI/AP.	101

Figura 4.25 Valores de entrada requeridos.....	102
Figura 4.26 Flujo en Node-RED para pedir valores de entrada al usuario.....	102
Figura 4.27 Flujo de recepción de datos desde Arduino.	103
Figura 4.28 Resultado obtenido para la prueba de caja gris.....	104
Figura 4.29 Valores de entrada de la prueba de Alcalinidad para un análisis del protocolo MQTT en Wireshark.	104
Figura 4.30 Diagrama del flujo de la comunicación del protocolo MQTT.....	104
Figura 4.31 Tráfico de red registrado durante la operación de suscripción.....	105
Figura 4.32 Comando CONNECT del protocolo MQTT.	105
Figura 4.33 Paquetes de los mensajes PING.	106
Figura 4.34 Solicitud de SUSCRIPCIÓN del protocolo MQTT.	106
Figura 4.35 Suscripciones realizadas.....	107
Figura 4.36 Solicitud de PUBLICACIÓN.	107
Figura 4.37 Paquete 91 de la solicitud PUBLICACIÓN.	107
Figura 4.38 Paquete 93 de la solicitud PUBLICACIÓN.	108
Figura 4.39 Tráfico generado para la obtención de los resultados del ejemplo Relación AI/AP.....	108
Figura 4.40 Paquete 108 de la solicitud PUBLICACIÓN.	109
Figura 4.41 Paquete 110 de la solicitud PUBLICACIÓN.	109
Figura 4.42 Resultados obtenidos de la prueba del menú Relación AI/AP para el análisis en Wireshark.....	109

Figura 4.43 Valor de la T calculada para todos los casos de pH dentro de la zona de aceptación..... 115

Figura 4.44 Valor de la T calculada para los casos de volumen dentro de la zona de aceptación..... 117

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Placas de desarrollo basadas en microcontroladores.	24
Tabla 2.2 Sensores volumétricos más populares en el mercado.	35
Tabla 2.3 Características principales de los sensores volumétricos mencionados en la tabla 2.2.....	36
Tabla 2.4 Opciones de sensores ópticos para la detección de gotas.	40
Tabla 3.1 Equivalencia de valores de voltaje a pH. (DFRobot, s.f.).	67
Tabla 3.2 Subfunciones de la función Valoraciones.....	72
Tabla 3.3 Formulas utilizadas para determinar la Alcalinidad.....	76
Tabla 4.1 Prueba T de Student para los valores de pH.	114
Tabla 4.2 Prueba T de Student para los valores de volumen.....	116
Tabla 4.3 Determinación de Desviación Estándar y Coeficiente de variación para el sensor DFRobot.	118
Tabla 4.4 Determinación de Desviación Estándar y Coeficiente de variación para el sensor volumétrico.....	119
Tabla 4.5 Error determinado para los valores de pH.	120
Tabla 4.6 Error determinado para los valores de volumen.	120
Tabla 4.7 Desarrolló de la T de Student para la función Alcalinidad Total.....	121
Tabla 4.8 Desarrolló de la T de Student para la función AGV.....	122
Tabla 4.9 Desarrolló de la T de Student para la función Relación AI/AP.....	123
Tabla 4.10 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función Alcalinidad.....	124

Tabla 4.11 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función AGV.....	124
Tabla 4.12 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función Relación AI/AP.....	125
Tabla 4.13 Error determinado para el menú Alcalinidad total.	125
Tabla 4.14 Error determinado para el menú AGV.....	125
Tabla 4.15 Error determinado para el menú Relación AI/AP.....	126

Resumen

El agua es un elemento crucial para la existencia y desarrollo de la vida. En las últimas décadas se ha visto una falta de abastecimiento de agua, debido a las diversas actividades humanas, por lo que es importante la instalación de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) que permitan disponer nuevamente de este vital líquido. En el estado de Oaxaca la mayoría de las PTAR instaladas emplean el proceso de digestión anaerobia (DA), y desafortunadamente en su mayoría no están operativas, por lo que es necesario contar con un parámetro químico que permita conocer a tiempo cuando el proceso de DA se encuentra en un desequilibrio y poder tomar medidas pertinentes para mantener su operabilidad y evitar el cierre de las PTAR. Un parámetro sencillo y rápido de determinar es la medición de la capacidad amortiguadora, mediante la valoración de la relación entre la alcalinidad debida al bicarbonato y alcalinidad debida a los ácidos volátiles (AI/AP). Los dispositivos que permiten la cuantificación de este parámetro son caros o cuentan con carencias tecnológicas como la determinación vía remota de dicho parámetro. Por lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un dispositivo de bajo costo fabricado con materiales accesibles en el mercado, que permita determinar múltiples parámetros como: pH, bicarbonatos, la relación AI/AP de manera automática, así como su operación vía remota, para que pueda ser instalado en las PTAR o algún otro biorreactor anaerobio, permitiendo conocer la estabilidad del proceso y predecir posibles inestabilidades y realizar a tiempo acciones correctivas, manteniendo en operación dichos sistemas.

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes Científicos

Debido a la importancia que tiene la determinación de la relación AI/AP como parámetro de estabilidad de los sistemas de digestión anaerobia, Feitkenhauer et al. (2002), propusieron un dispositivo que realizaba mediciones en línea de ácidos grasos volátiles (AGV), el cual consistía de un dispensador automático para muestras con capacidad de 20 mL marca Dosino 700, el volumen de muestreo podía ser ajustado por software, la unidad dispensadora se controló con un Liquino 711 marca Metrohm y la valoración de la muestra se llevó a cabo utilizando un titulador potenciométrico modelo 719 Set Titrino, marca Metrohm, equipado con un electrodo de vidrio de pH combinado ("LL", Metrohm, Herisau, Suiza). Reportaron que la valoración en línea de los AGV se realizó con éxito, sin embargo, es importante señalar que emplearon dispositivos comerciales para la medición/valoración del pH y la medición del volumen, los cuales a la fecha algunos de ellos ya no se encuentran disponibles en la página del proveedor y los otros tienen un costo elevado. Bouvier et al. (2002) reportaron el principio y los detalles técnicos de un titulador potenciométrico (dispositivo que permite la valoración o titulación química cuantitativa para determinar la concentración desconocida de un reactivo a partir de otro reactivo con concentración conocida de forma automática), para las mediciones de alcalinidad total y parcial, y la estimación de las concentraciones de bicarbonato y ácidos grasos volátiles, el cual requirió un esfuerzo de mantenimiento muy bajo a la vez que proporcionó información útil para el control en línea de un proceso de digestión anaerobia. Los autores mencionaron que el dispositivo presentó un costo bajo menor a los 3000 USD. Por otro lado, Molina et al. (2009) realizaron la validación de un titulador potenciométrico a nivel de prototipo, en línea modelo AnaSense®-Anaerobic Control Analyzer de la marca AppliTek-Hach, compañía belga que proporciona tecnología analítica de vanguardia a las industrias de proceso y a las agencias de protección del medio ambiente. El dispositivo cuenta con un

sensor que utiliza dos métodos, ambos basados en análisis de pH en dos puntos, para determinar la concentración de AGV y alcalinidad. Así mismo el dispositivo AnaSense® realiza el monitoreo en línea de AGV entre valores de 13-4.900 mg/L y bicarbonato entre 2.5-49.5 mEq/L, reportando que el dispositivo demostró una precisión suficiente para la detección de AGV y bicarbonato. Así mismo, se evaluaron las relaciones alcalinidad intermedia/alcalinidad total (AI/AT) y alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial (AI/AP) para comprobar la idoneidad del sensor para el control del proceso de digestión anaerobia. Este dispositivo es uno de los más completos para la determinación de múltiples parámetros, sin embargo, no permite realizar el monitoreo de los parámetros vía remota y su costo es elevado.

1.1.1. Motivación

Por lo expuesto en el apartado anterior, es de suma importancia desarrollar un dispositivo de bajo costo fabricado con materiales accesibles en el mercado, que permita determinar los parámetros: pH, AP y AI, y calcular la relación AI/AP de manera automática para ser instalado en línea a un proceso de digestión anaerobia, permitiendo conocer la estabilidad del proceso y predecir posibles inestabilidades en el reactor para realizar a tiempo acciones correctivas.

1.2. Planteamiento del Problema

El agua es un elemento crucial para la existencia y desarrollo de la vida en nuestro planeta, es un recurso limitado ya que el agua dulce representa el 2.5% del agua del mundo y con una población humana en aumento cada día se tiene una mayor demanda de este vital líquido, así mismo debido a su uso en las diversas actividades humanas el agua sufre contaminación, la cual de no ser eliminada imposibilita su reutilización agravando el problema de la disponibilidad. Por lo anterior es de suma importancia contar con un sistema de tratamiento de las aguas residuales municipales e industriales, antes de ser vertidas a los cuerpos superficiales y subterráneos, para disponer nuevamente

de este vital líquido y prevenir problemas de contaminación ambiental. En el estado de Oaxaca es preocupante el rezago en materia de saneamiento de las aguas residuales, ya que éste no cuenta con la cobertura necesaria para dar servicio a los diversos municipios que conforman el estado. La mayoría de las plantas instaladas en el estado de Oaxaca, emplean el proceso de digestión anaerobia (DA), las cuales no reciben un seguimiento adecuado, no se les realiza un mantenimiento integral y existe una falta de capacitación de sus operadores. Así mismo, no cuentan con parámetros químicos que permitan conocer a tiempo cuando se desestabilizan y poder tomar las medidas pertinentes para mantener la operabilidad de los sistemas de tratamiento de las aguas residuales. Lo señalado anteriormente ha llevado a un colapso y cierre de las plantas de tratamiento. Se han sugerido varios parámetros como indicadores de estrés en los sistemas de DA, siendo uno de los más utilizados la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV), los cuales se pueden cuantificar mediante el uso de un cromatógrafo de gases, el cual presenta las siguientes desventajas: (i) es un equipo analítico de alto costo, (ii) requiere de personal calificado, (iii) suministro de consumibles de alta pureza (gases de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) y (iv) estándares de los diversos ácidos grasos volátiles (ácido acético, butírico, propiónico, etc), por lo que una alternativa analítica de bajo costo de reactivos y fácil operación, ha sido la técnica analítica de valoración de los AGV expresados como equivalentes de ácido acético a pH 4.3 y la alcalinidad a pH 5.7. Un parámetro que relaciona los AGV y la alcalinidad es la medición de la capacidad amortiguadora de un sistema mediante la valoración de la relación entre la AP debida al bicarbonato y AI debida a los ácidos volátiles, la cual es una relación entre AGV y alcalinidad. Mediante esta relación se ha podido establecer la aparición de alteraciones en el proceso de DA, siendo esta relación uno de los indicadores más sencillos y útiles de la estabilidad del proceso de DA. A pesar de que se han reportado y se encuentran disponibles dispositivos comerciales que permiten la cuantificación del parámetro AI/AP, estos instrumentos tienen un costo elevado y no funcionan de forma remota.

La propuesta a realizar consiste en un dispositivo que pueda determinar los parámetros mencionados anteriormente. En la Figura 1.1 se observa un diagrama general del sistema.

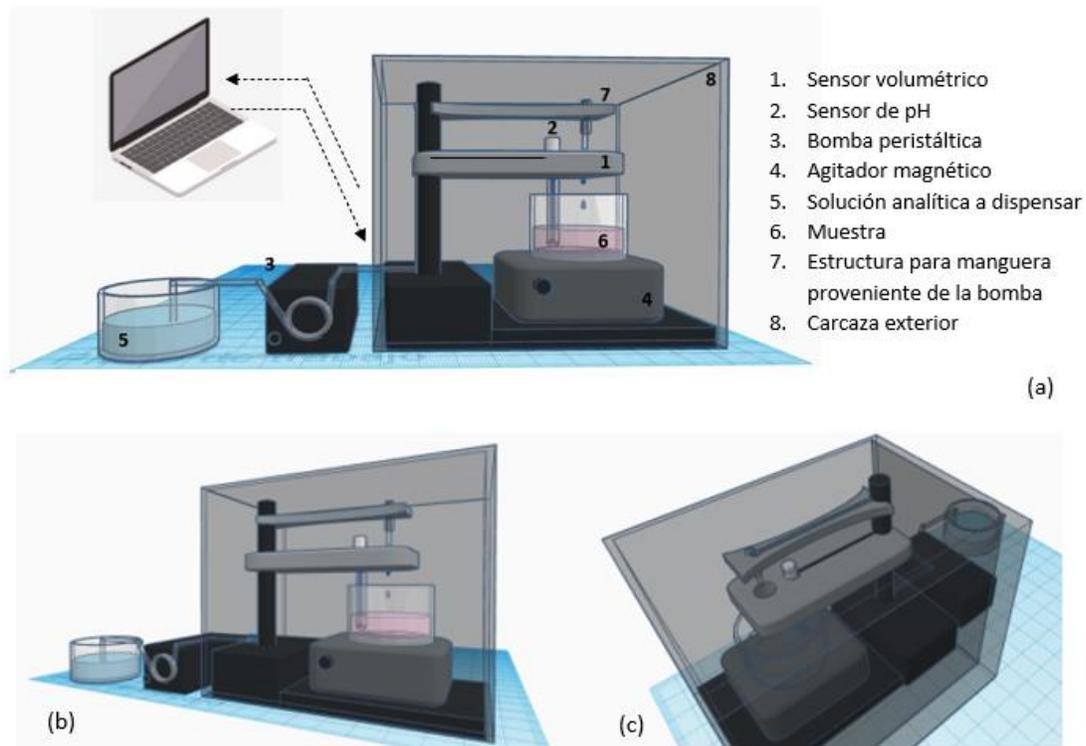


Figura 1.1 Diagrama general del sistema. (a) Vista frontal. (b) Vista frontal esquinada. (c) Vista superior.

En la Figura 1.2 se muestran los elementos que componen el sistema embebido.

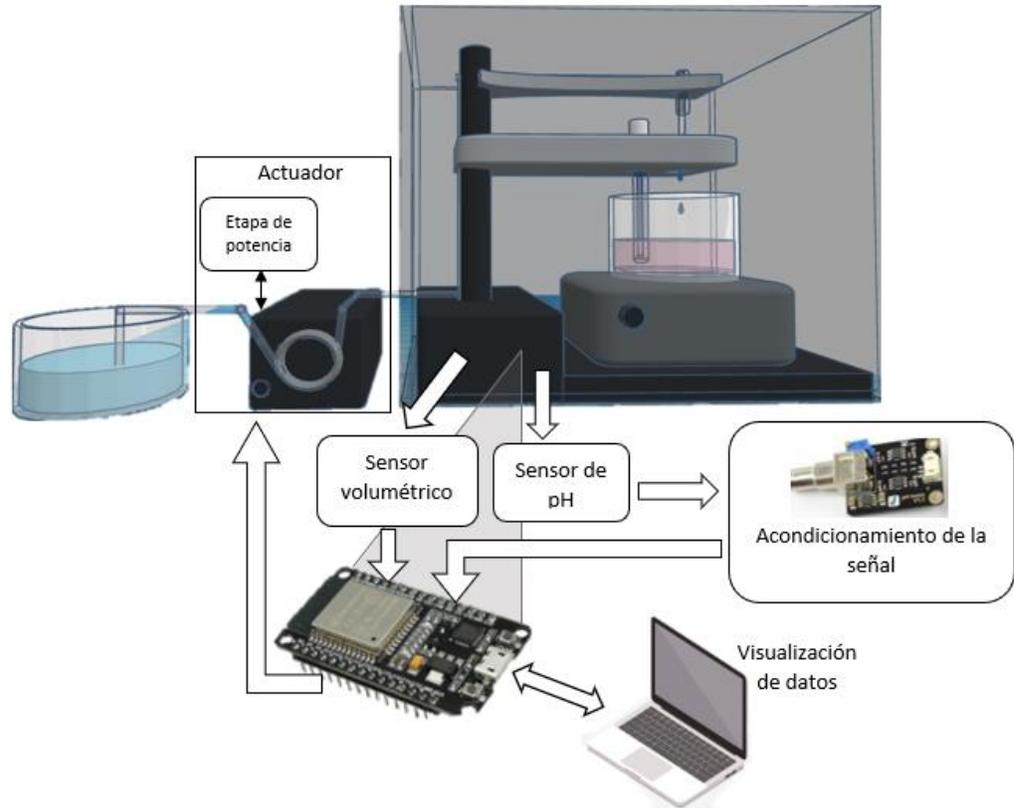


Figura 1.2 Componentes generales del sistema.

El dispositivo a realizar será un sistema embebido compuesto por hardware y software.

Respecto al hardware, los componentes principales y sus funciones serán:

- Bomba peristáltica Masterflex modelo MFX77122-04: dispensará las gotas de la solución analítica.
- Sensor volumétrico: determinará el volumen dispensado por la bomba peristáltica en función del número de gotas contadas. Este sensor se compone de un emisor (láser) y receptor (LDR) adecuados para la detección de una gota.
- Sensor de pH DFRobot modelo SEN0161: determinará los cambios de pH.
- Tarjeta de desarrollo ESP32 DEVKIT-V1: realiza las siguientes funciones (conjunto de instrucciones que realizan una tarea

específica): lectura de los sensores, control del actuador, transmisión y recepción de datos con la página web y realiza el control del sistema dependiendo de la función.

Razones para la elección de los componentes mencionados anteriormente:

- 1) Disponibilidad
- 2) Bajo costo
- 3) Fácil operabilidad
- 4) Cada componente cumple con los siguientes requisitos:

4.1) Sensor de pH: incluye una PCB para el acondicionamiento de la señal que facilita la programación y calibración del dispositivo. El sitio web del proveedor incluye instrucciones de conexión, calibración y uso, así como un programa de muestra para su funcionamiento en Arduino.

4.2) Bomba peristáltica: permite flujos continuos, su capacidad de flujo es moderado (0.002 a 43 mL/min), permite volúmenes constantes e incluye una conexión de control remoto inicio/parada.

4.3) Tarjeta de desarrollo: Se pueden desarrollar diversos proyectos con internet de las cosas, es por eso que se caracteriza por integrar un stack de comunicación Wi-Fi con una mejora en el aspecto de seguridad, el ESP32 consigue unas prestaciones de bajo consumo muy destacables permitiendo desarrollar productos portables de larga duración de batería gracias a su característica de ultra bajo consumo.

Respecto al software:

Se desarrolló una página web en la que se puede realizar la transmisión y recepción de datos vía Wi-Fi, esto con la finalidad de manejar el dispositivo de forma remota.

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de bloques del sistema, en donde se puede ver que el componente principal del hardware es la tarjeta de

desarrollo, en las entradas se encuentran el sensor de pH y el sensor volumétrico y en la salida una bomba peristáltica. Como el sistema debe funcionar de forma remota, entre el hardware y software la comunicación elegida fue vía Wi-Fi por medio de una página web.

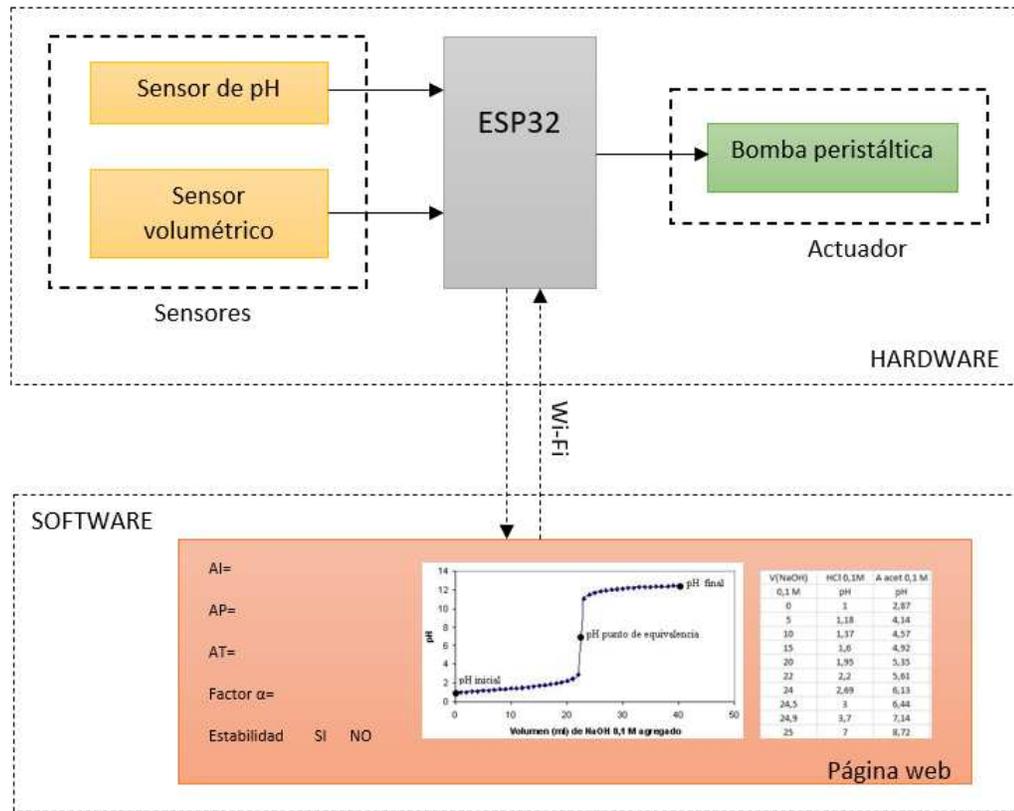


Figura 1.3 Diagrama de bloques del sistema.

1.3. Hipótesis

Mediante el uso del internet de las cosas, es posible realizar el análisis de un sistema de control anaeróbico remoto que permita determinar parámetros como: pH, Bicarbonatos, Alcalinidad y la relación AI/AP.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Diseñar e implementar un dispositivo que permita realizar mediciones de pH, bicarbonatos, relación alcalinidad parcial (AP) y alcalinidad intermedia (AI),

y calcular la relación AI/AP de manera automática, en sistemas de digestión anaerobia.

1.4.2. Objetivos específicos o secundarios

- Determinar la perspectiva y funciones del sistema, así como características de los usuarios, restricciones, requisitos de rendimiento, atributos del sistema, lenguajes de programación y protocolo de comunicación a utilizar.
- Dividir en subsistemas y asignar a cada componente de los subsistemas una parte de la especificación tanto de hardware como de software para realizar su implementación y cumplir con cada tarea establecida.
- Desarrollar el código requerido para el funcionamiento del sistema, así como repetidas pruebas funcionales (pruebas de caja negra) y simulaciones.
- Obtener un diseño detallado del sistema con base en los requerimientos dados considerando la interfaz gráfica de usuario y la funcionalidad del sistema.
- Integrar todo el sistema incluyendo el hardware, el software de la aplicación y el software del funcionamiento del sistema.
- Realizar pruebas de caja negra y caja gris para determinar que el sistema final funcione correctamente.

1.5. Metas

- Determinar los requerimientos y tareas del sistema en orden jerárquico.
- Implementar la parte hardware del sistema y corroborar su adecuado funcionamiento.
- Realizar una descripción de la implementación del sistema mediante diagramas.
- Ensamblar el prototipo final.

- Validación del sistema en general por medio de diferentes pruebas y comparar los resultados obtenidos con un error estándar del 5%.

1.6. Metodología de Desarrollo

En el presente trabajo se pretende utilizar la metodología de desarrollo de sistemas empotrados propuesta por Arnold Berger (Berger 2002) que consta de las siguientes 7 fases:

Fase 1. Especificaciones del prototipo:

En esta fase se describirá de manera completa, precisa y verificable el funcionamiento y los requerimientos del sistema, de manera que se defina qué es lo que se pretende realizar y cuál es la problemática a resolver.

Fase 2. Partición de hardware (HW) y software (SW):

Esta fase consiste en la exploración de las posibilidades con el fin de encontrar qué elementos serán los más adecuados para el hardware y software por separado. Como resultado se obtendrá un modelo de comportamiento para cada parte del sistema.

Fase 3. Iteración e Implementación:

En esta fase se realizan diversas pruebas por separado tanto del HW como del SW, se utilizan entornos de desarrollo integrado (Integrated Development Environment o IDE en inglés) para el HW y un código previamente compilado y depurado que confirme que realiza las funciones deseadas para el SW. Finalmente, se verifica la funcionalidad de todo el sistema y se estiman los resultados a obtener.

Fase 4. Diseño detallado de HW y SW

Según Berger, la finalidad de esta fase es obtener un diseño detallado del sistema con base en los requerimientos dados (pp. 25). Para esta fase se considera la interfaz de usuario, así como la funcionalidad del sistema, por lo tanto, se realizarán pruebas de caja negra (pruebas funcionales).

Fase 5. Integración del HW y SW

En esta fase se realiza la integración de todo el sistema, contemplando HW, SW e interfaz gráfica. En esta fase se puede verificar si se cumplieron los objetivos deseados.

Fase 6. Pruebas de aceptación

En esta fase se realizan todas las pruebas necesarias para verificar si los resultados son deseables (pruebas de aceptación y de regresión), por lo tanto, en este nivel es en donde se puede realizar una validación del trabajo o en el caso contrario, corregir errores necesarios para llegar al objetivo deseado.

Fase 7. Mantenimiento y Actualización

Como la fase 6 se refiere al lanzamiento o liberación del prototipo, la fase 7 ya no entra dentro de los objetivos deseados, dado que esta etapa se desarrolla durante el tiempo de uso del prototipo que requiere de un monitoreo y observación a profundidad durante su vida útil.

A continuación, se muestra un diagrama con la metodología para sistemas empotrados según Berger:

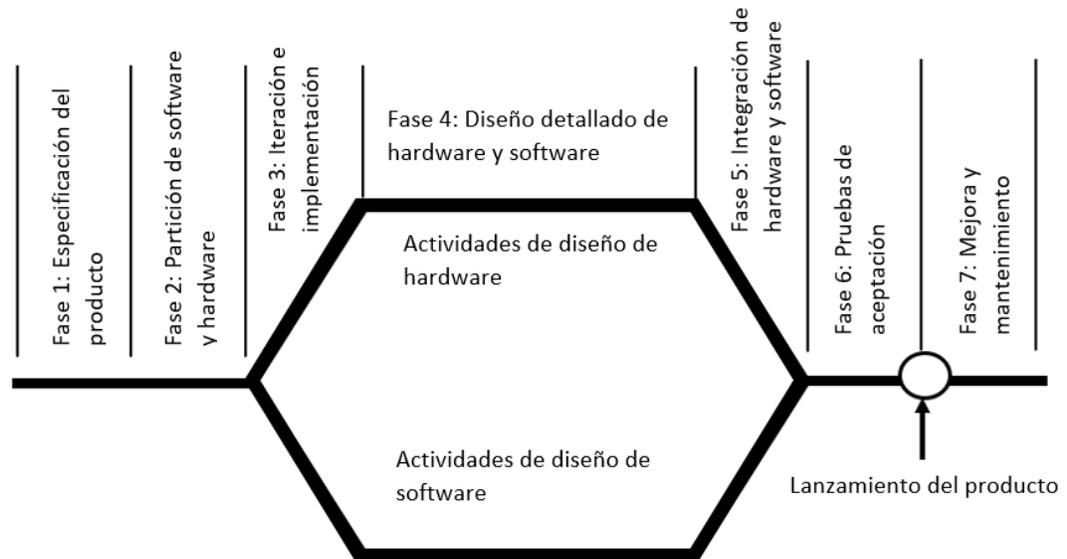


Figura 1.4 Diagrama para la metodología de los sistemas empotrados según Berger. Fuente: Adaptado de (Berger, 2002).

En el diagrama anterior (Figura 4) se observa el ciclo de vida de los sistemas empotrados. Para este proyecto se pretende abarcar de la fase 1 a la fase 6. Cabe mencionar que, si en la fase 6 no se cumple con alguno de los requisitos deseados o las tareas de asignación, se retorna a la fase en donde ese error pueda ser corregido. Esta puede ser la fase 3, 4 ó 5.

1.7. Esquema del Documento

Se propone el siguiente esquema para el documento de tesis:

Introducción

Marco Teórico

Desarrollo

Resultados

Conclusiones

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan los antecedentes y principales conceptos que sustentan el siguiente proyecto de investigación.

2.1. El agua y su proceso de saneamiento por medio de la digestión anaerobia.

El agua es el elemento más común y crucial para la existencia y desarrollo de la vida en nuestro planeta, siendo para la humanidad de suma importancia contar con su disponibilidad, debido a que es utilizado en el consumo doméstico, actividades agrícolas e industria, sin embargo, es un recurso limitado ya que el agua dulce representa tan solo el 2.5% del agua del mundo (PUNMA, 2012). Por otro lado, el aumento en la población humana requiere más alimentos, energía y servicios de agua potable, por lo que en los últimos años se ha observado una mayor demanda de este vital líquido (Oswald, 2011). Debido a las actividades humanas el agua sufre cambios fisicoquímicos y microbiológicos, siendo el grado de contaminación un problema relacionado con la posibilidad de reutilizar el agua y esto agrava el problema de la disponibilidad. Por lo anterior es de suma importancia que las aguas residuales municipales e industriales se traten antes de ser vertidas a los cuerpos superficiales y subterráneos, para prevenir problemas de contaminación ambiental. Así mismo la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó una resolución histórica que reconoce "el derecho al agua potable y al saneamiento como un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos" (A/RES/64/292).

2.1.1. Saneamiento de agua en el estado de Oaxaca.

El estado de Oaxaca cuenta con 570 municipios divididos en 30 distritos rentísticos que albergan a poco más de 11 mil comunidades (oaxaca.gob.mx). En el estado de Oaxaca es preocupante el rezago en materia de saneamiento, en el año 2004, solo se ofrecía una cobertura al 12% de los municipios, con 69 plantas de tratamiento de aguas residuales instaladas, de las cuales el 81% son procesos

de digestión anaerobia (DA) (CONAGUA, 2004). Para el año 2019 se construyeron 150 plantas tratadoras de aguas residuales, pero solo funcionaban adecuadamente 17, 21 operaban de manera parcial y 112 estaban totalmente abandonadas y convertidas en “elefantes blancos”, siendo una de las principales causas de su abandono: (i) la falta de seguimiento y mantenimiento integral, (ii) falta de capacitación y (iii) costos de operación (Pereda, 2019). Aunado a los puntos anteriores es importante contar con parámetros que permitan conocer cuándo el sistema pierde su estabilidad, con lo cual se podría tener control sobre el proceso y mantener la operabilidad de los sistemas de tratamiento de digestión anaerobia.

2.1.2. Procesos de digestión anaerobia

Debido a que la mayor parte de las plantas de tratamiento de aguas residuales instalada en el estado de Oaxaca son procesos de digestión anaerobia es importante mencionar que estos procesos son ampliamente conocidos y en la actualidad posee una gran aplicabilidad en el mundo (Zhang et al., 2015). La digestión anaerobia es una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno y es la técnica más atractiva para la producción de biogás (mezcla de gases principalmente de 60-70% de metano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico) y una suspensión acuosa o "lodo" que contiene los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica (Saghouri et al., 2018; Appels et al., 2008). El proceso de digestión anaerobia puede caracterizarse por cuatro procesos secuenciales: (i) hidrólisis, (ii) acidogénesis, (iii) acetogénesis y (iv) metanogénesis, en donde los tiempos característicos de cada una de las etapas del proceso difieren significativamente (Madsen et al., 2011; Appels et al., 2008). Debido a que la digestión anaerobia ha tenido una creciente aplicación a gran escala, principalmente en el tratamiento de residuos líquidos y producción de biogás (metano), es necesario desarrollar métodos confiables para la evaluación y el control del proceso de digestión anaerobia.

2.1.2.1. Parámetros de control de los sistemas de digestión anaerobia

Debido a que la supervisión del proceso anaeróbico es de suma importancia, se requiere el acceso a un parámetro adecuado que refleje el estado metabólico del consorcio de microorganismos presentes en los sistemas de DA. Como ya se había mencionado anteriormente la digestión anaerobia es compleja ya que consiste en una serie de reacciones microbianas catalizadas por consorcios de diferentes bacterias (Ali Shah et. al., 2014), por lo que la interdependencia de las bacterias es un factor clave del proceso de producción de biogás (Safaric et al., 2018). En condiciones en las cuales el proceso es inestable, existe una acumulación de productos intermediarios, como los ácidos grasos volátiles (AGV), alcoholes y amoníaco a diferentes ritmos dependiendo del sustrato y del tipo de perturbación (Castilla-Archilla et al., 2021; Shi et al., 2016). Las perturbaciones más comunes que causan desequilibrio en el proceso de digestión anaerobia son: (i) sobrecarga hidráulica u orgánica, (ii) presencia de toxinas inorgánicas u orgánicas, (iii) la temperatura y (iv) cambios de sustrato (Magdalena et al., 2019; Theuerl et al., 2019). Se han sugerido varios parámetros como indicadores de estrés, algunos de los más utilizados son las mediciones de la producción de biogás y su composición, el pH, la degradación de sólidos volátiles y las concentraciones de AGV (Murto et al., 2004; Franke-Whittle et al., 2014). En general, la mayoría de estos indicadores son adecuados para detectar cambios graduales. Sin embargo, el pH, la reducción de sólidos volátiles y la composición del biogás son a menudo demasiado lentos para la detección óptima de cambios repentinos (Angelidaki y Ahring, 1994). Los cambios en el pH son pequeños en los sistemas altamente amortiguados, como se ha observado en los reactores con altas cargas de amoníaco, incluso cuando el proceso está muy estresado (Angelidaki y Ahring, 1994). Algunas características importantes que se requieren de un buen indicador del proceso de digestión anaerobia son: (i) capacidad para detectar el desequilibrio en una fase temprana, (ii) capacidad para reflejar directamente el estado metabólico del sistema y (iii) que el cambio

relativo del parámetro tras una perturbación sea significativo en comparación con las fluctuaciones de fondo y las incertidumbres del análisis. Durante mucho tiempo se ha reconocido que la concentración de AGV es uno de los parámetros más importantes para el control preciso de la digestión anaerobia (Franke-Whittle et al., 2014; Shi et al., 2016; Al-Sulaimi et al., 2022).

2.1.2.2. Concentración de ácidos grasos volátiles como parámetro de control en los procesos de digestión anaerobia.

La acumulación de ácidos grasos volátiles es indicativo de un desacoplamiento cinético entre productores y consumidores de ácidos, y en los digestores anaerobios se asocia con situaciones de estrés, lo que induce un desbordamiento de protones que descomponen los bicarbonatos de la fase líquida para producir CO₂, aumentando la fracción de CO₂ en la fase gaseosa y disminuyendo drásticamente el pH del digestor (Ripley et al., 1986).

Muchos investigadores han correlacionado la estabilidad del proceso con las concentraciones de AGV individuales en el reactor (Maurus et al., 2022). Se ha reportado que concentraciones de ácido acético superiores a 13mM (milimoles), indican la inestabilidad del proceso anaerobio (Franke-Whittle et al., 2014, Hill et al. 1987). Algunos investigadores han sugerido que el ácido propiónico es un mejor indicador de la inestabilidad del proceso (Pullammanappallil et al., 2001; Kleyböcker et al., 2012; Nielsen et al., 2007). Se ha sugerido la relación entre ácido propiónico y ácido acético como un indicador del proceso de DA (Wagner et al., 2014; Hill). Wagner et al. (2014) observaron diferencias significativas a nivel metabólico (producción de biogás, composición del biogás, concentración de AGV) entre las proporciones de ácido acético y ácido propiónico ≤ 1 y ≥ 2 . En general, las proporciones ≥ 2 dieron lugar a una producción de metano y una descomposición de AGV más rápida en comparación con las proporciones ≤ 1 . Por otra parte, los ácidos grasos volátiles de cadena más larga (C4-C6), y especialmente sus isoformas, también se han sugerido como

indicadores del proceso (Fischer et al. 1983; Chen y Day 1986). Hill y Holmberg (1988) mostraron que las concentraciones de ácido isobutírico y/o isovalérico inferiores a 5 mgL⁻¹, indican poco o ningún estrés en el digestor, mientras que a concentraciones superiores a 15 mgL⁻¹ es un indicativo de un desequilibrio del proceso. Sin embargo, podemos decir que a partir de los diferentes niveles de AGV encontrados en diferentes sistemas de reactores, no es factible definir un nivel absoluto de AGV que indique el estado del proceso.

2.1.2.3. Identificación y cuantificación de AGV.

Como se mencionó anteriormente los ácidos grasos volátiles (AGV) desempeñan un papel importante en la rápida puesta en marcha y el funcionamiento estable de los reactores anaerobios. Por lo anterior se ha hecho indispensable su identificación y cuantificación, siendo la cromatografía de gases con detector de ionización de flama, la técnica analítica más utilizada (Wang et al., 2014, He et al., 2012, Dahiya et al., 2015). Una desventaja de esta técnica de cuantificación e identificación de AGV, es el uso de un instrumento analítico sofisticado, personal calificado y alto costo de inversión. Por lo que es esencial desarrollar un método sencillo y preciso para conocer la concentración de AGV en los sistemas anaerobios. Diversos investigadores han propuesto además de las concentraciones de AGV, pH, composición del biogás, concentraciones de metabolitos intermedios específicos (glicerol y compuestos aromáticos, etc.), composición de la comunidad microbiana y la actividad enzimática (Ahring et al., 1995, Hecht y Griehl, 2009, Ugwuanyi et al., 2004, Poirier et al., 2016), como indicadores de la estabilidad de los sistemas de DA, algunos indicadores acoplados, como la relación entre la alcalinidad total (AT) y la alcalinidad intermedia (AI) y la alcalinidad del bicarbonato (AB), los cuales han mostrado tener un mejor rendimiento que los indicadores individuales (Li et al., 2014).

2.1.2.4. Relación entre ácidos grasos volátiles y alcalinidad

2.1.2.4.1. Potencial de hidrógeno

El pH es una medida de la concentración de iones de hidrógeno de un sistema acuoso, clasificada en una escala de 1.0 a 14.0. Cuanto más bajo es el pH del medio, más ácida es y cuanto más alto sea el pH más básica o alcalina será. El pH afecta a muchos procesos químicos y biológicos en sistemas acuosos y los diferentes organismos tienen diferentes rangos de pH dentro de los cuales prosperan.

2.1.2.4.2. Alcalinidad de una solución

La alcalinidad puede definirse como la capacidad de alcalinización o como una medida de la capacidad de amortiguamiento o capacidad para neutralizar los ácidos presentes en un sistema acuoso y suele expresarse en equivalentes de carbonato de calcio (CaCO_3). Los compuestos alcalinos en el agua, como los bicarbonatos (HCO_3^{-1}), los carbonatos (CO_3^{-2}) y los hidróxidos (OH^{-1}), eliminan los iones H^+ y reducen la acidez de los sistemas acuosos (lo que significa un aumento del pH), y se lleva a cabo generalmente combinándose con los iones H^+ para formar nuevos compuestos. Sin esta capacidad de neutralización de los ácidos, cualquier ácido añadido a un sistema acuoso provocaría un cambio inmediato en el pH. En un sistema de DA, la capacidad de amortiguación mantiene un pH estable y neutro incluso cuando se añaden ácidos o bases a los lodos del digestor. La alimentación de materias primas ricas en energía aumenta la producción de ácidos grasos volátiles (AGV) que son los precursores del metano (REF). Los AGV son ácidos que reducen el pH, por lo que deben amortiguarse en el sistema acuoso del digestor. (HACH, s.f.)

Por lo anterior la medición de la alcalinidad en los procesos de digestión anaerobia, es un parámetro importante que determina la capacidad del sistema para neutralizar a los compuestos ácidos (Chernicharo, 2007).

2.1.2.4.3. Medición de la alcalinidad total

De acuerdo a Chernicharo (2007) la determinación de la alcalinidad dada por el bicarbonato es más eficaz que la medición del pH, debido a que la escala del pH es logarítmica y la de la alcalinidad es lineal. Así, una pequeña disminución del pH, implica el consumo de una gran cantidad de alcalinidad, reduciendo la capacidad de amortiguación del medio.

Ripley et al. (1986) propusieron un método para realizar la medición de la capacidad amortiguadora de un sistema mediante la valoración de la relación AI/AP, que son la AP debida al bicarbonato y AI debida a los ácidos volátiles, la cual se aproxima a la relación de AGV / alcalinidad. Según los autores la relación AI/AP con valores superiores a 0.30 unidades indica la aparición de alteraciones en el proceso de digestión anaerobia, por lo que esta relación es uno de los indicadores más sencillos y útiles de la estabilidad del proceso de digestión anaerobia, permitiendo predecir posibles inestabilidades en el reactor, posibilitando acciones correctivas a tiempo (Rodrigues et al., 2014).

La titulación o valoración es un método de laboratorio que se utiliza para encontrar la concentración de una solución cuando ésta reacciona con una segunda solución de normalidad conocida. Las dos soluciones deben reaccionar con una estequiometría conocida. Para determinar la relación AI/AP, se utiliza una solución de ácido clorhídrico 0.1N para valorar volúmenes determinados de los lodos del digester anaeróbico, haciendo descender sus valores de pH alcalinos o neutros hasta los valores de pH de 5.7, 4.3 y 4.0. El volumen de ácido necesario para alcanzar cada valor de pH, o combinación de valores de pH, se utiliza para determinar una alcalinidad. La alcalinidad total en los sistemas anaerobios se determina mediante la valoración de la muestra a pH 4.3, que mide la capacidad amortiguadora debida al bicarbonato y también a los ácidos volátiles (Ripley et al., 1986).

Para evitar la inclusión de los ácidos volátiles en el valor de la alcalinidad, Jenkins et al. (1983) propusieron la valoración de la muestra a pH 5.75, en donde

se determina el 80% del bicarbonato y sólo el 20% de los ácidos volátiles. Mu et al. (2018), propusieron dos puntos de titulación a pH 4.7 y 4.2 para la determinación de AGV en un reactor anaerobio de lecho móvil (UASB, por sus siglas en inglés). Reportaron que, a concentraciones bajas de AGV, existió una diferencia entre los valores determinados por titulación y los obtenidos por cromatografía de gases, sin embargo, cuando la concentración de AGV varió dramáticamente, las concentraciones de AGV obtenidas por la titulación fueron consistentes con los resultados medidos por Cromatografía de gases. Esto implica que el método de titulación es lo suficientemente preciso, cuando existen perturbaciones en el sistema de digestión anaerobia provocados por altas concentraciones de AGV.

Para la determinación de los parámetros antes mencionados se definen las siguientes ecuaciones:

$$AP = \left(\frac{V_1 * N * Peq}{V_m} \right) * 1000 \quad (1)$$

$$AI = (V_2 - V_1) * 1000 * N \quad (2)$$

$$AT = V_2 * 1000 * N \quad (3)$$

Donde:

- AP: Alcalinidad parcial
- AI: Alcalinidad intermedia
- AT: Alcalinidad total
- V1: Volumen de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N adicionado hasta alcanzar un pH 5.7
- V2: Volumen de HCl 0.1 N adicionado hasta alcanzar un pH 4.3
- N: Normalidad de la solución valorada de HCl

- P_{eq} : Peso equivalente del carbonato de calcio ($\text{CaCO}_3 = 50$)
- V_m : Volumen de la muestra

La relación AI/AP se definirá como un coeficiente (α), por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones 1 y 2 en dicha relación se obtiene:

$$\alpha = \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1 * P_{eq}} \right) * V_m \quad (4)$$

2.2. Sistemas embebidos

Alva y Alcorta (2020) mencionan que un sistema embebido (empotrado o integrado) es un sistema con componentes electrónicos asociados, diseñado para la realización de una o varias funciones dedicadas a un sistema de computación en tiempo real por medio de un microcontrolador o microprocesador. Además, los sistemas embebidos poseen un procesador central que se encarga de recibir, analizar y procesar los datos recibidos por los sensores para después enviar órdenes a los actuadores y así realizar las funciones, tareas o requerimientos específicos según el sistema a desarrollar.

Hoy en día los sistemas embebidos son muy utilizados en diversas áreas ya que pueden llegar a facilitar ciertas tareas que se hacen normalmente de forma manual. Un sistema embebido debe cumplir con algunas características principales como:

- Tener un procesador central.
- Son sistemas confiables.
- Requieren poco o nulo mantenimiento.
- Son eficientes en cuanto al consumo de energía.
- Son de propósito específico.
- Tener interfaces de usuario dedicadas.
- Desempeñan funciones simples

Los componentes principales de un sistema embebido se dividen en dos partes: hardware y software. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama con los elementos de hardware típicos en un sistema embebido. El elemento que realiza las funciones principales del sistema puede ser un microprocesador, microcontrolador o tarjeta de desarrollo basada en microcontroladores. Comúnmente estos sistemas están desarrollados con una tarjeta basada en un microcontrolador (MCU) o microchip. Una principal desventaja de los MCU es que se tiene que incluir por separado los siguientes módulos: ADC, memoria, reloj, GPIOs, Wi-Fi, Bluetooth, interfaz USB, regulador de voltaje, etc., a diferencia de una tarjeta de desarrollo en la cual los módulos antes mencionados ya se encuentran incluidos.

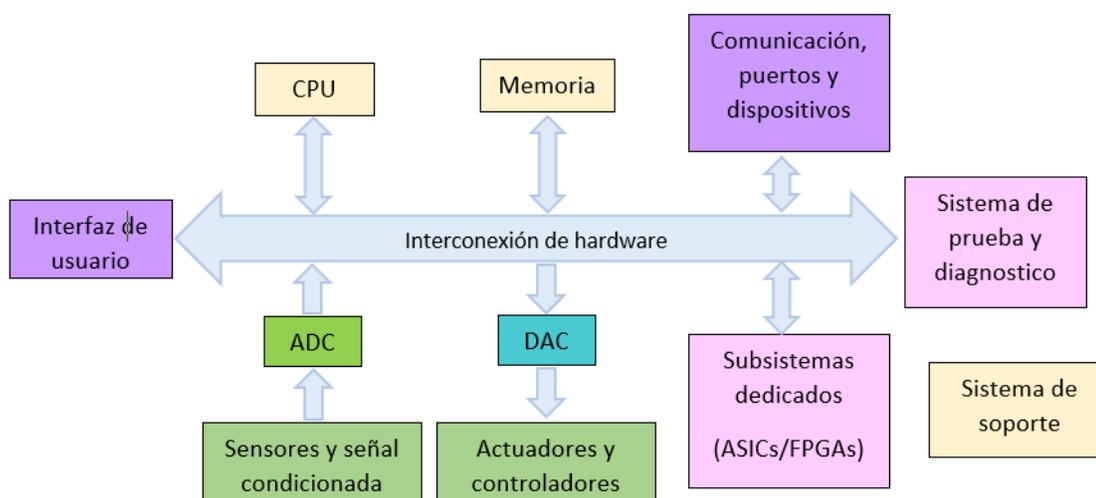


Figura 2.1 Elementos Hardware de un sistema embebido. Fuente: Adaptado de (Juárez Abad 2020).

Otros elementos de hardware son: actuadores, sensores, buses o puertos de comunicación, comunicación inalámbrica, etc.

2.2.1. Módulo de procesamiento central

“Este módulo se encargará del procesamiento central de la información tomada a través de los sensores, procesamiento que se realiza usando un

microcontrolador o placa de desarrollo adecuada para recibir el dato proveniente del sensor o sensores para después realizar tareas específicas como la activación de ciertos actuadores” (Alva y Alcorta, 2020, p.83). Como se mencionó anteriormente, este módulo puede ser un microprocesador, un microcontrolador o una tarjeta de desarrollo basada en un microcontrolador, en este caso se hará énfasis en las tarjetas de desarrollo que son las más usadas actualmente. Una placa de desarrollo se compone de diferentes módulos (véase Figura 2.2):

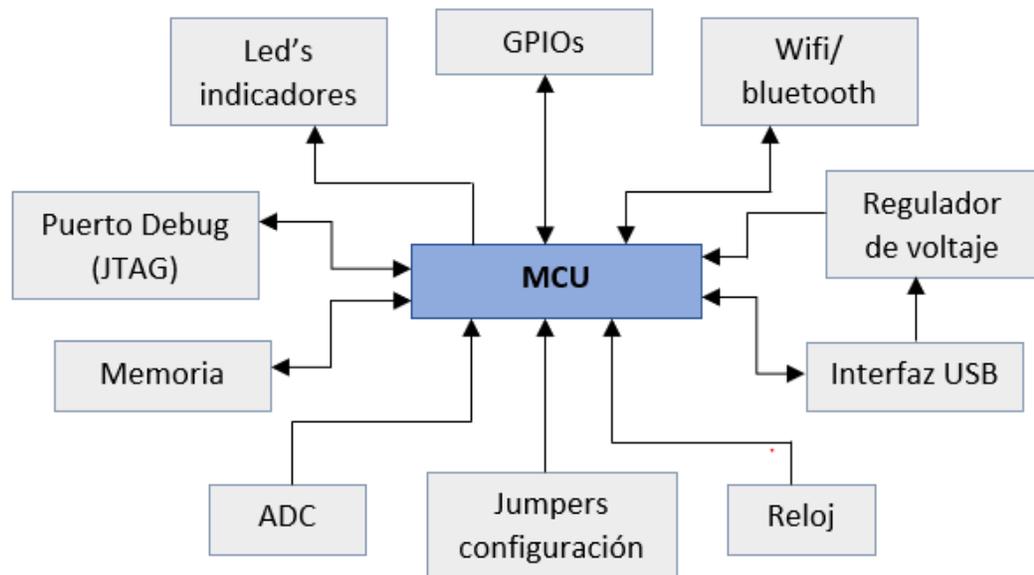


Figura 2.2 Diagrama de bloques de una placa de desarrollo basada en microcontroladores. Fuente: Adaptado de (Alva y Alcorta 2020).

- MCU: Es el microcontrolador, la parte central de todo el sistema, hacia donde van las instrucciones y de dónde vienen.
- GPIOs: Estos son los puertos generales de entrada o salida digitales.
- Led's indicadores: Estos indican cierto comportamiento de la placa como encendido, apagado, de transmisión, de recepción, etc.
- Puerto Debug: Este puerto permite la conexión directa al módulo de verificación del microcontrolador.
- Memoria: La memoria de la placa que normalmente es flash.

- ADC: Son módulos convertidores de señal analógica a digital, la resolución varía de acuerdo a la placa.
- Jumpers de configuración: Estos permiten configurar el comportamiento de la placa.
- Reloj: Este es un circuito oscilador encargado de proporcionar la señal del reloj al microcontrolador.
- Interfaz USB: Esta es una conexión que permite la comunicación por medio de USB con otros dispositivos. Generalmente es usada para programar la placa desde una computadora.
- Regulador de voltaje: Módulo que utiliza la energía del puerto USB para regularlo y alimentar la placa.
- Wi-Fi/ Bluetooth: Módulos de comunicación inalámbrica.

La mayoría de las tarjetas de desarrollos se componen por esos módulos o algunos de ellos, otras tienen más, todo depende del tipo de tarjeta a utilizar.

En la tabla 2.1 se describen algunas placas de desarrollo basadas en microcontroladores más accesibles comercialmente.

Tabla 2.1 Placas de desarrollo basadas en microcontroladores.

Nombre	Descripción	Lenguajes permitidos	Precio	Modelos de placas
Arduino	Placa de desarrollo basada en los microcontroladores AVR (Automatic Voltage Regulator). Son fabricadas por la compañía Arduino.	C C++	\$300-\$2500 original \$70-\$600 genérica	Mini Nano Uno Mega Ethernet Leonardo Esplora
Teensy	Placa de desarrollo basada en diversos microcontroladores. Fabricadas por la empresa PJRC, COMLLC. La mayoría de sus procesadores o MCU (Microcontrolador) usan arquitectura	C C++	Hasta \$6000 original Hasta \$600 genérica	Teensy 3.2 Teensy 4.0 Teensy Zero Teensy con headers. Etc.

	ARM (Advanced RISC Machine).			
STM32	Familia de microcontroladores de 32 bits fabricados por la empresa STMicroelectronics.	C C++	Hasta \$12000 original \$120-\$2000 genéricas	Núcleo F401RE ARM stm32f103 ARM Cortex Stm32f411 Etc.
ESP8266	Es un SoC (System on Chip). Es fabricado por la empresa Espressif System. Se caracteriza por incluir un módulo Wi-Fi.	Lua Micropython C C++	\$200-\$300	NE
Wemos	Placa basada en el chip ESP8266.	Lua Micropython C C++	\$70-\$250	D1 D1 mini D1 r2 D1 mini pro
NodeMCU	Placa de desarrollo basada en el chip ESP8266. Similar a la placa Wemos, pero más grande y con más pines.	Lua Micropython C C++	\$150-\$550	ESP12 ESP12EV.1 ESPEV.2 Etc.
ESP32	Es el sucesor del ESP8266, fabricado por la empresa Espressif Systems. Tiene dos núcleos de 32 bits y su módulo de comunicación inalámbrica permite comunicarse por Wi-Fi y bluetooth.	Lua Micropython C C++ Java	\$300-\$1000	Pico-D4 DOWDQ6 DOWO D2WD SOWD
NodeMCU32	Placa de desarrollo basada en el MCU ESP32. No incluye Wi-Fi y bluetooth.	Lua Micropython C C++ Java	\$300	NE
ESP32 Ethernet KIT	Placa basada en el ESP32, caracterizada por tener un módulo Ethernet.	Lua Micropython C C++	\$405	Única

		Java		
Lilygo TTGO	Placa basada en	Micropython	\$1700	Única
Internet POE	ESP32 Ethernet KIT.	C		
LAN8720A		C++		
		Java		

2.2.2. Software en un sistema embebido

El software de un sistema embebido se refiere a la funcionalidad del sistema, dado que se definen todas las funciones requeridas por medio de un conjunto de instrucciones. El Software de un sistema embebido se compone principalmente por: un sistema operativo, el firmware y una interfaz gráfica (Berger, 2002). El sistema operativo es en donde se ejecuta tanto el firmware como la interfaz gráfica, éstos son desarrollados por medio de diferentes IDEs. El firmware también conocido como el soporte lógico inalterable es el programa básico que controla los circuitos o módulos electrónicos, se compone de todas las instrucciones o tareas que debe realizar el sistema. La interfaz gráfica es una aplicación desarrollada ya sea en una página web, un celular o computadora, que permite visualizar los resultados obtenidos en el sistema, y/o se controlarán ciertos elementos de forma remota (Cadenas, 2019).

2.2.2.1. Ambientes para desarrollo de aplicaciones Web, para computadoras y celulares

En los sistemas embebidos es muy común que se utilicen interfaces gráficas para la representación de información y acciones disponibles del sistema, estas GUIs generalmente consisten en aplicaciones (apps) y se pueden presentar en diferentes medios, esto dependerá en cierta forma de las herramientas utilizadas para el desarrollo de la aplicación y del protocolo de comunicación utilizado (Cadenas, 2019). En este apartado se hablará acerca de esas herramientas de desarrollo, y los protocolos de comunicación se especificarán en el siguiente apartado.

Una aplicación para celulares se puede clasificar en tres tipos principales: Web app, App nativa y App híbrida. Las primeras son aquellas aplicaciones desarrolladas con tecnologías Web que se pueden utilizar accediendo a un servidor Web a través de Internet (o Intranet) mediante un navegador; la segunda se compone de aquellas aplicaciones que están diseñadas para un equipo o dispositivo en específico, un ejemplo son las aplicaciones que solo se pueden correr en un sistema operativo y no en otros; finalmente, las aplicaciones híbridas son una mezcla de las dos anteriores. En ellas se aprovecha la versatilidad del desarrollo de una aplicación web con HTML5, CSS y JavaScript (Cadena, 2019).

Con respecto a las aplicaciones web, es importante destacar que éstas se basan en una arquitectura cliente/servidor, por un lado, está el cliente (el navegador, explorador o visualizador) quien realiza peticiones y por otro lado el servidor (el servidor web) que recibe las peticiones, procesa la información y da una respuesta (Cadena, 2019). Existen diversas variantes de la arquitectura básica según cómo se implementen las diferentes funcionalidades de la parte servidor y según lo requerido en el sistema.

De las herramientas de desarrollo más conocidas para una app en el celular (también llamadas *frameworks*) se encuentran las siguientes (Cadena, 2019):

- 1) App Inventor: Es un entorno de desarrollo integrado de código abierto para la elaboración de aplicaciones designadas al sistema operativo Android, una de sus ventajas es que está desarrollado en la nube, por lo que no requiere descargarse. Sus principales características son las siguientes:
 - Basado en Blockly de JavaScript (lenguaje visual), utiliza Kawa (un *framework* de java que implementa el lenguaje de programación Scheme) como lenguaje de programación y se

distribuye como parte del sistema operativo GNU de la Free Software Foundation.

- Permite crear una aplicación en menos tiempo que otros dada la facilidad de uso, además se pueden programar aplicaciones más complejas en menos tiempo que con los lenguajes tradicionales basados en texto.
- La interfaz gráfica permite al usuario crear aplicaciones con muchas funcionalidades.

2) Android Studio: Entorno de desarrollo integrado oficial de Android, está basado en el software IntelliJ IDEA de JetBrains y ha sido publicado de forma gratuita a través de la Licencia Apache 2.0. Está disponible para las plataformas GNU/Linux, macOS, Microsoft Windows y ChromeOS. Sus principales características son:

- Soporte para construcción basada en Gradle (sistema de automatización de construcción de código).
- Refactorización específica de Android y arreglos rápidos.
- Herramientas Lint para detectar problemas de rendimiento, usabilidad, compatibilidad de versiones y otros problemas.
- Plantillas para crear diseños comunes de Android y otros componentes.
- Un editor de diseño enriquecido que permite a los usuarios arrastrar y soltar componentes de la interfaz de usuario.
- Soporte para programar aplicaciones para Android Wear.
- Soporte integrado para Google Cloud Platform, que permite la integración con Firebase Cloud Messaging y Google App Engine.
- Un dispositivo virtual de Android que se utiliza para ejecutar y probar aplicaciones.
- Renderizado en tiempo real.

3) NativeScript: *Framework* de código abierto para la creación de aplicaciones móviles para Android y iOS. Las aplicaciones NativeScript se construyen utilizando lenguajes de programación independientes del dispositivo y sistema operativo como JavaScript o TypeScript. Dentro de sus principales características se encuentran las siguientes:

- NativeScript utiliza la reflexión para obtener información y metadatos sobre las API de la plataforma nativa.
- Existe una integración con los *framework* Angular y Vue.

Respecto a las herramientas de desarrollo para aplicaciones web más populares, se tienen las siguientes (Cadena, 2019):

- 1) Symfony: Es un *framework* para desarrollar aplicaciones web que separa la lógica de negocio, la lógica de servidor y la presentación de la aplicación web. Proporciona varias herramientas y clases encaminadas a reducir el tiempo de desarrollo de una aplicación web compleja.
- 2) CakePHP: Es un *framework* que facilita el desarrollo de aplicaciones web, utilizando el patrón de diseño MVC (Modelo Vista Controlador). Es de código abierto y se distribuye bajo licencia MIT.
- 3) Node-RED: Es una herramienta de desarrollo basada en flujo para programación visual desarrollada originalmente por IBM para conectar dispositivos de hardware, API y servicios en línea como parte de la Internet de las cosas.
- 4) Zend *Framework* (ZF): Es un *framework* de código abierto para desarrollar aplicaciones web y con servicios web PHP. Zend *Framework* es una implementación que usa código completamente orientado a objetos. En la estructura de los componentes de ZF cada componente está construido con una baja dependencia de otros componentes. Esta arquitectura débilmente acoplada permite a los desarrolladores utilizar los componentes por separado.

Respecto a las herramientas de desarrollo más populares para apps nativas en un sistema operativo de computadora, destacan los siguientes (Cadena, 2019):

1) NetBeans: Permite crear todo tipo de aplicaciones, además, ofrece compatibilidad para trabajar con diferentes lenguajes de programación como JavaScript, C, C# o PHP. NetBeans incluye además un potente *debugger* (depurador o programa para detectar e identificar errores) integrado.

2) Eclipse: Es un IDE muy popular de código abierto y ampliamente extendido. Fue desarrollado originalmente por IBM, aunque actualmente cuenta con una gran comunidad que le da soporte con una biblioteca de plugins. Es multiplataforma (Windows, Linux y Mac) aunque generalmente se usa para la creación de aplicaciones de escritorio, también se puede usar para el desarrollo de páginas web o aplicaciones móviles.

3) Microsoft Visual Studio: Es un entorno de desarrollo integrado gratuito, en la actualidad puede ser instalado tanto en Windows, macOS y GNU/Linux soportando numerosos lenguajes de programación de manera nativa, tales como C++, C#, Visual Basic, y mediante extensiones se puede desarrollar en otros lenguajes como por ejemplo JAVA.

2.2.2.2. IDE de programación para tarjetas basadas en MCU

Un entorno de desarrollo integrado (*Integrated Development Environment, IDE*) es una aplicación que se utiliza en una computadora para un fin en específico. Un IDE permite tener los recursos necesarios para programar placas de desarrollo basadas en microcontroladores (Alva & Alcorta, 2020). Dependiendo de la tarjeta de desarrollo y del lenguaje a utilizar, existen diversos IDEs para la programación de estas tarjetas como Thonny, Node-RED, Arduino, ESP-IDF, etc. También están los IDEs multiplataforma que permiten programar diversos tipos de tarjeta por medio de las extensiones, ejemplos de ellos son: Visual Studio Code y Eclipse. La elección de un IDE se debe basar en los

requerimientos del sistema, porque todos ellos tienen diversas características, ventajas y desventajas, como el tipo de extensiones, bibliotecas o funciones permitidas, entre otras cosas (Alva & Alcorta, 2020).

2.2.2.3. Lenguajes de programación

Las tarjetas de desarrollo basadas en microcontroladores generalmente soportan más de un lenguaje de programación. Los lenguajes más utilizados son los siguientes (REF):

- C/C++: Es un lenguaje común para programar sistemas embebidos que contiene un conjunto de librerías y comandos de alto nivel que permiten programar el microcontrolador. Muchos microcontroladores aceptan código C/C++, pero uno de los entornos que popularizaron este lenguaje fue la empresa Arduino utilizando C++ (Alva & Alcorta, 2020).
- Micropython: Es una implementación sencilla y eficiente del lenguaje de programación Python 3 que incluye un pequeño subconjunto de la biblioteca estándar de Python y está optimizada para ejecutarse en microcontroladores y en entornos restringidos.

Los lenguajes utilizados para la creación de aplicaciones, son una conjunción de JavaScript, HTML y CSS para páginas web; en cuanto a las aplicaciones en computadoras de escritorio o para celulares se utilizan generalmente Java, Python o lenguajes basados en ellos (Alva & Alcorta, 2020).

2.2.3. Protocolos y Arquitectura de comunicación

Según Javvin (2005), se puede definir un protocolo como un conjunto formal de reglas, convenciones y estructura de datos que gobierna el modo en que los ordenadores y otros dispositivos de red intercambian información a través de una red. En otras palabras, un protocolo es un procedimiento y formato estándar que dos dispositivos de comunicación de datos deben entender, aceptar y utilizar para poder hablar entre sí (pp. 24-25). Generalmente, los protocolos se

desarrollan bajo un diseño de estratificación, lo cual quiere decir que se subdividen en diversas capas en donde cada una cumple diferentes tareas.

Hay dos arquitecturas que han sido determinantes y básicas en el desarrollo de los estándares de comunicación: el conjunto de protocolos TCP/IP y el modelo de referencia OSI. TCP/IP es la arquitectura más adoptada para la interconexión de sistemas, mientras que OSI se ha convertido en el modelo estándar para clasificar las funciones de comunicación (Stallings, 2001).

2.2.3.1. Modelo OSI

El modelo de Interconexión de Sistemas Abiertos (OSI) es un modelo arquitectónico desarrollado por la Organización Internacional de Normalización (ISO). Este modelo solo es un estándar o de referencia para una comunicación en red entre diferentes equipos y distintas aplicaciones (Javvin, 2005).

El modelo OSI está definido en un proceso de 7 capas, donde cada capa es razonablemente autónoma, de modo que las tareas asignadas a cada una pueden implementarse de forma independiente (Javvin, 2005).

Durante el proceso de seguimiento de cada capa, la capa superior puede utilizar los servicios de la capa inmediata anterior y la comunicación entre dos sistemas solo se puede realizar entre capas que están en el mismo nivel. En la figura 2.3 se observa un esquema de la arquitectura del modelo OSI, las capas se dividen en dos tipos: 1) Capa de medio compuesta por la física, enlace de datos y de red; 2) Capa de Host compuesta por la capa de transporte, de sesión, de presentación y aplicación. Para el intercambio de datos entre cada capa se utilizan las unidades de datos de protocolos (PDU), cada capa tiene su propia unidad según su jerarquía.

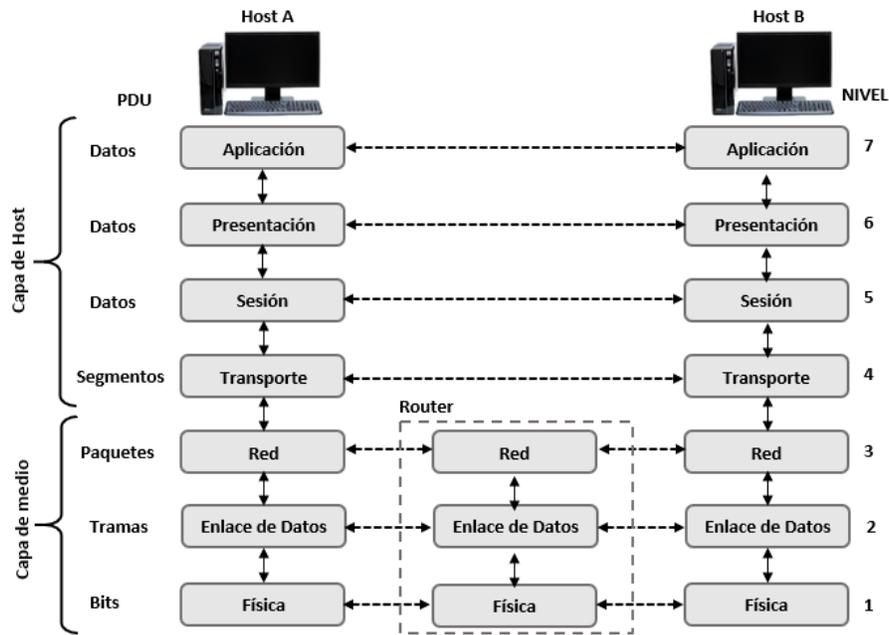


Figura 2.3 Arquitectura del modelo de referencia OSI. Fuente: Adaptado de (García 2013)

2.2.3.2. Arquitectura TCP/IP

La suite de protocolos de Internet TCP/IP se compone del protocolo TCP de la capa de transporte que proporciona mecanismos de control de flujo y errores entre los extremos de la comunicación, el protocolo IP de la capa de red que proporciona mecanismos de interconexión entre redes de área local (Stallings, 2001). A diferencia de la arquitectura OSI, TCP/IP se compone solo de 4 capas, pero a grandes rasgos engloban las mismas capas que el modelo OSI como se observa en la figura 2.4.

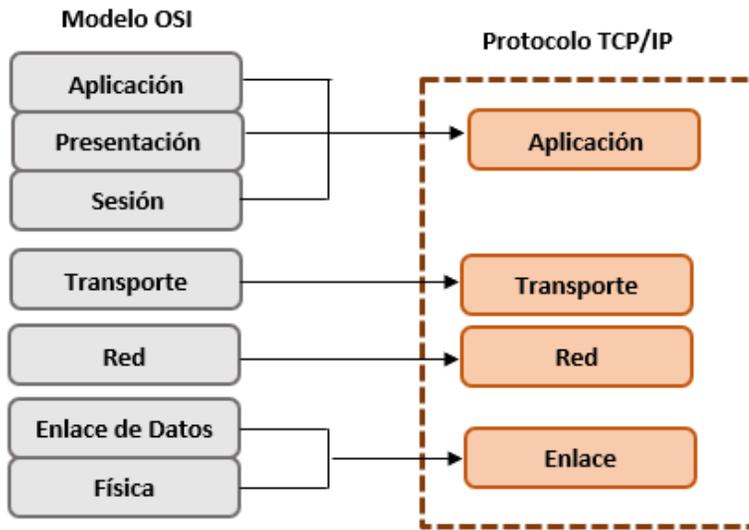


Figura 2.4 Equivalencia entre las capas del modelo OSI y la arquitectura TCP/IP. Fuente: Adaptado de (García 2013).

En la Figura 2.5 se observa un esquema más detallado y general del modelo OSI en comparación con la suite de protocolos TCP/IP.

		Modelo OSI				Modelo TCP/IP			
		Capas		Protocolos comunes		Capas			
Capa de Host	Datos	7	Aplicación: Proporciona la interfaz de comunicación entre las aplicaciones y los distintos servicios de red	HTTP	SMTP	DHCP	DNS	4	Aplicación
	Datos	6	Presentación: Representación y encriptación de datos	ASCII	JPEG	MP3	SSL		
	Datos	5	Sesión: Consiste en establecer, gestionar, mantener y terminar las conexiones entre los equipos involucrados en la comunicación	RPC	NetBIOS	SMB			
Capa de medio	Segmentos o datagramas	4	Transporte: Conexión y confiabilidad de extremo a extremo	TCP		UDP		3	Transporte
	Paquetes	3	Red: Direcciónamiento, Encapsulamiento, Enrutamiento, Desencapsulamiento. (Determinación de ruta e IP)	IPv4	IPv6	ARP	ICMP	2	Internet
	Tramas	2	Enlace de datos: LLC (Logical Link Control) y MAC (Media Access Control) LLC define la forma de transferencia de los datos mientras que MAC se encarga del direccionamiento	VLAN	Ethernet		PPP	1	Enlace
	Bits	1	Física: Medios, señal y transmisión binaria	RJ45	802.11	RS 232	USB		

Figura 2.5 Descripción general del modelo OSI en comparación con la suite de protocolos TCP/IP. Fuente: Adaptado de (Otero et al. 2021).

2.3. Sensor volumétrico

2.3.1. Sensores volumétricos en el mercado, ventajas y desventajas

El uso de un sensor volumétrico facilita el desarrollo de una titulación química. Algunas de las principales ventajas en comparación con la titulación volumétrica (con el uso de una bureta) son las siguientes:

- Mayor precisión, repetibilidad y exactitud
- Elimina el error debido al factor humano y al material volumétrico
- Ahorro de tiempo de análisis
- Funcionamiento sencillo
- Rápido

Dentro de las desventajas que presentan son: (i) precio elevado, (ii) las marcas comerciales utilizan complementos específicos del equipo y (iii) emplean una interfaz propia por lo que no son programables o no se pueden controlar con el uso de cualquier otra tarjeta o microcontrolador.

A continuación, en la tabla 2.2 se muestra una comparación de los sensores volumétricos disponibles en el mercado y en la tabla 2.3 las características principales, así como observaciones de cada uno.

Tabla 2.2 Sensores volumétricos más populares en el mercado.

Modelo	Fabricante	Precio (moneda MXN)	Descripción
a) ¹ 226PIR Drop counter and clamp	microLAB	\$5000	Material: Delrin resistente a productos químicos. Incluye: Varilla de montaje de aluminio 3/8 de pulgada, bureta y sensor. Dimensiones: 20 cm de largo incluyendo barra de 13 cm, 2.5cm de grosor.
b) ² CMA 0662DROP	Centre for Microcomputers applications	NE	Material: plástico resistente.

				Incluye: Dosificador de gotas (jeringa con control de flujo manual) y sensor. Dimensiones: 15x2.5cm y 2 cm de grosor.
c)	³ VDC-BTD Vernier		\$5900	Material: Plástico Incluye: Jeringa para control de flujo y sensor, abrazadera ajustable de aluminio adaptable a diferentes soportes. Dimensiones: No específica.
d)	⁴ Drop counter NUL223 NeuLog		\$9000	Material: Plástico resistente Incluye: El sensor registrador tiene una sonda unida de plástico para gotas de conteo, y una puerta de contador gota con tres orificios roscados y una varilla roscada utilidad para unir a equipo de laboratorio. Dimensiones: sensor registrador de 20x20 cm y 4 cm de grosor. Contador de gotas de 15x10cm y 1.5cm de grosor.
e)	⁵ PS-3214 PASCO		\$12000	Material: Plástico ABS en la carcasa y ventana óptica de acrílico. Dimensiones: Carcasa de 18x6 cm y 2.5 cm de grosor.

Notas: Fuente ¹(microLAB, s.f.), ²(sma, s.f.), ³(Vernier, s.f.), ⁴(Neulog, s.f.), ⁵(PASCO, s.f.).

Tabla 2.3 Características principales de los sensores volumétricos mencionados en la tabla 2.2

Modelo	Principio de funcionamiento	Alimentación	Tasa de caída	Observación
--------	-----------------------------	--------------	---------------	-------------

a	Uso de sensor óptico, funciona con el reflejo de la superficie frontal de la luz infrarroja de la gota.	5V CD	8 gotas por segundo	Diseñado para usarse con el dispensador de gotas de volumen constante microlab modelo 154 o 226. A pesar de que el proveedor menciona que se tiene volumen constante, al ser un dispensador con una llave de paso puede crear vacíos, lo que lleva a obtener gotas de volumen variable.
b	Uso de sensor óptico con un modelo de barrera. Detección a través de un control deslizante.	5V CD	1 gota por segundo	El contador es solo un complemento para el fotopunto 0662iCM. El software requerido para su uso se especifica en el manual y es el Software Coach. El producto no es apropiado para uso industrial, medico, investigación o aplicaciones comerciales. El dispensador tiene una llave de paso puede crear vacíos, lo que lleva a obtener gotas de volumen variable.
c	Uso de un sensor óptico con un modelo de barrera. Rayo infrarrojo centrado en 890nm.	5V CD	6 gotas por segundo	Únicamente es para fines educativos, dependiendo del tiempo de uso puede llegar a tener ciertos márgenes de error variables. El dispensador es por gravedad y por lo tanto el volumen de cada gota no es constante.
d	Uso de sensor óptico con un modelo de barrera.	NE (No especificado)	NE	NE

e	Uso de sensor óptico con filtro IR.	Batería tipo LiPo	40 gotas por segundo con caídas pequeñas de 0.5mm aprox.	Para su funcionamiento requiere Software SPARKVUR PASCO Capstone. El dispensador es por gravedad y por lo tanto el volumen de cada gota no es constante.
---	-------------------------------------	-------------------	--	--

2.3.2. Sensores fotoeléctricos

En el mercado existen diversos equipos de valoración química en los que se utilizan los contadores de gotas automáticos, la mayoría de ellos basan su funcionamiento en la emisión de un haz de luz que es interrumpido o reflejado por la gota, por lo tanto, uno de los componentes principales de estos contadores es el sensor fotoeléctrico.

Los sensores fotoeléctricos o también llamados ópticos son dispositivos considerados como sensores de movimiento activos. Funcionan midiendo la intensidad de la luz del haz emitido por el transmisor, que incide en el elemento fotosensible del receptor (Keyence, s.f.).

Existen tres tipos de sensores fotoeléctricos:

- a) Modelo reflectivo (Difuso): El sensor de modo difuso contiene el emisor y receptor en una sola carcasa. Por ende, el sensor de modo difuso no detecta la interrupción del haz de luz, sino la reflexión del objeto. Un objeto se detecta si refleja suficiente cantidad de luz de retorno al receptor. La distancia de conmutación del sensor de modo difuso depende de la reflectividad del objeto. (Canto, 2019).

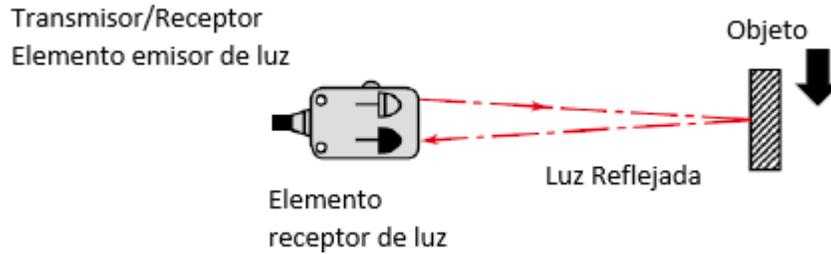


Figura 2.6 Modelo reflectivo. Fuente: (Estrada Roque 2019).

- b) Modelo de barrera: En los detectores de barrera, el objeto se interpone entre el emisor del haz luminoso y el receptor. Si la luz no llega al receptor se produce la acción conmutación. El emisor suele ser una lámpara ayudada por un difusor luminoso, de tal forma que el haz de luz se direcciona. (Canto, 2019).

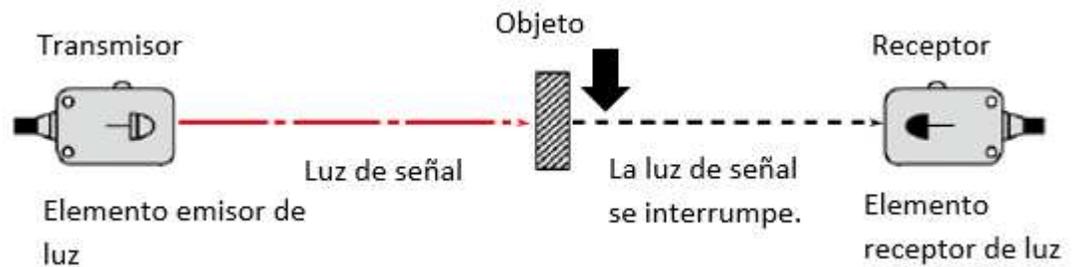


Figura 2.7 Modelo de barrera. Fuente: (Estrada 2019).

- c) Modelo retro-reflectivo (Réflex): Las fotocélulas en modo reflectivo integran el emisor y receptor en la misma carcasa. El haz de luz del emisor es dirigido al reflector, el cual retornará de nuevo al receptor. El objeto es detectado cuando se interrumpe el haz de luz. El alcance reducido y la susceptibilidad a interferencia causada por objetos brillantes son algunas de las desventajas de los sensores sin filtro de la polarización. (Canto, 2019).

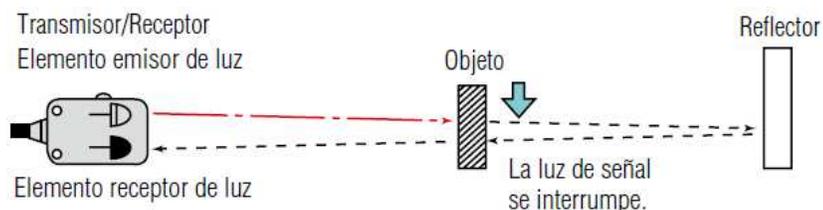


Figura 2.8 Modelo retro-reflectivo. Fuente: (Estrada 2019).

2.3.3. Sensores fotoeléctricos típicos usados en los contadores de gotas

Como se observó en las tablas 2.2 y 2.3, cada uno de los contadores de gotas, el arreglo del sensor y emisor tiene un principio de funcionamiento distinto, lo que tienen en común es el uso de sensores ópticos. Se conocen diferentes tipos de estos sensores, los cuales varían de acuerdo a sus características físicas y electrónicas. En la tabla 2.4 se enlistan opciones de sensores ópticos que podrían ser utilizados en un contador de gotas.

Tabla 2.4 Opciones de sensores ópticos para la detección de gotas.

Sensor	Tipos Requeridos	Disponibilidad en México y fabricante	Rango de precios (moneda MXN)	Definición
Fotodiodo (Fotoresistencia lineal)	a) Silicio b) Germanio c) InGaAs	Mercado Libre: Mouser Electronic. Amazon: Vishay semicon.	\$25-\$55	Semiconductor construido con una unión PN, sensible a la incidencia de la luz visible o infrarroja. Para que su funcionamiento sea correcto se polariza inversamente, con lo que se producirá una cierta circulación de corriente cuando sea excitado por la luz.
Fototransistor	a) Metálico b) Plástico c) Cerámico	Mercado Libre: Mouser Electronic. Siemens Amazon: Vishay semicon. DigiKey	\$10-\$25	Están compuestos por el mismo material semiconductor que los transistores, tienen dos junturas y las mismas tres conexiones externas: colector, base y emisor. Siendo un elemento sensible a la luz, la primera diferencia

				<p>evidente es en su cápsula, que posee una ventana o es totalmente transparente, para dejar que la luz ingrese hasta las junturas de la pastilla semiconductor y produzca el efecto fotoeléctrico.</p>
Interrupor óptico	a) Electro- óptico	Amazon: Vishay semicon. DigiKey	\$35-\$50	<p>Los interruptores ópticos ranurados (también denominados opto interruptores) son dispositivos que proporcionan indicaciones de estado (encendido o apagado) cuando se interrumpen los haces de luz en varios tipos de instrumentos, sistemas y equipos. Los interruptores contienen fototransistores, que están iluminados por luz infrarroja procedente de los LED. La iluminación provoca la conducción de los fototransistores. Si los objetos se colocan en las ranuras entre los transistores y los LED, la interrupción de los haces de luz provoca que los transistores se apaguen.</p>
Convertidor de luz	a) Luz a frecuencia b) Luz a Voltaje	Mercado Libre: Mouser Electronic. Texas Instrument.	\$60-\$150	<p>Estos dispositivos convierten la luz incidente en señales eléctricas, ya sea frecuencia o voltaje. Mostrando a la salida una onda cuadrada.</p>
Fibra óptica	a) Reflectivo de punto pequeño b) Retro- reflectivo c) Reflexión definida	Mercado Libre: Mouser Electronic.	\$1200- \$5000	<p>El interruptor de fibra óptica se puede utilizar para completar o romper un camino óptico. Un interruptor electro-óptico se basa en el cambio del índice de refracción de una guía de onda mediante el uso de un campo eléctrico. Este dispositivo está basado en semiconductores y, por lo tanto, posee una alta velocidad y una baja</p>

pérdida de potencia óptica similar a la de los dispositivos termo ópticos. Los interruptores ópticos se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones, grandes y pequeñas. El uso de un interruptor de fibra óptica permite que los datos se dirijan a dónde y cuándo se necesiten.

Fotoeléctrico general	a) Barrera b) Reflectivo c) Retro-reflectivo	Mercado Libre: Mouser Electronic. Stereon Amazon: Vishay semicon.	\$110- \$1100	Los sensores fotoeléctricos emiten luz desde un transmisor. La detección se basa en la cantidad de luz que llega al receptor. Dado que el sensor detecta los objetos, ya sea en base a su reflectividad o a la cantidad de luz interrumpida, casi todos los tipos de materiales son detectables. Esto incluye vidrio, metal, plástico, madera y líquidos.
Fotorresistencia no lineal	NE	Mercado Libre: Mouser Electronic. Nework Amazon: Vishay semicon. Stereon	\$15-\$110	Una fotorresistencia es un componente electrónico cuya resistencia disminuye con el aumento de intensidad de luz incidente. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico. Un fotorresistor está hecho de un semiconductor de alta resistencia como el sulfuro de cadmio, CdS.

En la Figura 2.9 se pueden observar algunos ejemplos de los distintos sensores mencionados en la tabla anterior.

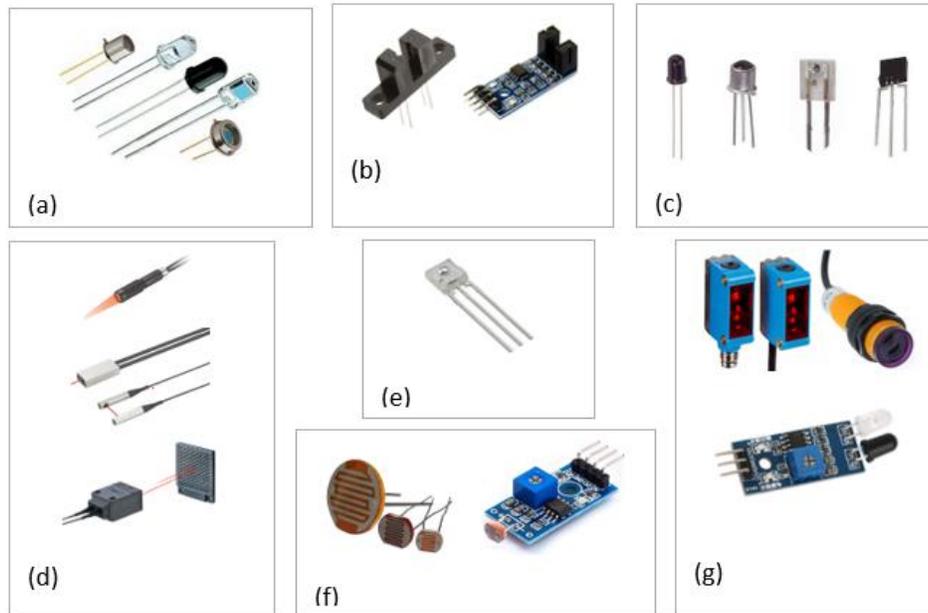


Figura 2.9 Tipos de sensores ópticos para la detección de gotas. a) Fotodiodo. b) Interruptor óptico. c) Fototransistor. d) Fibra óptica. e) Convertidor de luz a voltaje. f) Fotorresistencia. g) Fotoeléctrico general.

2.4. Bomba peristáltica

Las bombas peristálticas también se conocen como bombas de tubo o bombas de rodillos. Estas bombas pueden transferir, dosificar o medir una variedad de fluidos, además, ofrecen una solución flexible para el procesamiento químico, aplicaciones de aguas residuales, alimentos, bebidas y mucho más. En el núcleo de la bomba hay una manguera o tubo flexible que contiene el fluido, eliminando la posibilidad de contaminación del producto.

2.4.1. Principio de funcionamiento

Las bombas peristálticas constan de un conjunto de rodillos, tubos y abrazaderas dentro de una carcasa como se observa en la figura 2.10. Los rodillos están conectados al eje del motor y, en consecuencia, giran. Los rodillos aprietan el tubo e impulsan el medio dentro del tubo hacia adelante.

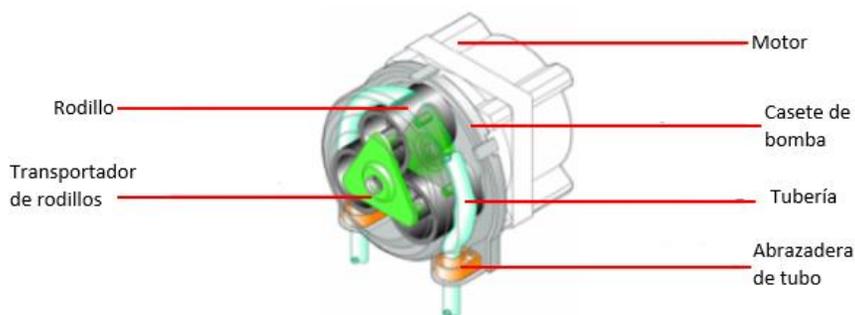


Figura 2.10 Partes de una bomba peristáltica. Fuente: (De las Heras 2011).

La bomba se basa en el principio de funcionamiento de desplazamiento positivo, es decir, tiene una parte de succión y otra de expulsión. El fluido entra en la bomba por un tubo flexible presionado por rodillos. A medida que el rodillo rueda sobre el tubo, la expansión crea un vacío que permite la entrada de más fluido. Durante la operación, al menos un rodillo cierra el tubo, lo que elimina la necesidad de utilizar válvulas. Los rodillos se accionan directamente con un motor o a través de una caja de engranajes (Ingersoll Rand [IR], s.f.).

El mecanismo más común de este tipo de bombas cuenta con dos o tres rodillos. En la figura 2.11 se muestra un ejemplo de funcionamiento para una bomba peristáltica de uno y dos rodillos.

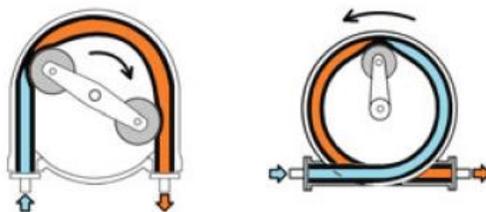


Figura 2.11 Bomba peristáltica de dos rodillos y de un rodillo. Fuente: (De las Heras 2011).

En la figura se observa que la primera bomba contiene un brazo con dos rodillos que presiona la manguera de izquierda a derecha y empuja el fluido de la aspiración a la impulsión sin que éste pueda escapar. La dirección del flujo del líquido es determinada por el sentido de rotación del motor, así mismo los rodillos

están unidos con el eje del motor, de manera que al girar el mismo, éstos presionan la manguera en forma progresiva y hacen avanzar el contenido dentro de la misma (De las Heras, 2011).

2.4.2. Capacidad de flujo

El volumen de contenido desplazado por la bomba en cada vuelta dependerá del diámetro interior del conducto utilizado y de la compresión del mismo por los rodillos. A medida que se desgasta la manguera y pierda su flexibilidad, se deberá recalcular el volumen desplazado por la bomba. El tiempo en el que ocurra ese desgaste dependerá del material utilizado para el conducto y el espesor de las paredes del mismo.

El caudal del líquido transportado por la bomba depende del diámetro interno de la manguera y de la velocidad de la bomba.

Normalmente, los tubos o mangueras peristálticos son de silicona, termoplástico vulcanizado (TPV), PVC o fluoroelastómeros. La silicona se utiliza para bombear medios no agresivos. En comparación con otros materiales, la silicona es el más blando. El TPV combina la facilidad de procesamiento del polipropileno con las propiedades elastoméricas del EPDM. A la hora de elegir el tubo adecuado, es importante elegir bien las dimensiones (IR, s.f.).

Cuando la vida útil máxima del tubo es clave, un mayor diámetro interior y una baja velocidad del motor son la opción más ventajosa. Para mayores caudales, se debe elegir un diámetro interior grande y una velocidad de motor alta. Cuando la aplicación requiere gran precisión, el tubo debe tener el mínimo diámetro interior y la velocidad del motor debe ser alta.

2.4.3. Tipos de bomba peristáltica

Según el sistema de compresión de la manguera y por lo tanto la capacidad del flujo que puede pasar por dicha manguera, existen dos tipos de bombas peristálticas: a) bombas de baja presión y b) bombas de alta presión. Las

primeras son bombas de rodillo, tubo o tubería con una presión menor a 8 bar y las otras son bombas de zapatas con una presión de hasta 15 bar.

2.4.4. Tipos de motores que utiliza la bomba peristáltica

Por lo general, las bombas peristálticas utilizan motores de corriente continua (CC), corriente continua sin escobillas (BLDC), corriente alterna (CA) o velocidad gradual. Si la bomba de tubo no dispone de caja de engranajes, es posible cambiar la velocidad del motor para regular el caudal (IR, s.f.).

La velocidad del motor de una bomba peristáltica varía generalmente entre 0 y 400 revoluciones por minuto. Los motores CC y BLDC por lo regular utilizan una caja de engranajes para regular la velocidad en función de las necesidades del caudal. Los motores de velocidad gradual se pueden regular con un controlador externo.

2.4.5. Control automático

Debido al sencillo diseño que compone una bomba peristáltica, puede controlarse de distintas formas según se requiera, el control más fácil es el de arranque/parada, que consiste en el encendido y apagado de la bomba por medio de un MCU. Si se necesita un mayor control, la bomba peristáltica puede controlarse mediante un control lógico programable (*Programmable Logic Controller* o PLC en inglés). La bomba peristáltica es una bomba eléctrica, por tanto, para un nivel de control aún mayor, puede conectarse a un control de accionamiento de frecuencia variable (*Variable Frequency Drive* o VFD en inglés) para manipular las velocidades.

2.5. Electrodo de pH

Los electrodos de pH se usan en una gran variedad de aplicaciones incluyendo el tratamiento de aguas, procesos químicos, instrumentación médica y sistemas de evaluación ambiental (Seitz, 2008).

Para el desarrollo del sistema se utilizó un electrodo de pH de la Marca DFRobot cuyo modelo es SEN0161. DFRobot trabaja con tres modelos de electrodos, el que se empleó en este trabajo es el que se muestra en la figura 2.12. Este sensor viene incluido con un circuito acondicionador de señal (interfaz pH2.0).



Figura 2.12 Electrodo de pH marca DFRobot modelo SEN0161. Fuente: (DFRobot s.f.).

2.5.1. Principio de funcionamiento

El electrodo de vidrio constituye la pieza fundamental en la medición electrométrica del pH. Junto con el electrodo de calomel, se encuentran ampliamente difundidos y a la fecha no existe otro sistema para la medición electrométrica que tenga la misma versatilidad y precisión (Escobar et al., 2012).

El principio bajo el cual trabaja el electrodo de vidrio fue descubierto de forma accidental por McInnes y Dole, cuando observaron que el vidrio que empleaban en sus investigaciones mostraba cierta sensibilidad a las variaciones de pH. Una vez hecho su descubrimiento, procedieron a investigar una composición más adecuada de vidrio, que es la base de los electrodos empleados actualmente (Escobar et al., 2012).

El principio básico de la medida electrométrica del pH se basa en el registro potenciométrico de la actividad de los iones de hidrógeno por el uso de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, o un electrodo combinado. El

potencial producido por el sistema electroquímico varía linealmente con el pH y puede verificarse por la obtención de una gráfica de pH vs Potencial para diferentes soluciones de pH conocido. El pH de la muestra se determina por interpolación.

2.5.2. Pendiente de Nernst

En el electrodo de medición (electrodo de vidrio) se genera un potencial (en milivolts) que es proporcional a la concentración de iones de hidrógeno (pH). El electrodo de referencia proporciona la referencia de potencial del sistema. El pH se traduce en una diferencia de potencial o tensión eléctrica entre el electrodo de medición y el electrodo de referencia que puede ser interpretada por circuitos electrónicos para poder mostrar su valor.

La diferencia de potencial generada está dada por la ecuación de Nernst, (ecuación 5):

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_C}{\sqrt{[H_2]_C}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_M}{\sqrt{[H_2]_M}} \quad (5)$$

donde:

R: Constante de los gases ideales.

T: Temperatura.

F: Constante de Faraday

$[H^+]_C$: Concentración del ion hidrón (hidrógeno positivo) en la celda de concentración.

$[H^+]_M$: Concentración del ion hidrón (hidrógeno positivo) en la muestra desconocida.

$[H_2]_C$: Concentración de hidrógeno en la celda de concentración.

$[H_2]_M$: Concentración de hidrógeno en la muestra desconocida.

Las concentraciones están dadas en moles/litro. A continuación, en la ecuación 6 se observa que E_H se puede interpretar como el potencial estándar, de manera que:

$$E_H = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[H^+]_M \quad (6)$$

Utilizando el logaritmo base diez para la ecuación anterior, se obtiene la ecuación 7:

$$E_H = E_0 - 2.3026 \frac{RT}{F} \log[H^+]_M \quad (7)$$

Dado que la definición de pH es $-\log[H^+]$, sustituyendo en la ecuación 7, se obtiene:

$$E_H = E_0 + 2.3026 \frac{RT}{F} pH \quad (8)$$

Tomando en cuenta una temperatura estándar de 25 °C (298.15 K) y sabiendo que la constante de los gases ideales y la constante de Faraday es 8.314 J/mol K y 96484.556 C/mol respectivamente, se sustituyen en la ecuación 8, obteniendo:

$$E_H = E_0 + 2.3026 \frac{8.314 \frac{J}{mol} \times 298.15 K}{96484.556 \frac{C}{mol}} pH$$

$$E_H = E_0 + (0.05917 V) pH \quad (9)$$

Por lo tanto, se obtiene una relación lineal entre el pH y el potencial de la membrana en la ecuación 9. En dicha ecuación se puede observar que por cada unidad de pH el potencial cambia 59.17 mV y cuando el pH es 7, el potencial es de 0mV, la relación entre el pH y el potencial se puede observar en la gráfica de la Figura 2.13. Como se observa la pendiente de Nernst varía de acuerdo a la temperatura. Dado que la sensibilidad del potencial es de una unidad de pH por

cada 59.17 mV como se dijo anteriormente, el voltaje de salida del sensor tiene un rango desde -414.12 mV hasta 414.12 mV con el pH entre los valores 0 y 14 como se muestra en la Figura 2.14.

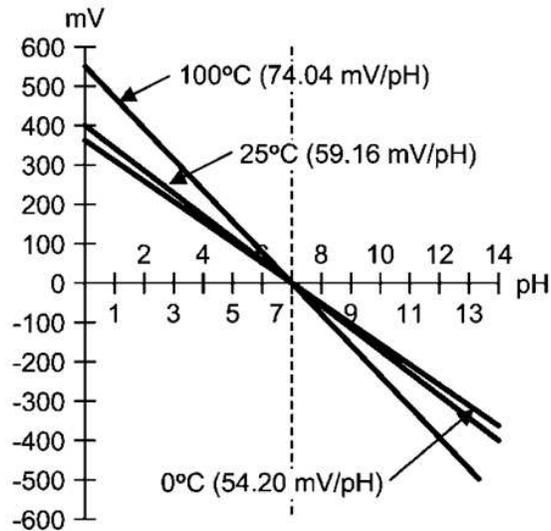


Figura 2.13 Relación de potencial y pH del electrodo combinado a diferentes temperaturas. Fuente: (Seitz 2008).

En la gráfica anterior se observa la relación entre el potencial del electrodo y el pH a 25 °C, cabe mencionar que la pendiente varía de acuerdo a la temperatura, es decir que para otra temperatura la gráfica cambiaría ligeramente siempre pasando por el pH 7 a los 0mV, por lo que esto daría como resultado un margen de error aceptable.

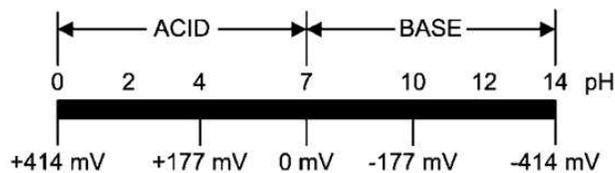


Figura 2.14 Voltaje de salida del electrodo en función del nivel de pH. Fuente: (Seitz 2008).

2.5.3. Elementos principales de un electrodo de pH

Un sensor de pH se compone principalmente por los siguientes elementos:

- Electrodo de referencia: Consiste en una semicelda que provee un potencial de electrodo constante; comúnmente se utilizan los electrodos de calomel y los de cloruro de plata.
- Electrodo de vidrio: Este es un bulbo de vidrio especial que contiene una concentración fija de HCl con una solución tampón de cloruro en contacto con un electrodo de referencia interno.

Los electrodos combinados incorporan tanto el electrodo de referencia como el de vidrio en uno solo; hoy en día estos son los que comúnmente se utilizan.

En la figura 2.15, se observa el electrodo de referencia y el electrodo de vidrio respectivamente y en la figura 2.16 se observa el electrodo combinado.

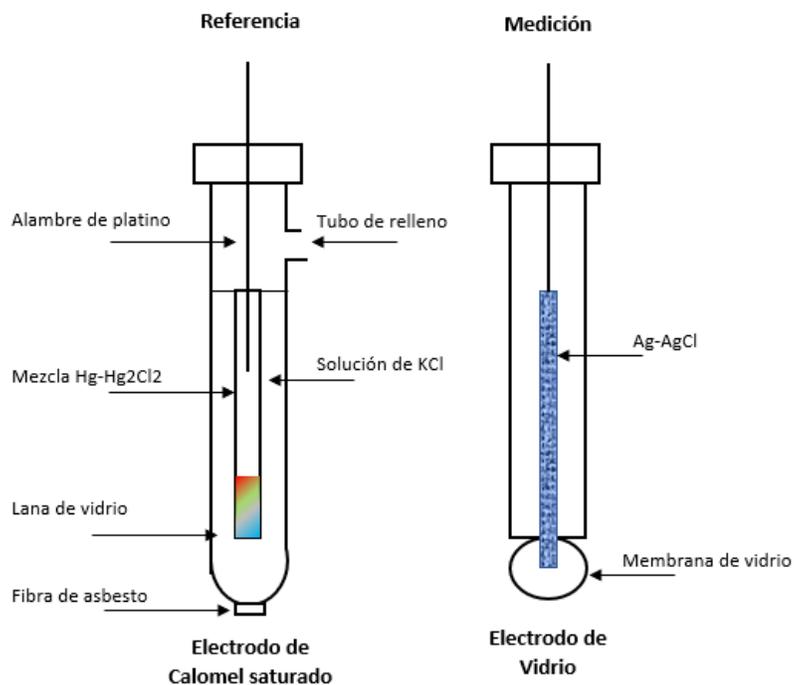


Figura 2.15 Esquema de los electrodos usados para la medición de pH. Fuente: Adaptado de (Ciganda, 2004).

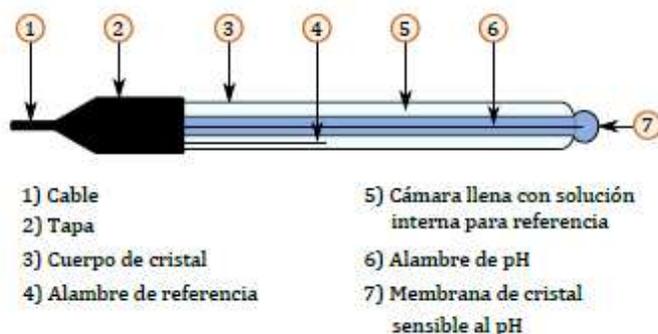


Figura 2.16 Esquema del electrodo de pH combinado. Fuente: Adaptado de (Seitz 2008).

2.5.4. Calibración

Según Harris (2016), un electrodo de pH debe calibrarse con dos (o más) tampones estándar, escogidos de manera que el pH de la muestra que se quiere determinar esté dentro del intervalo de pH de esos estándares. Cuando se cambia de una solución a otra, el electrodo debe ser lavado con agua destilada para evitar una medición incorrecta. Además, encontró que lo ideal era realizar la calibración con una solución estándar a pH 7, hasta obtener un voltaje de 0V estable, si la respuesta fuera perfectamente nernstiana, el voltaje variaría 0.05916 V por cada unidad de pH a la temperatura estándar mencionada anteriormente, la variación real puede ser algo menor.

Para la segunda solución se requiere ajustar el valor del pH según el sensor que se esté utilizando, unos se ajustan por medio de potenciómetros y otros por medio de la ecuación utilizada para la determinación de pH en un MCU.

La calibración se logra al ajustar dos soluciones o más con el pH requerido.

Capítulo 3. Desarrollo del Sistema

En este capítulo se presenta el desarrollo del dispositivo siguiendo la metodología basada en el modelo de sistemas embebidos de Arnold Berger (2002). La séptima fase de la metodología no se realizó debido a que se encuentra fuera del alcance de los objetivos del presente trabajo.

3.1. Especificaciones del sistema

3.1.1. Perspectiva del producto

El presente trabajo contempla el desarrollo de un dispositivo que permite realizar diversas titulaciones volumétricas, así como el cálculo de la relación entre la alcalinidad intermedia y la parcial (AI/AP), valor que determina la estabilidad de un sistema de digestión anaerobia. Dicho dispositivo tendrá la capacidad de realizar diversas funciones, cada función será controlada desde una GUI, en este caso una página web, así mismo se podrán visualizar los resultados en la misma.

3.1.2. Funciones del producto

Los procesos o funciones que conformarán el sistema final son los siguientes:

- Calibración del sensor de pH: Se realizará la calibración del sensor con soluciones de estándares pH 4, 7 y 10.
- Calibración del sensor volumétrico: Se realizará la calibración empleando matraces volumétricos de 5 y 10 mL.
- Medición de pH: Se realizará la medición de pH a muestras de estándares de pH 4, 7 y 10, así como a muestras provenientes de un sistema de digestión anaerobio a pH 5.7 y 4.3.
- Medición de volumen adicionado a la muestra: Se determinará el volumen adicionado a muestras provenientes de un sistema de digestión anaerobio hasta alcanzar valores de pH 5.7 y 4.3.

- **Titulaciones volumétricas:** Se realizarán titulaciones empleando soluciones ácidas (HCl, 0.02 N y 0.1N) y básicas (NaOH, 0.1 N).
- **Determinación de Alcalinidad:** Se determinará la alcalinidad de una muestra, mediante una titulación empleando una solución estándar de ácido (HCl 0.02 N).
- **Determinación de AGV y Acidez total:** Se determinarán los ácidos grasos volátiles y acidez total en una muestra, mediante la medición de los volúmenes dispensados de una solución estándar de HCl hasta alcanzar valores de pH 5.7 y 4.3, así como normalidad del ácido y su peso equivalente.
- **Determinación de la relación AI/AP:** Se determinará realizando la división del valor obtenido en la Alcalinidad Intermedia o Acidez total (pH 4.3) entre el valor obtenido en la Alcalinidad Parcial o AGV (pH 5.7).
- **Purgar bomba desde la GUI:** Para cambiar la solución estándar de concentración conocida a suministrar se requiere purgar la bomba, para ello se realizará una función en la que desde la GUI se pueda purgar la bomba durante un tiempo determinado (arranque/parada de la bomba) y se reinicie la purga si esta no ha concluido.

En la figura 3.1 se observa un diagrama general que muestra las funciones que se llevarán a cabo por el dispositivo final.

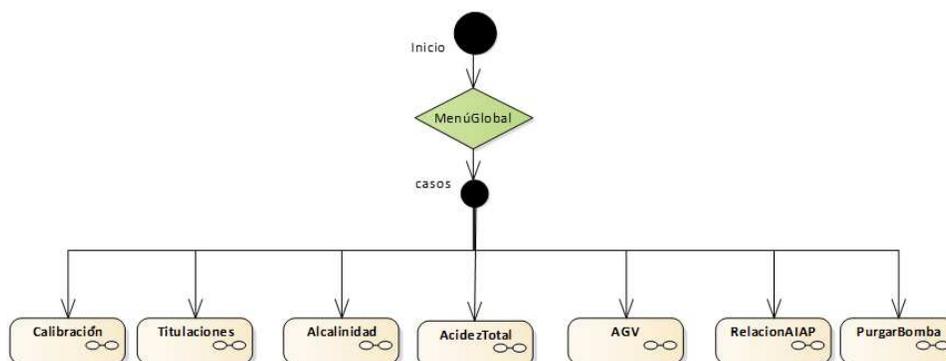


Figura 3.1 Diagrama de flujo con funciones a realizar del dispositivo final.

3.1.3. Características de los usuarios a utilizar el sistema

Una de las finalidades del desarrollo de este sistema es la de facilitar el uso a todo tipo de usuario sin la necesidad de estar calificado en el área. Únicamente se deberá entender el uso de la página web.

3.1.4. Interfaces externas

El usuario podrá interactuar con el sistema vía Wi-Fi por medio de una página web. En la página web se podrán visualizar los resultados y la respuesta obtenida a cualquier función solicitada por el usuario.

3.1.5. Requisitos funcionales

En el apartado 3.1.2 se mencionaron las funciones principales que el sistema llevará a cabo, para ello cada función será un objetivo y por cada objetivo habrá subobjetivos que llevarán al resultado final o la respuesta esperada.

Los principales objetivos son:

- 1) Calibración del sensor de pH
- 2) Calibración del sensor volumétrico
- 3) Medición de pH
- 4) Medición del volumen
- 5) Purgar bomba

El primer objetivo se debe realizar siempre que se use el sistema por primera vez después de haber estado apagado mucho tiempo. En el caso del objetivo 3) y 4), los sensores estarán en funcionamiento desde el momento en que el sistema haya sido encendido, estos dos objetivos son muy importantes para que se cumplan los siguientes subobjetivos:

- 1) Titulaciones químicas
- 2) Determinación de alcalinidad
- 3) Determinación de AGV y acidez total
- 4) Determinación de la relación AI/AP

Para que estos subobjetivos se desarrollen, el usuario escogerá en el menú principal qué desea realizar. Posterior a eso, el proceso se desarrollará internamente llevando a cabo una serie de instrucciones para obtener en la salida los resultados.

3.2. Partición de hardware y software

En este apartado se mencionarán los elementos de hardware y software que componen al sistema, así como sus especificaciones más relevantes.

3.2.1. Hardware

- NodeMCU ESP32 DEVKIT V1: Es una tarjeta de desarrollo basada en el microcontrolador Tensílica de 32 bits que funciona a una frecuencia de reloj de 240 MHz. Se seleccionó principalmente por su bajo costo y su conectividad inalámbrica, ya que incluye Wi-Fi, estándar 802.11 b/g/n. Sus aplicaciones típicas son desarrolladas con el llamado IoT (Internet de las cosas por sus siglas en inglés). El módulo cuenta con 30 pines, de los cuales 25 son GPIO (*General Purpose Input Output*), puede funcionar totalmente de forma autónoma como servidor web y recibir comandos para operar los pines mencionados, ya sea para activar dispositivos o enviar estados de sensores digitales o analógicos. Incluye también pines con las funciones PWM, 1wire, I2C, SPI, UART y convertidores A/D de 12 bits. Los lenguajes de programación más usados para esta tarjeta son Arduino y MicroPython.
- Sensor de pH DFRobot modelo SEN0161: Se escogió este sensor por su disponibilidad y fácil operabilidad, cuenta con un solo canal analógico, es robusto, tiene una precisión de medida de ± 0.1 pH (25 °C), su alimentación es de 5V CC. Este sensor incluye una interfaz o módulo para conectar los pines positivo, negativo y salida analógica directos a la tarjeta a utilizar.

- **Sensor Volumétrico:** Se diseñó con un láser como emisor y un LDR como receptor usando el modelo de barrera, su principal función es la de detectar el paso de una gota entre el emisor y receptor, así como realizar el conteo de cada gota para después hacer una conversión a volumen equivalente en mL.
- **Bomba peristáltica Masterflex modelo MFX77122-04:** Es una bomba peristáltica pequeña con motor de accionamiento integrado y está diseñada para usarse con una serie de tamaños de tubos que proporcionan caudales en el rango de 2.2 ul/min a 37 mL/min. Funciona con una fuente de alimentación de CC externa. El control de velocidad ajustable de una sola vuelta proporciona una operación de flujo variable. En el panel posterior de la bomba contiene un conector de entrada de alimentación de CC para la conexión de la alimentación principal y una tira de barrera de cuatro terminales para la conexión del arranque/parada remotos y para un suministro de respaldo de CC. Se seleccionó esta bomba por su disponibilidad.
- **Agitador magnético:** El agitador se utilizó para mezclar la muestra dentro del recipiente en donde se estará midiendo el pH, se usará uno de marca Hanna de laboratorio. Éste no estará conectado al sistema.
- **Computadora:** Ésta debe ser capaz de comunicarse con la tarjeta de desarrollo a utilizar, así como soportar los programas para el desarrollo del software embebido y la página web.

3.2.2. Software

Respecto a las herramientas de software utilizadas, son las siguientes:

Arduino IDE: Es una aplicación para escritura y carga de programas en Arduino y otras tarjetas compatibles.

Node-RED: Es una herramienta para el desarrollo de páginas web basada en flujos para programación visual.

3.3. Protocolo de Comunicación

Se optó por el protocolo de comunicación MQTT, un protocolo de mensajería ligero que se utiliza para la comunicación de un equipo a otro por medio de un intermediario llamado broker, en este caso el broker utilizado fue Mosquitto. MQTT usualmente es utilizado para aplicaciones con IoT.

3.3.1. Arquitectura MQTT

MQTT es un protocolo controlado por eventos, donde no hay transmisión de datos periódica o continua. Así se mantiene el volumen de transmisión al mínimo. Un cliente sólo publica cuando hay información para enviar, y un broker sólo envía información a los suscriptores cuando llegan nuevos datos.

MQTT se ejecuta sobre TCP/IP utilizando una topología PUSH/SUBSCRIBE. En la arquitectura MQTT existen dos tipos de sistemas: cliente y broker como se observa en el esquema del sistema general de la figura 3.2. Un broker es el servidor con el que se comunican los clientes: recibe comunicaciones de unos y se las envía a otros. Cada cliente puede ser un editor, un suscriptor o ambos.

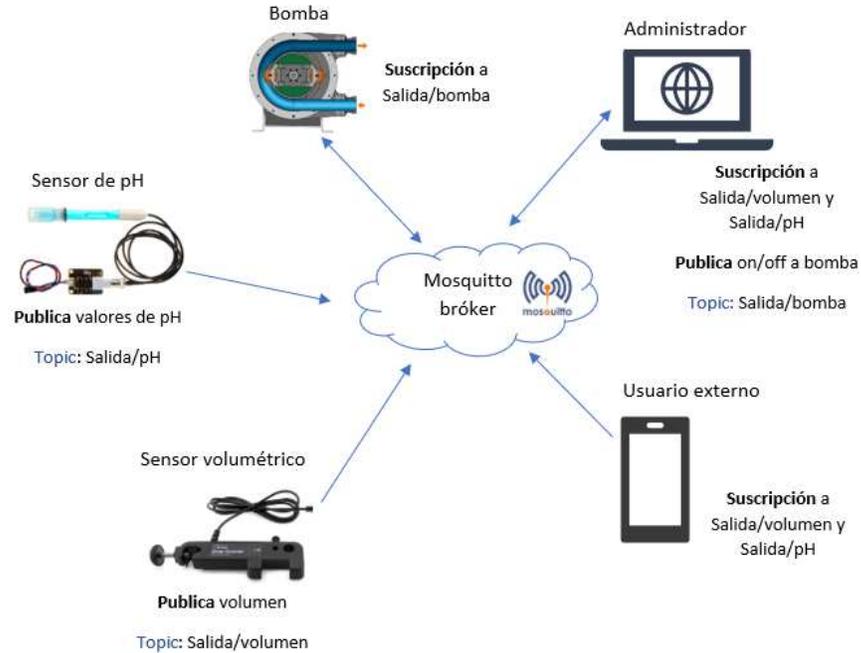


Figura 3.2 Esquema del sistema realizado utilizando la arquitectura del protocolo MQTT.

3.3.2. Mensajes

Cada mensaje tiene un encabezado fijo de 2 bytes. Se puede utilizar un encabezado opcional, pero eso incrementa el tamaño del mensaje. La carga útil del mensaje está limitada a únicamente 256 MB. Tres niveles diferentes de calidad de servicio (QoS) permiten a los diseñadores de redes elegir entre minimizar la transmisión de datos y maximizar la fiabilidad. Estos tres niveles son:

- 1) QoS 0: La cantidad de transmisión de datos ofrecida es mínima. Con este nivel cada mensaje se entrega al suscriptor una sola vez, por lo tanto, no se asegura que el mensaje llegue. Este método normalmente es denominado “lanzar y olvidar”.
- 2) QoS 1: El broker intenta mandar el mensaje y después espera una respuesta de confirmación del suscriptor, si durante el tiempo de espera no hay una confirmación, el broker vuelve a reenviar el

mensaje. Este método se denomina comúnmente “entregado al menos una vez”.

- 3) QoS 2: el cliente y el broker utilizan un protocolo de enlace de cuatro pasos para garantizar no sólo que el mensaje se reciba, sino que lo haga una única vez. También se conoce como “entrega exactamente una vez”.

El nivel de calidad de servicio utilizado fue QoS 2 para asegurar la entrega de los mensajes y para no acumular los mensajes recibidos.

Para la publicación de mensajes se utiliza una estructura de jerarquía separada por el carácter barra (/), los mensajes son publicados como *topics*, así un cliente se puede suscribir a diferentes *topics* y realizar la lectura del contenido de cada *topic*.

3.4. Iteración e Implementación

Con base a las especificaciones de las fases anteriores, se segmentaron los elementos del sistema de acuerdo a las funciones principales a realizar, por lo tanto, el diseño de Hardware se dividió en los siguientes módulos:

1. Sensor volumétrico (HSV)
2. Sensor de pH (HSpH)
3. Bomba peristáltica (HBP)

El módulo HSV consiste en un dispositivo que detecta gotas al pasar por un sensor de barrera, dicho sensor se compone de un láser en el emisor y un LDR en el receptor como se observa en la figura 3.3.

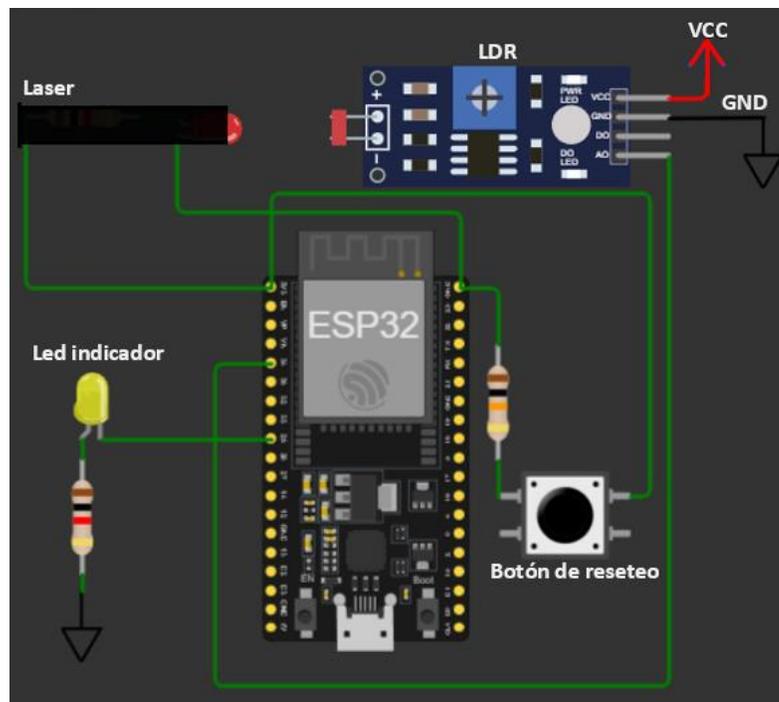


Figura 3.3 Módulo HSV.

El módulo HSpH (figura 3.4) consiste en un dispositivo que mide pH e incluye una interfaz de datos para la comunicación con la tarjeta ESP32.

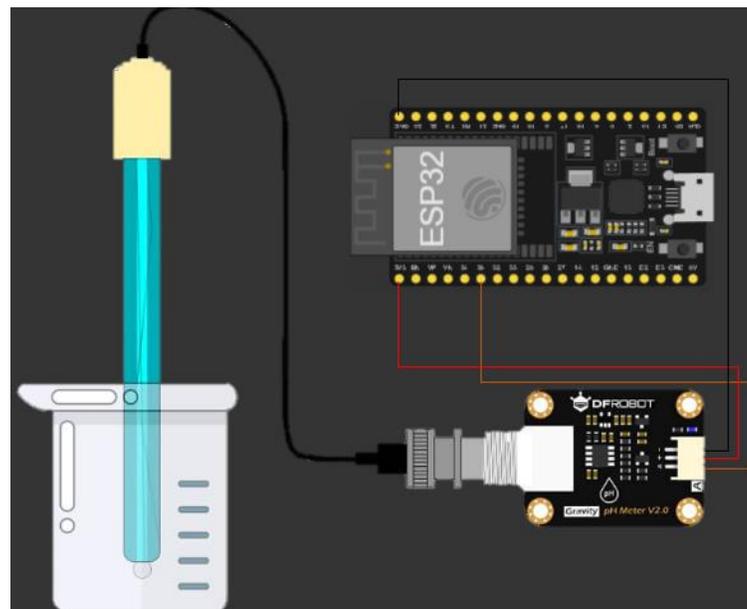


Figura 3.4 Módulo HSpH.

El módulo HBP (Figura 3.5) consiste en una bomba peristáltica para laboratorio que suministra la solución estándar elegida a la muestra que se va a valorar. Para el control de dicha bomba se utilizó un optoacoplador para aislar las entradas y salidas eléctricas del MCU, de manera que el circuito primario es alimentado con 12 VCD y el circuito secundario funciona como un interruptor.

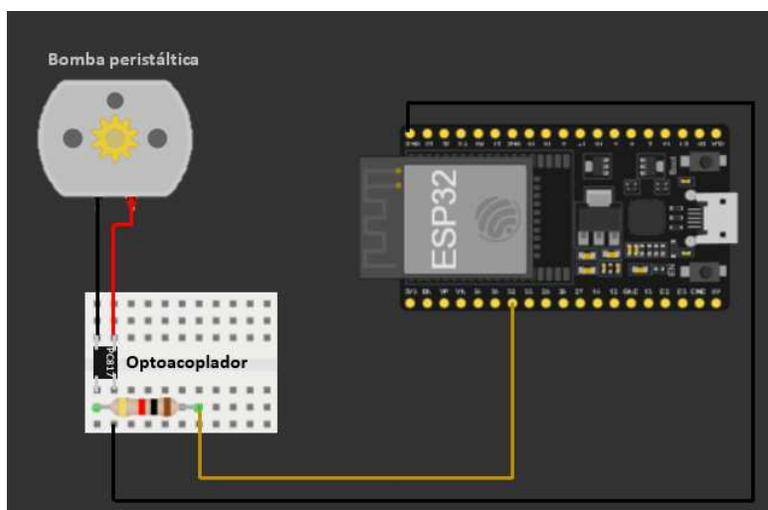


Figura 3.5 Módulo HBP.

El diseño de Software se dividió también en tres módulos principales los cuales son:

1. Código para el sensor volumétrico (SSV)
2. Código para el sensor de pH (SSpH)
3. Código para la bomba peristáltica (SBP)

Se realizó su respectivo diagrama de flujo, así como su código de funcionamiento para cada uno de los módulos.

La figura 3.6 describe el funcionamiento del módulo SSV, consiste en realizar la lectura de la salida del LDR del módulo HSV asignando un valor umbral basado en el valor del LDR más un valor de sensibilidad, posterior a eso, se muestra un ciclo en el que se realizan las lecturas del LDR y de un botón mientras el valor del LDR es menor al valor asignado al límite del LDR y el estado del botón es 0. Si el estado del botón es igual a 0 se aumenta un contador,

parpadea un led y se declara una variable a la que se le asigna el valor del volumen multiplicando el contador por el equivalente a una gota en mL.

La figura 3.7 describe el funcionamiento del módulo SSpH. En el diagrama (a) se calcula el promedio de una matriz, si el número de elementos es menor o igual a 0, se imprime un mensaje de error y la función devuelve 0, si el número de elementos es inferior a 5, el promedio se calcula directamente, si hay 5 o más elementos, la función encuentra los valores mínimo y máximo en la matriz y los excluye del cálculo promedio, luego se calcula el promedio utilizando los elementos restantes; en el diagrama (b) se declaran dos variables y se inicializan con un valor actual de `millis()`, esas variables se utilizan para realizar un seguimiento de las últimas veces que se tomó una muestra de una lectura de pH y cuando se imprimió la información de pH, en la condición se verifica si el tiempo transcurrido desde la última lectura de pH es mayor que un intervalo de muestreo específico, si la condición es verdadera, se lee el valor del pH y se almacena en un array en el índice actual. Si el índice del array alcanza su longitud máxima, regresa al principio, posteriormente se calcula el voltaje a partir de la lectura del sensor analógico escalándolo a un rango de 0-5 V y luego se convierte a un valor de pH mediante una ecuación lineal. Finalmente, el valor de pH es publicado.

La figura 3.8 describe el funcionamiento del módulo SBP, en donde se define la variable **TopicBomba** que se refiere a una suscripción en donde si la salida es 0 entonces la bomba se apaga y si es 1 se enciende. Ésto es el funcionamiento de un interruptor como se mencionó anteriormente con el módulo HBP.

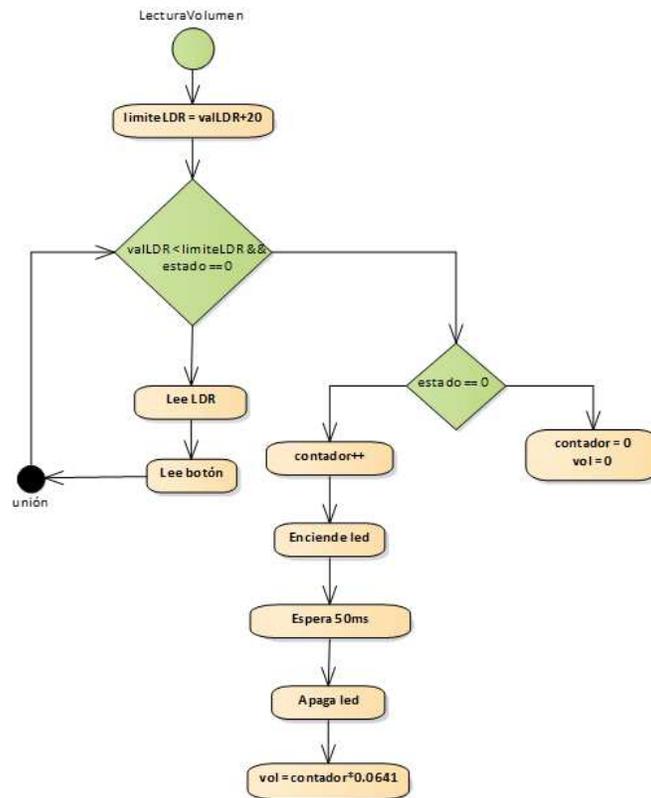


Figura 3.6 Diagrama de flujo del módulo SSV.

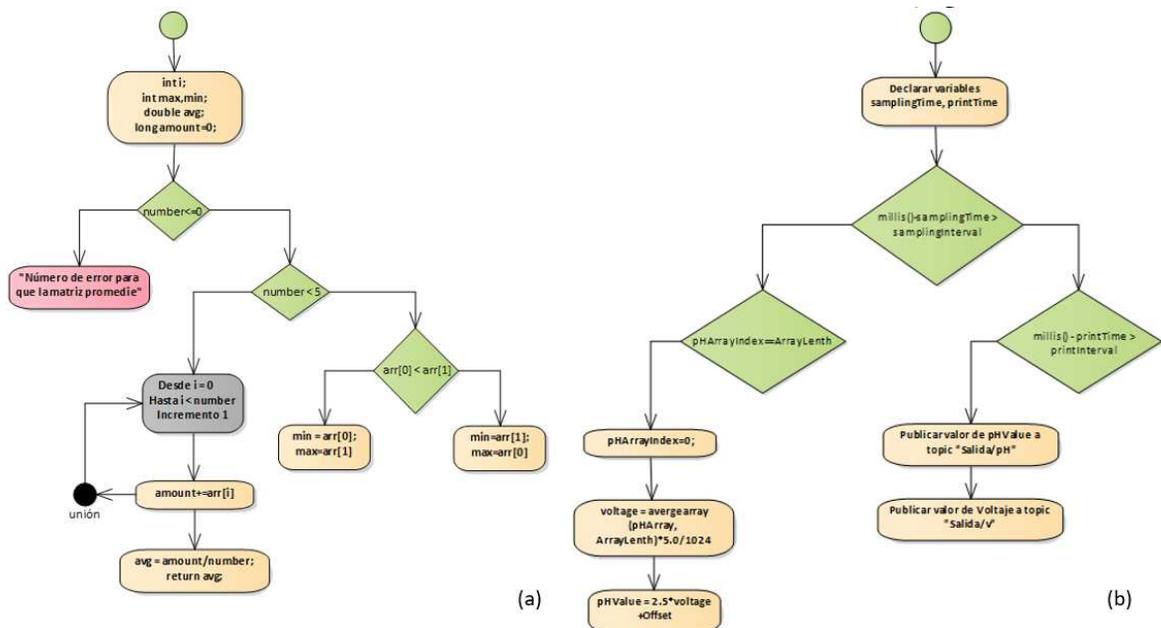


Figura 3.7 Diagrama de flujo del módulo SSpH. a) Función lectura pH b) Función Imprime pH.

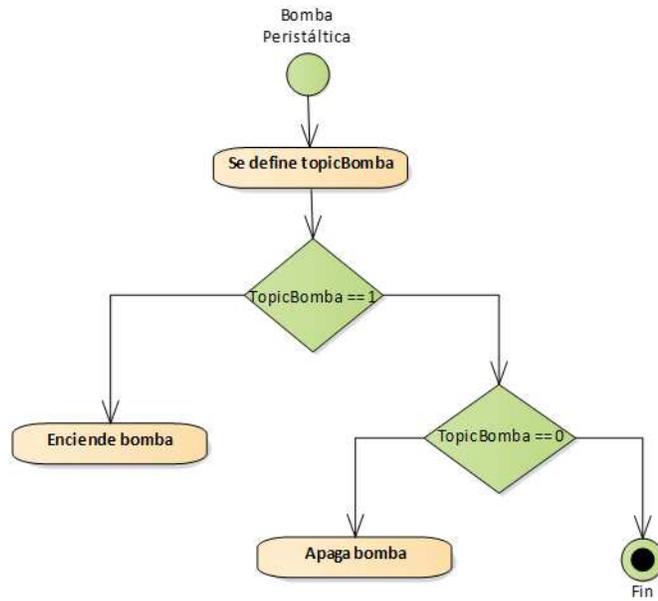


Figura 3.8 Diagrama de flujo del módulo SBP.

3.5. Diseño detallado de hardware y software

En el apartado 3.4 se describieron los módulos de hardware y software del sistema individualmente. Este apartado consiste en la unión de todo el hardware y software con el objetivo de obtener un diseño detallado del sistema con base a los requerimientos iniciales.

3.5.1. Hardware

Se obtuvo un sistema general de la unión de los módulos HSV, HSpH y HBP como se observa en la figura 3.9.

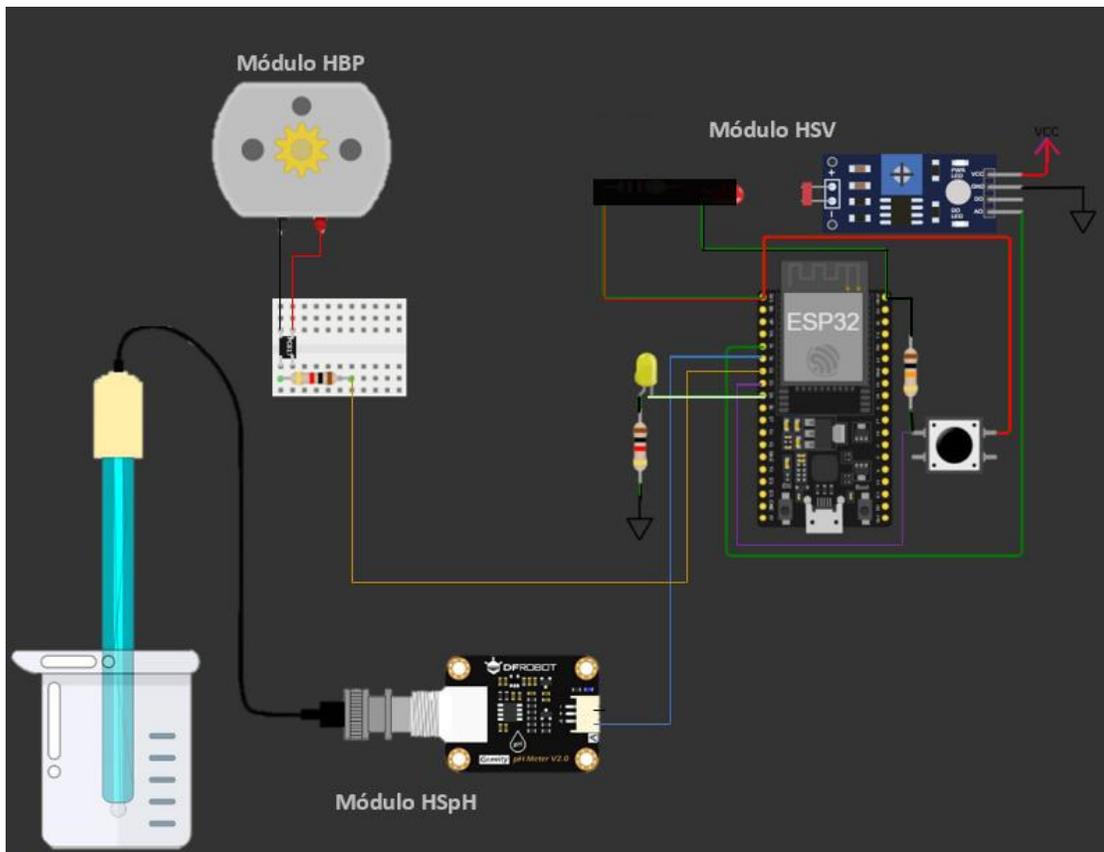


Figura 3.9 Diseño detallado del Hardware del sistema.

3.5.1.1. Especificaciones de cada módulo

3.5.1.1.1. Módulo HSV

Para el desarrollo de este módulo se escogió un modelo de barrera utilizando un láser como emisor debido a que tiene un rayo de luz monocromática y unidireccional de alta precisión y un LDR como receptor ya que la resistencia se modifica con el aumento de intensidad de luz incidente, además, el tiempo de respuesta típico de un LDR está en el orden de una décima de segundo por lo que esta lentitud es una ventaja para nuestra aplicación que es la detección de una gota. Para lograr la detección de una gota, el emisor se mantiene siempre encendido y apuntando al receptor (ambos componentes se aislaron de manera que la luz externa no afectara), en ese momento el LDR tiene un valor de resistencia que se mantiene constante, al pasar una gota entre el emisor y

receptor, el valor de la resistencia se modifica y por tanto la gota es detectada, todo esto bajo las condiciones realizadas en el software.

3.5.1.1.2. Módulo HSpH

La salida del electrodo de pH es en milivoltios y el valor de pH de la relación se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Equivalencia de valores de voltaje a pH. (DFRobot, s.f.).

VOLTAGE (mV)	pH value	VOLTAGE (mV)	pH value
414.12	0.00	-414.12	14.00
354.96	1.00	-354.96	13.00
295.80	2.00	-295.80	12.00
236.64	3.00	-236.64	11.00
177.48	4.00	-177.48	10.00
118.32	5.00	-118.32	9.00
59.16	6.00	-59.16	8.00
0.00	7.00	0.00	7.00

Nota: De "DFRobot drive the future" (Obtenido de <https://wiki.dfrobot.com>)

Como el voltaje oscila entre -414.12 mV y +414.12 mV se requiere una etapa previa en la que se agregue un voltaje de desplazamiento para que solo se obtengan voltajes positivos a la salida. Como se mencionó anteriormente el sensor DFRobot incluye una interfaz de datos, dicha interfaz soluciona ese detalle.

Para el uso de este módulo se realizó una calibración que consistió en los siguientes pasos:

1. El conector BNC de la interfaz se pone en cortocircuito.
2. Se cargó el código de muestra de la página oficial DFRobot.
3. Se observó la salida en el código, esperando obtener un pH 7 ya que ese es el valor para un voltaje 0.
4. Se ajustó la resistencia variable de la interfaz para obtener ese valor.
5. Se conectó el electrodo de pH a la interfaz y se probaron las soluciones buffer 4, 7 y 10.
6. Se ajustó nuevamente el electrodo hasta obtener valores más exactos en la salida.

3.5.1.1.3. Módulo HBP

La bomba utilizada incluye un control de velocidad ajustable que proporciona un flujo variable de operación, el interruptor de encendido/dirección enciende la alimentación y selecciona la dirección del rotor ya sea derecha o izquierda, se utiliza el botón MAX para cebar y purgar la bomba a máxima velocidad. El panel trasero de la bomba contiene una regleta de barrera de 4 terminales para la conexión de arranque/parada remota y para un suministro de respaldo de CC. Para el sistema se dejó predeterminada una sola velocidad a una sola dirección y se utilizó la conexión de arranque/parada remota para ser controlado desde la tarjeta ESP32.

3.5.2. Software

Las funciones que componen el sistema son las siguientes:

1. Calibración
2. Titulaciones
3. Alcalinidad
4. Acidez Total
5. AGV
6. Relación AI/AP
7. Purgar Bomba

Cada una de las funciones forman parte de los requerimientos del sistema, para su desarrollo primeramente se realizaron los módulos SSV, SSpH y SVP anteriormente mencionados.

A continuación, se explicará cada una de las funciones realizadas por medio de distintos diagramas. La figura 3.1 mostrada en el apartado “Funciones del producto” engloba todas las funciones.

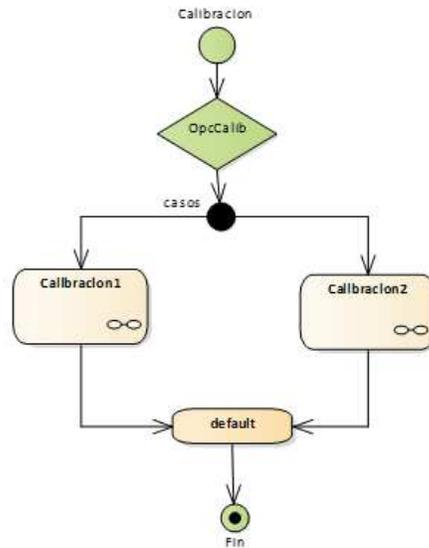


Figura 3.10 Función Calibración.

La Figura 3.10 muestra el diagrama general de la función Calibración que en el código Arduino es nombrada MenuCalibracion(). Dicha función se compone de dos casos: Calibracion1() y Calibracion2(), donde la variable **OpcCalib** definirá cuál de las dos opciones es la requerida por el usuario.

La figura 3.11 muestra el diagrama del caso Calibracion1(), que consiste de dos casos distintos: 1) pH4_y_pH7 y 2) pH7_y_pH10, el usuario definirá que caso desea calibrar por medio de la variable **pH**. En el caso 1) se realiza la lectura del pH, posteriormente se publican los valores de pH a la página web, si el pH es menor a 4 se envía un valor de 0 a un led de verificación de la página web, si el pH es igual a 4 se publica un valor de 1 al led de verificación y se continúa midiendo el pH, finalmente para cuando el pH es igual a 7, se publica un valor de 2 al led de verificación. Cuando el sensor haya llegado a pH 4 con la solución buffer 4, el led se encenderá de un color y cuando llegue a 7 se iluminará de otro color, si no pasa por ambos valores de pH, la calibración no concluye. En el caso 2) se realiza la misma comparación, pero esta vez empezando con pH 7 hasta llegar a pH 10.

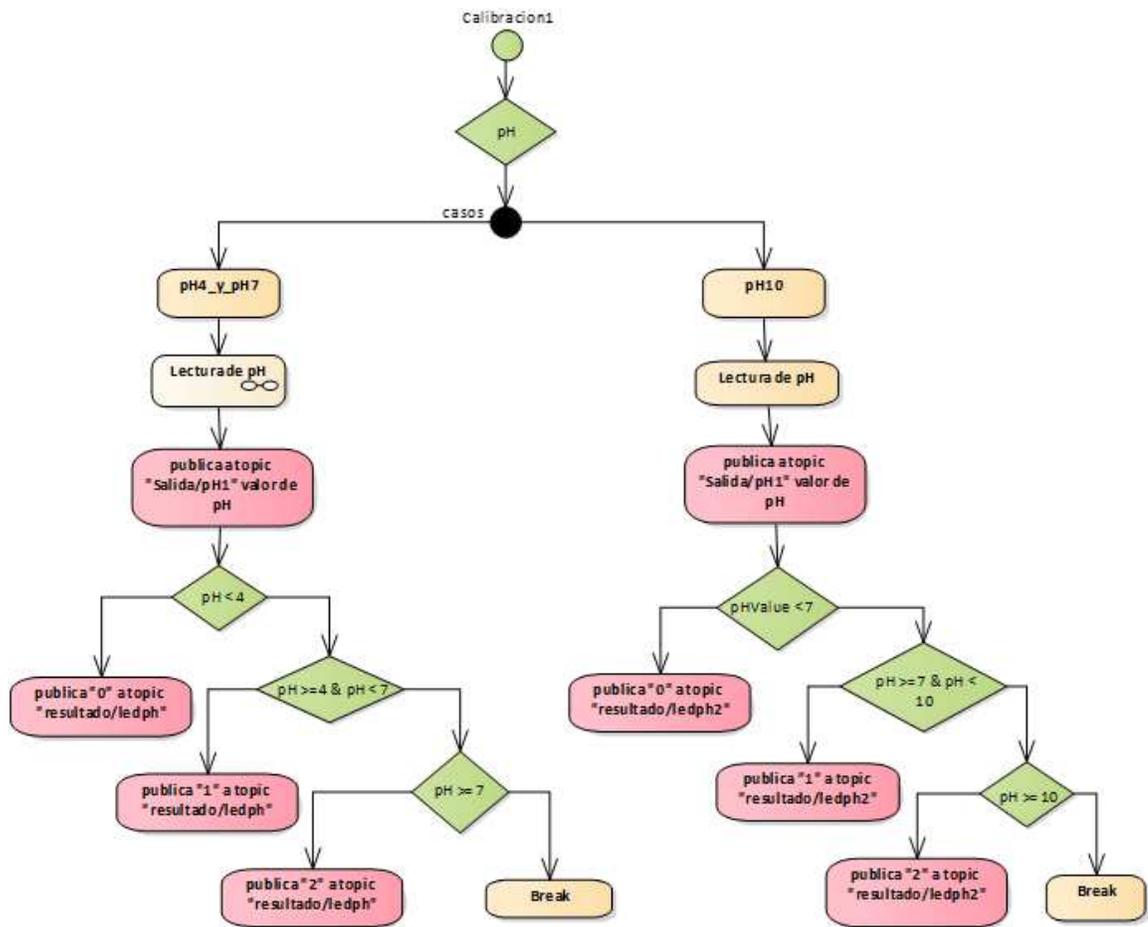


Figura 3.11 Subfunción *Calibración1*.

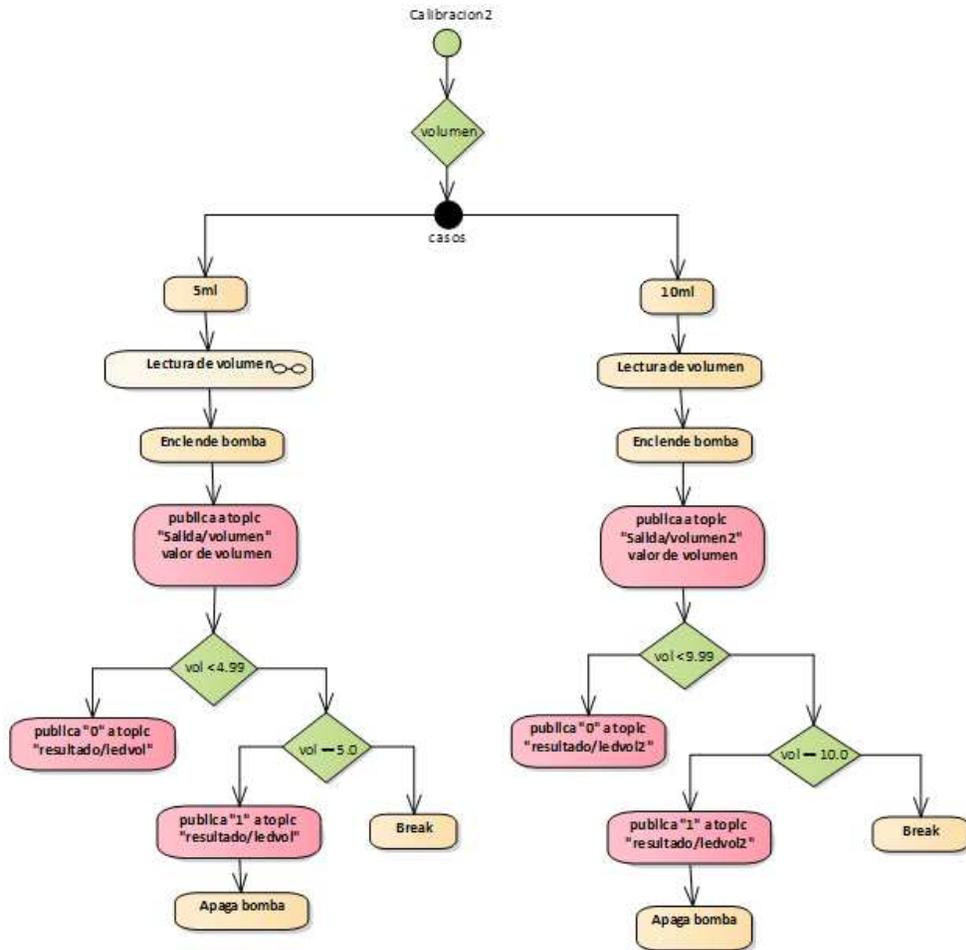


Figura 3.12 Subfunción Calibracion2.

La figura 3.12 muestra el caso Calibracion2(), donde la variable que definirá el caso escogido por el usuario será **volumen**. Las dos opciones a escoger son volumen 5 mL y volumen 10 mL, ambas funciones realizan las mismas acciones, lo único que cambia es el valor del volumen. Se explicarán ambas funciones como una general, primero se realiza la lectura del volumen, después se activa la bomba, al hacer eso las gotas empiezan a caer y por lo tanto son detectadas, por cada gota contada se publica el valor del volumen suministrado en tiempo real, cuando el volumen es el deseado se publica un 1 al led de verificación de la página, cuando el volumen es menor al deseado, el led se mantiene apagado y cuando es exactamente el volumen deseado, la bomba se apaga.

La figura 3.13 es un diagrama general de la función Titulaciones, que se compone de 4 casos distintos. La variable **Valoración** será la que indique qué caso fue escogido por el usuario.

Las acciones que se realizan en los 4 casos son similares, únicamente cambia la obtención de los resultados debido a que son distintas fórmulas.

Describiendo la similitud que hay en los casos mencionados, primero se ejecutan las funciones de pH (el módulo SSpH) y volumen (SSV), se publica el valor de pH y el valor de volumen. Posteriormente de ejecuta la función SBP para encender la bomba, se inicializan los valores de pH y volumen a 0 antes de que se empiecen a recibir mediciones en tiempo real, si la bomba se enciende, entonces se calcula el valor deseado, si no se enciende, no ocurre nada y el proceso termina.

A continuación, en la tabla 3.2 se muestran los parámetros a determinar, así como las fórmulas requeridas para cada uno de los 4 casos. La variable **gramos1**, **gramos2**, **gramos3** y **gramos4** es dada por el usuario y viene de la página web, la variable **vol1** es el volumen utilizado y proviene del módulo SSV.

Tabla 3.2 Subfunciones de la función Valoraciones.

Subfunción	Valoracion1	Valoracion2	Valoracion3	Valoracion4
Parámetro a determinar	Concentración de NaOH	Concentración de HCl	Normalidad Real del HCl 0.1N	Normalidad Real del HCl 0.02N
Formula	$\frac{gramos1 * 1000}{204.221 * vol1}$	$\frac{2 * 1000 * gramos2}{105.9886 * vol1}$	$\frac{gramos3 * 1000}{53 * vol1}$	$\frac{gramos4 * 1000}{53 * vol1}$

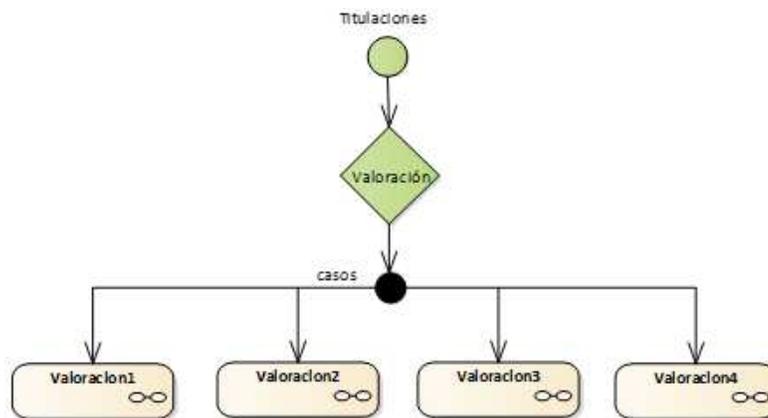


Figura 3.13 Función Titulaciones.

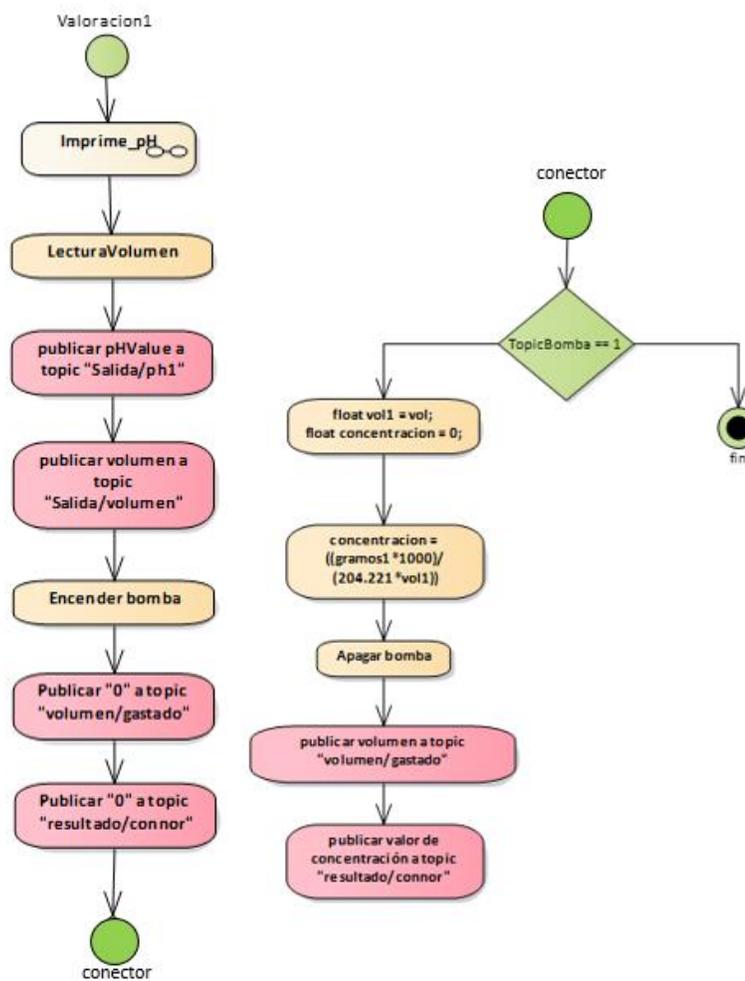


Figura 3.14 Subfunción Valoracion1.

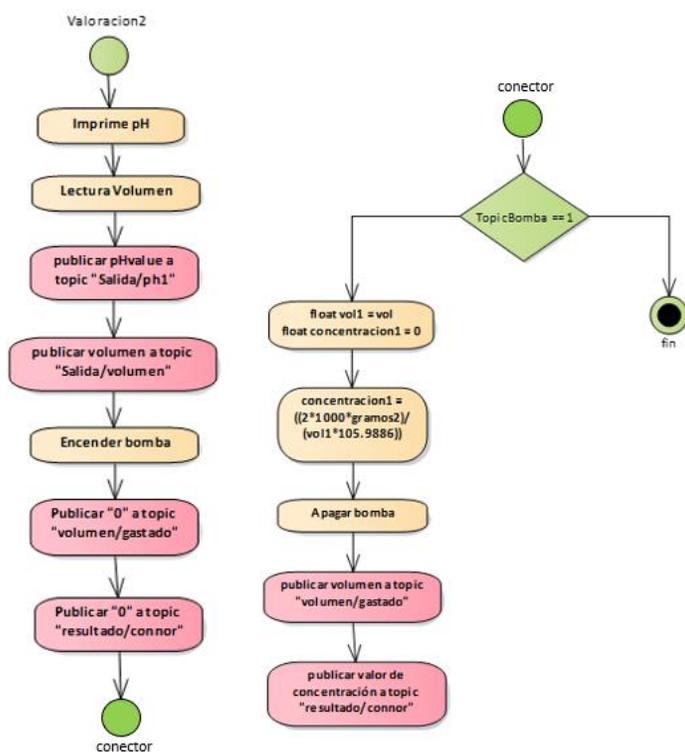


Figura 3.15 Subfunción Valoracion2.

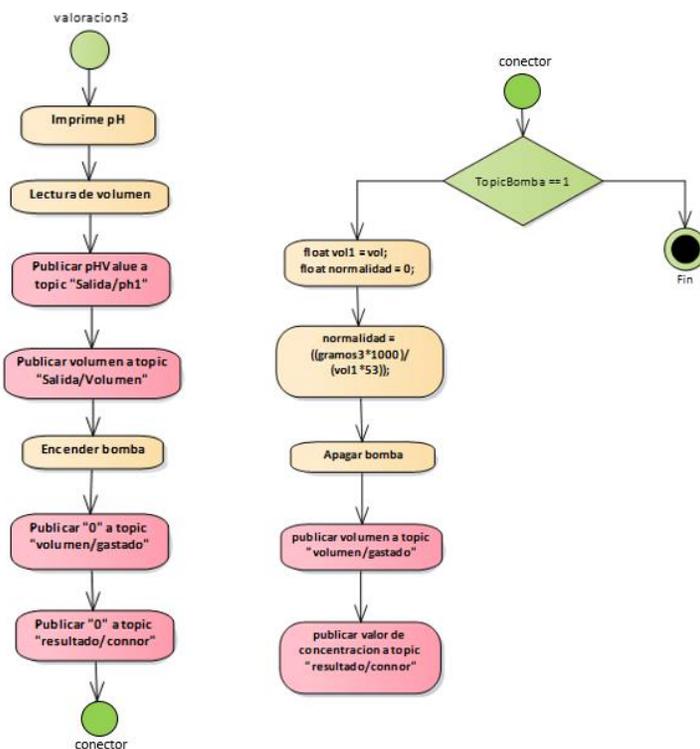


Figura 3.16 Subfunción Valoracion3.

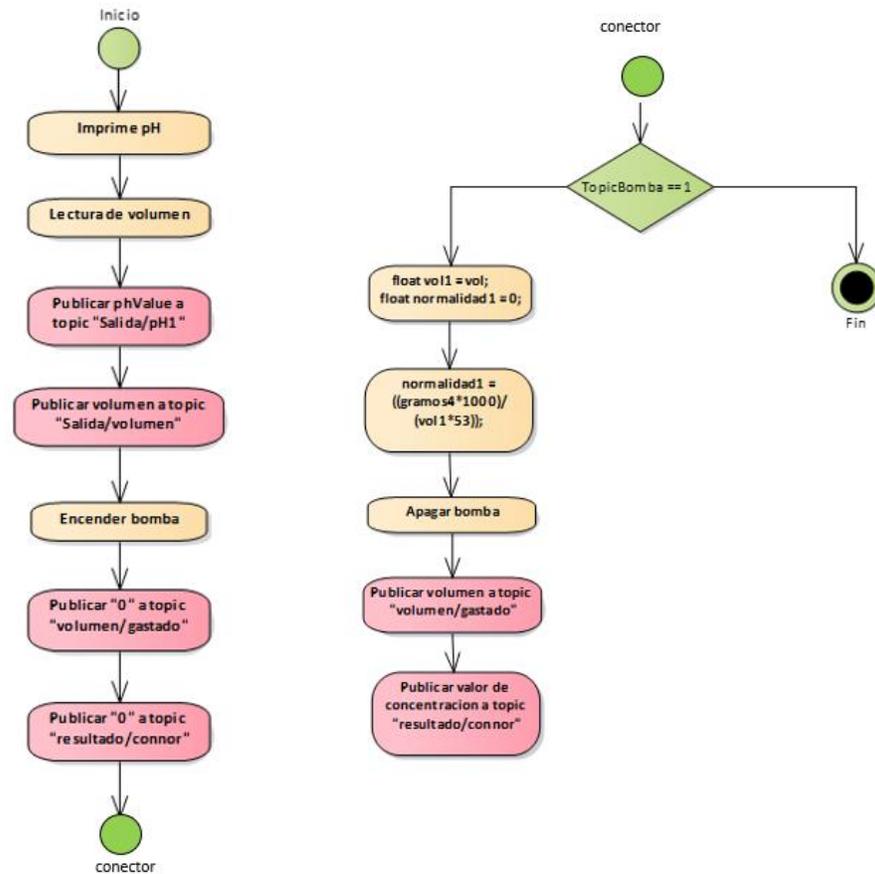


Figura 3.17 Subfunción Valoración 4.

La figura 3.18 se refiere a la función Alcalinidad. Cabe mencionar que para la determinación de Alcalinidad en este proyecto se utilizaron dos medidas de pH, las cuales son 5.7 y 4.3 (esto se explicó en el apartado de “Medición de la Alcalinidad total”), la estructura es la siguiente: se ejecuta a la función del módulo SSpH, SSV, SBP (para encender la bomba), se limpian las variables Alcalinidad parcial, Alcalinidad intermedia y Alcalinidad total antes de obtener alguna lectura. A continuación, existe una condición en donde se comparan dos variables: **pHValue** y **registroVolumen1**, la primera es el valor de pH medido, esta condición comprueba si la negación de **pHValue** es mayor o igual a -5.7; en la segunda se pregunta si **registroVolumen1** es falsa, esta variable es una bandera. Si ambas condiciones suceden, se apaga la bomba, el volumen gastado se guarda en la variable **vol**, se establece la bandera en un valor verdadero, hay un tiempo de espera de 3s para ver el momento exacto en que se apagó la bomba,

después de eso la bomba se vuelve a activar, a continuación, se muestra una nueva condición, en este caso se comprueba si la negación de **pHValue** es mayor o igual a -4.3 y si **registroVolumen2** es falsa, posterior a eso se desactiva la bomba, se crea una variable **Volumen2** a la que se le pasará el volumen gastado hasta ese momento, la segunda bandera se establece en un valor verdadero, se declaran dos constantes para la determinación de resultados, se calculan los resultados y finalmente se publican.

Las fórmulas utilizadas para determinar la Alcalinidad se muestran a continuación:

Tabla 3.3 Formulas utilizadas para determinar la Alcalinidad.

Alcalinidad	Parcial
Parcial	$\frac{\text{volumen1} * \text{normHCl} * \text{PesEqu} * 1000}{\text{volmuestra}}$
Intermedia	$(\text{volumen2} - \text{volumen1}) * 1000 * \text{normHCl}$
Total	$\text{volumen2} * 1000 * \text{normHCl}$

La figura 3.19 describe la función acidez total que en el código se llama MenuAcidezTotal() y está estructurada de la siguiente manera, primero se realiza la lectura del pH, la lectura del volumen, se publican los valores de pH y volumen en la página, se enciende la bomba, se limpia el valor de **acidez_total** (se le asigna el valor 0), a continuación, hay una condición que compara el valor **TopicBomba**, en la que si tiene valor 1, se declaran variables requeridas para el cálculo de la acidez posterior a eso se determina su valor, se apaga la bomba y se publica el resultado; si tiene valor 0 no sucede nada y se sale del proceso.

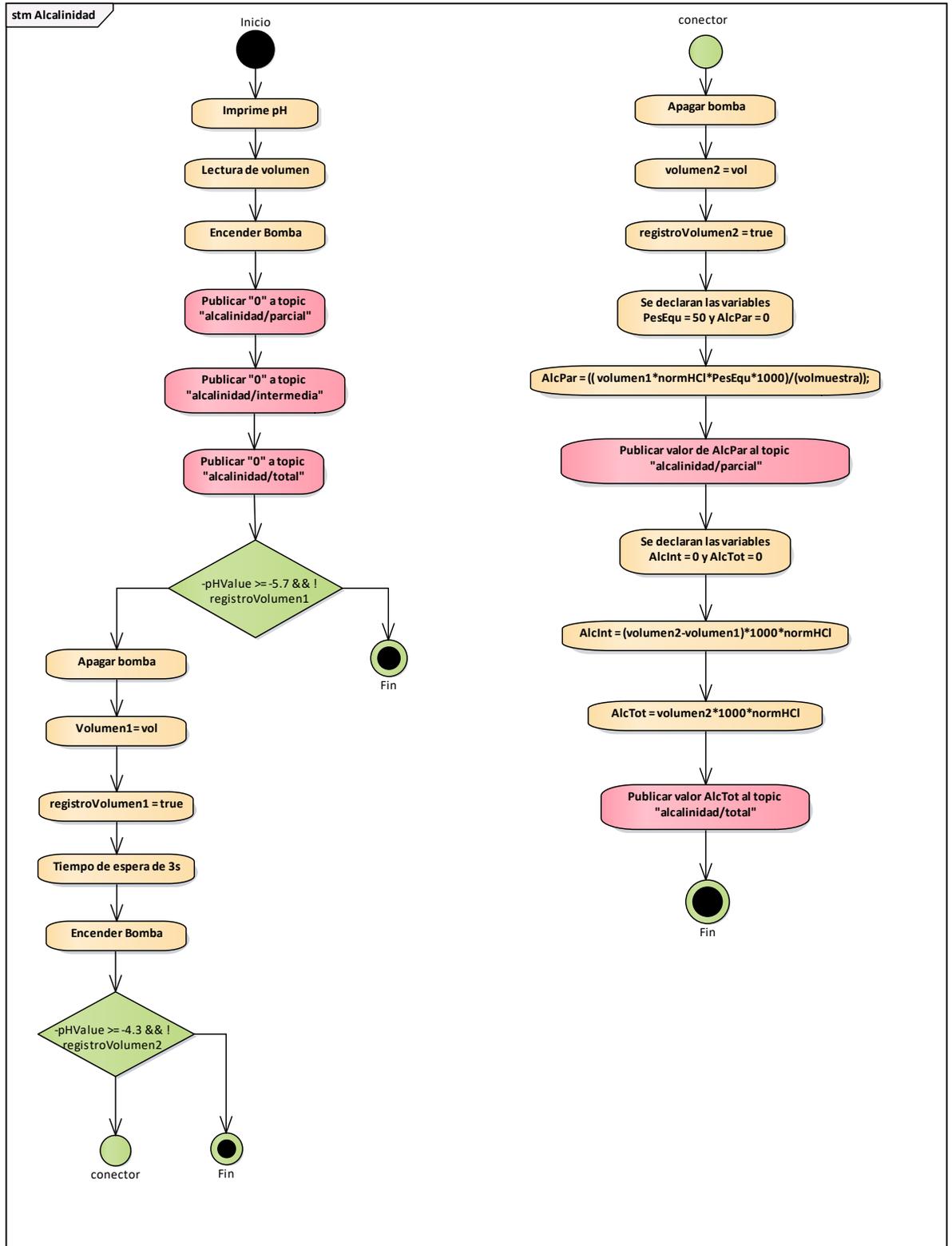


Figura 3.18 Función Alcalinidad.

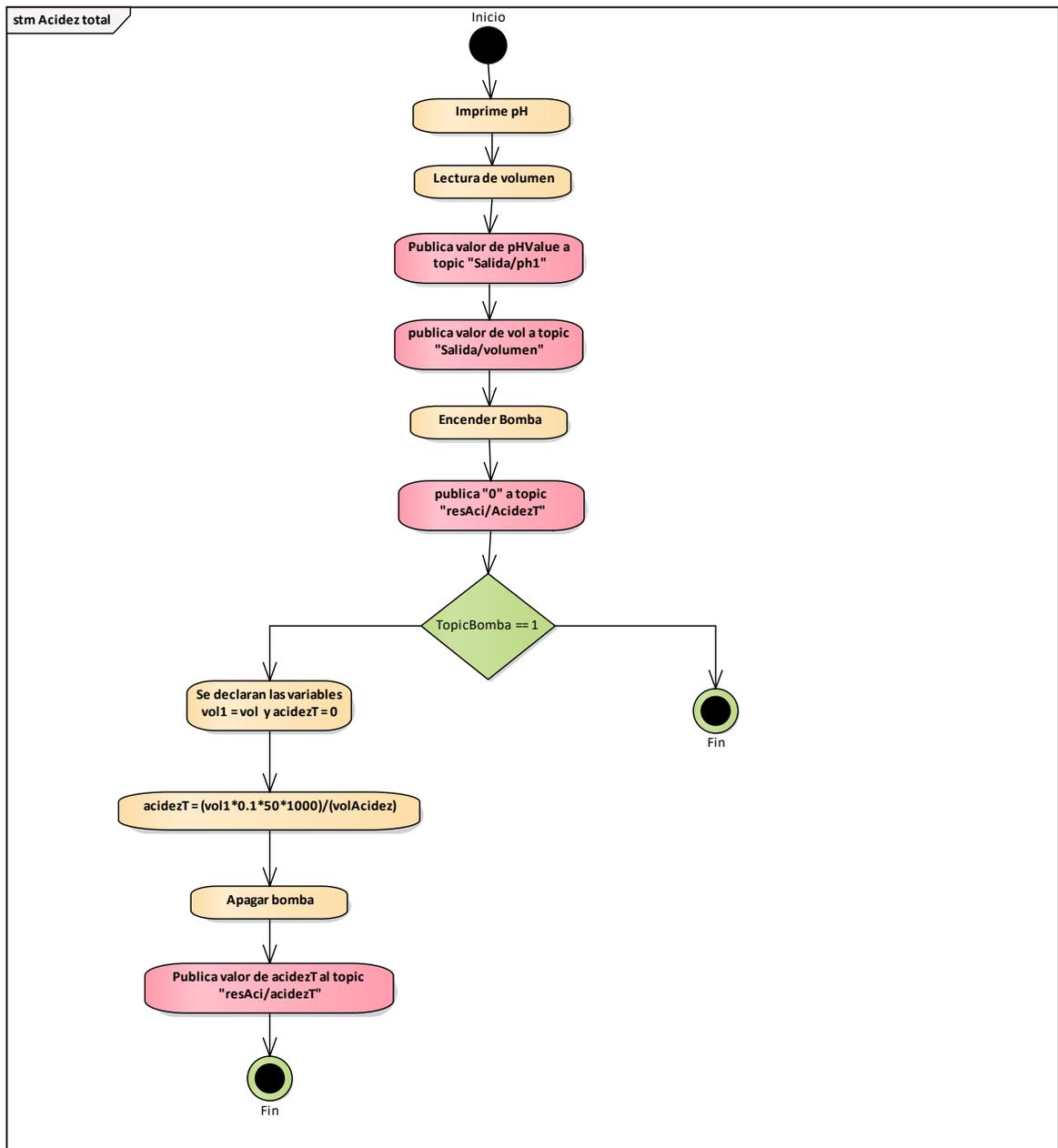


Figura 3.19 Función Acidez Total.

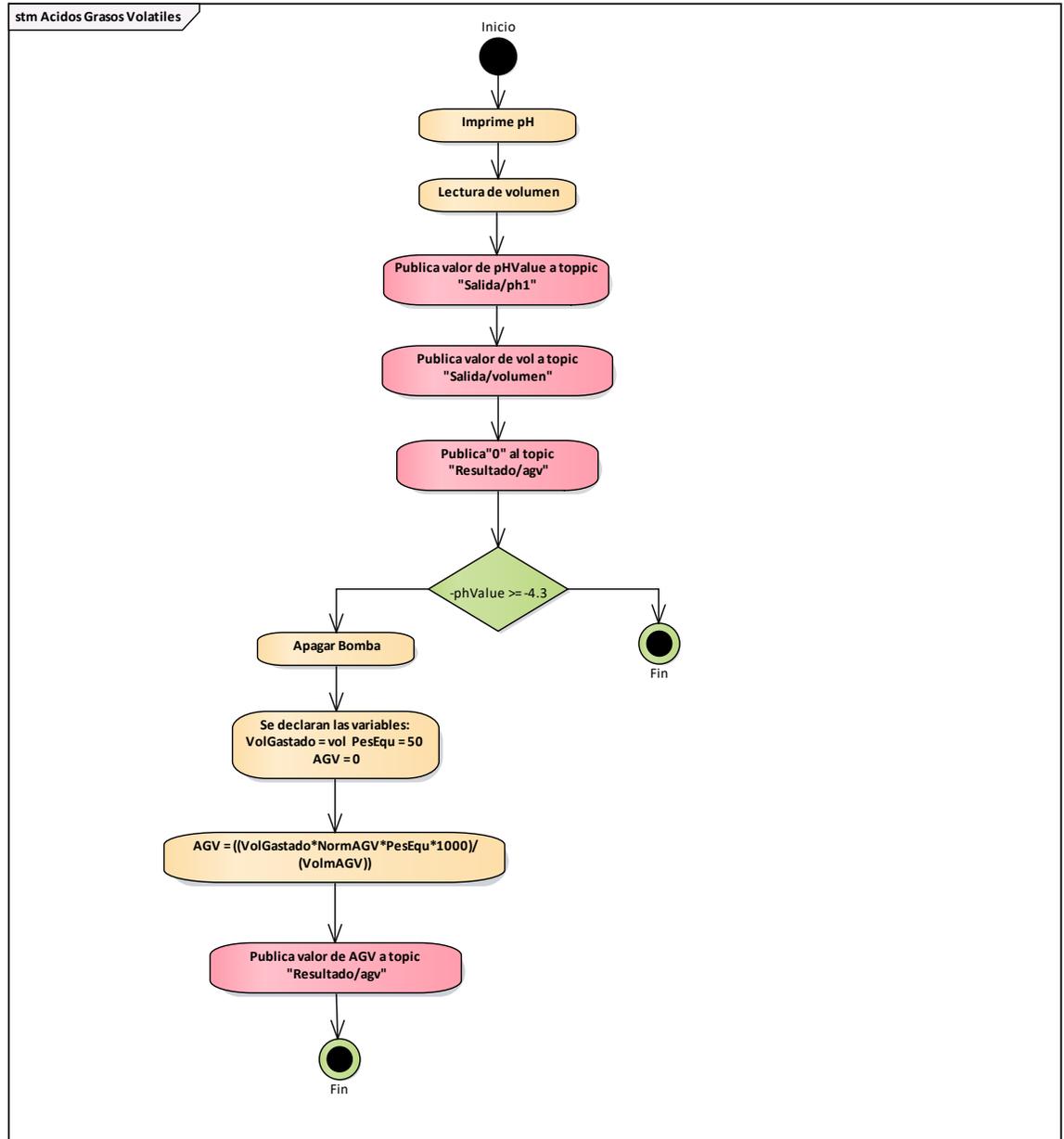


Figura 3.20 Función Ácidos Grasos Volátiles.

La Figura 3.20 describe a la función `AcidosGrasosVolatiles()`, en donde primero se realiza la lectura de pH y la lectura del volumen, se publican ambos valores, se inicializa a 0 el valor de resultado, se realiza una comparación de la negación del valor de **pHValue** con el valor -4.3, si **pHValue** es mayor o igual a ese valor, se apaga la bomba, se declaran las variables requeridas para el resultado, se determina el valor de AGV y finalmente se publica su valor. Si la condición no se cumple, termina el proceso.

La figura 3.21 describe a la función `RelacionAIAP()`, esta función se compone de dos casos, para la selección del caso se utilizará la variable **RelAIAP**, los dos casos son: `ValCalPre()` y `ValCalNue()`, el primer caso se selecciona cuando los parámetros pedidos son calculados previamente y se desarrolla de la siguiente forma, se declaran las variables requeridas, se determina la relación AI/AP y el factor alfa para después publicar dichos valores. En el segundo caso se calculan los valores Alcalinidad parcial, intermedia y total de la misma manera que en la función `Alcalinidad` de la figura 3.18, después de calcular dichos valores se realizan las mismas instrucciones que la función `ValCalPre()` para finalmente obtener el resultado de la relación AI/AP y el factor alfa.

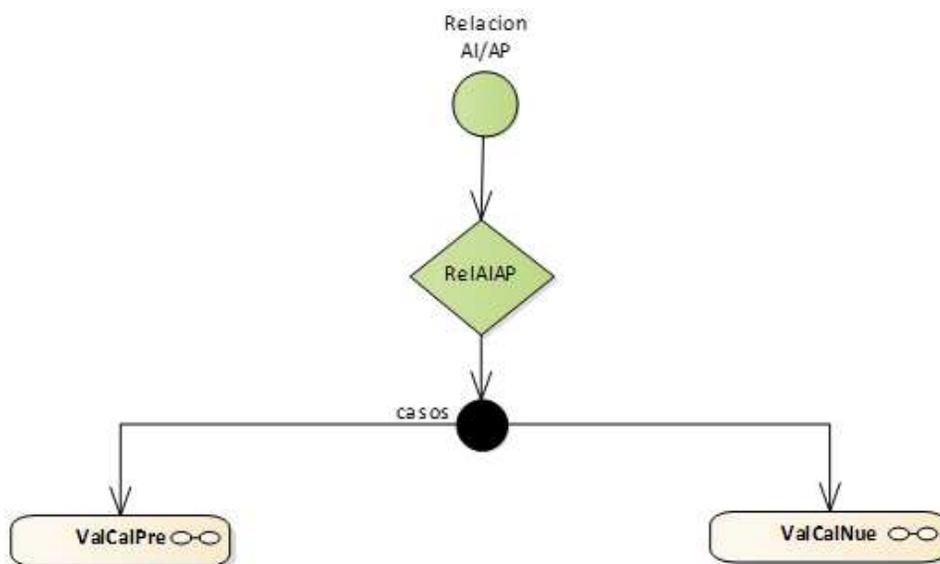


Figura 3.21 Función Relación AI/AP.

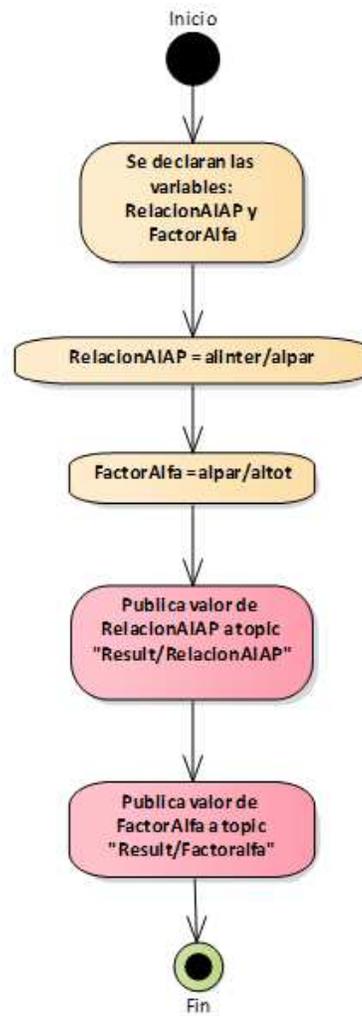


Figura 3.22 Subfunción ValCalPre.

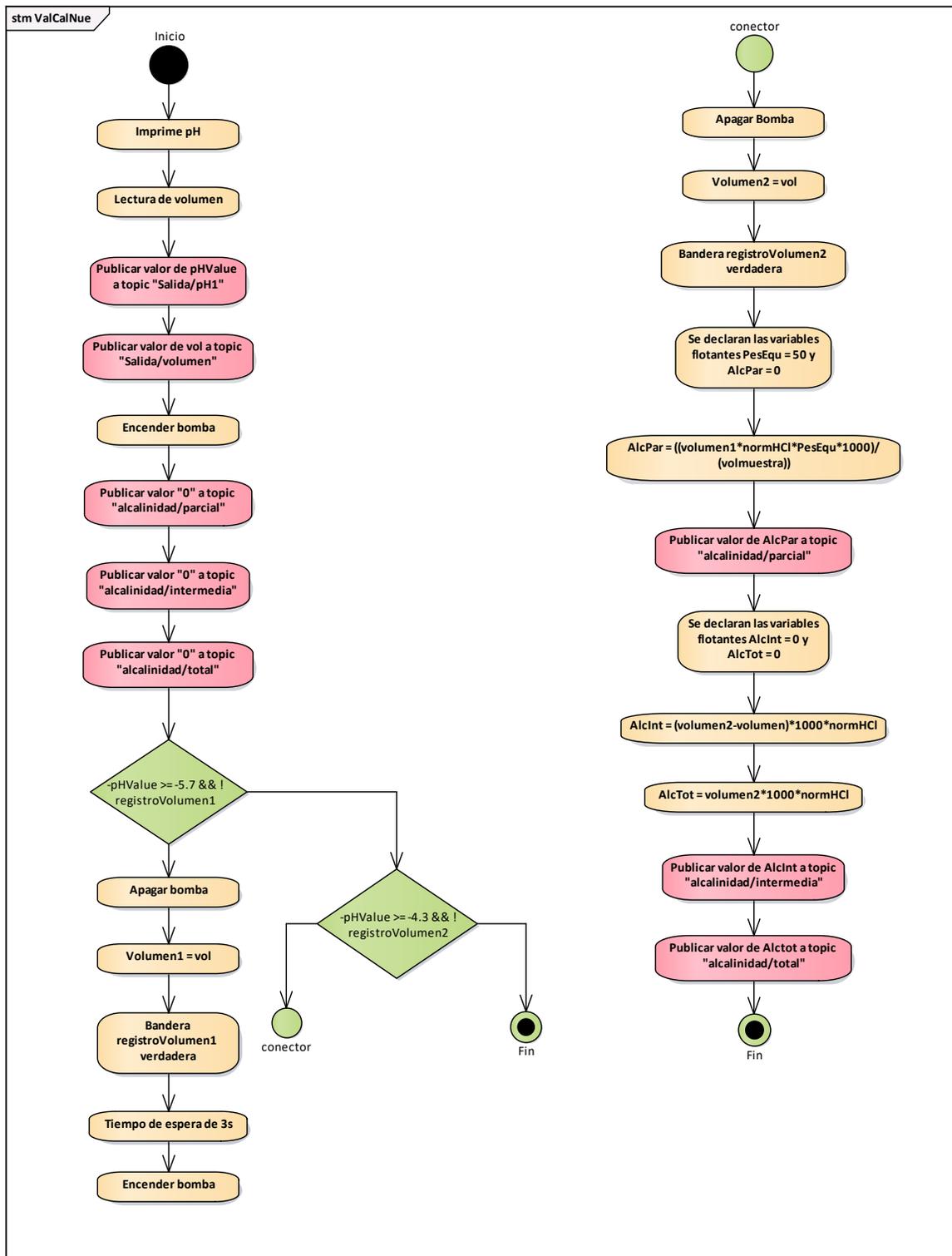


Figura 3.23 Subfunción ValCalNue.

3.5.3. Interfaz de usuario

El desarrollo de la interfaz de usuario se llevó a cabo con Node-RED, herramienta para la creación de páginas web basada en flujos, contiene diversos nodos preprogramados para configurar según las necesidades de la aplicación, también contiene nodos para programar en lenguajes como HTML, CSS, JavaScript etc. Para este sistema se utilizaron los nodos mostrados en la figura siguiente:

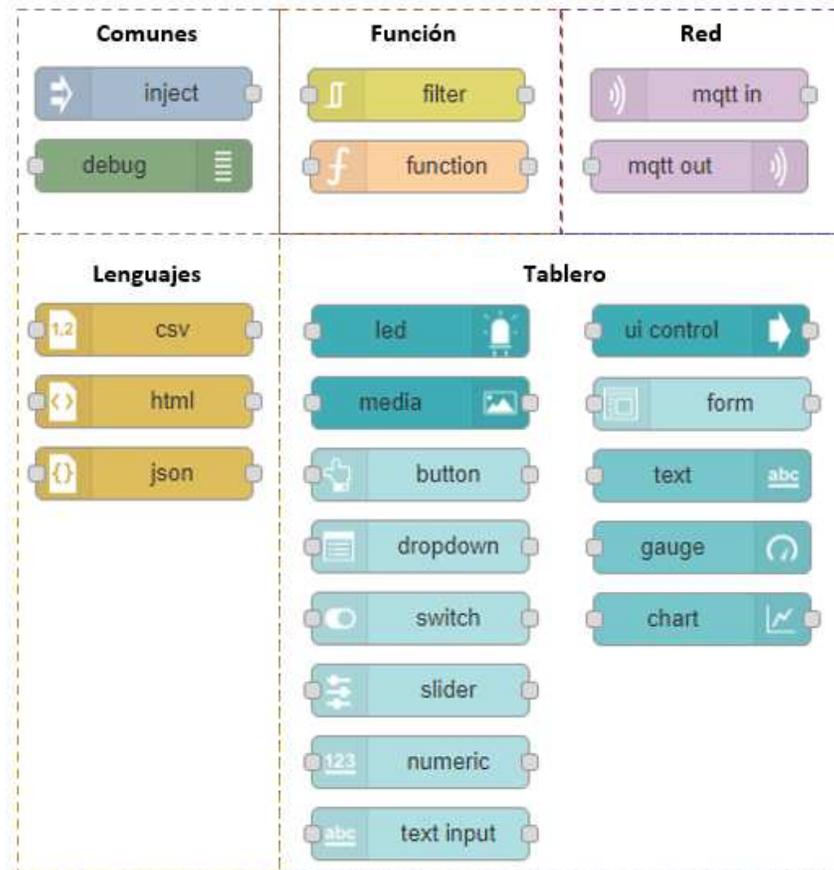


Figura 3.24 Nodos utilizados de Node-RED para la creación de la página web.

Los nodos comunes se utilizan para realizar pruebas de entradas y salidas con el fin de verificar si los resultados a enviar o los resultados obtenidos son correctos. Se utilizaron dos nodos de funciones importantes, estos son: *filter* y *function*, el primero elimina valores repetidos o no deseados al enviar o recibir un dato, el segundo es para desarrollar funciones que la herramienta Node-RED

no contiene, por ejemplo, una función para graficar dos parámetros distintos x vs y . Para el protocolo de comunicación se utilizaron los nodos de red MQTT de entrada y de salida o mejor conocidos como nodos de publicación y suscripción. Los nodos de lenguajes se utilizaron para dar formato a algunos textos o imágenes de la página web. Los nodos más utilizados fueron los nodos *dashboard*, estos son nodos para hacer una página dinámica, se utilizaron principalmente los formularios, los botones, las gráficas, para agregación de imágenes, para agregar texto entre otros.

3.6. Integración de hardware y software

En esta etapa de la metodología se realiza la unión general del sistema completo, es decir, se realiza la comunicación entre el software de la página web con el software que controla la tarjeta ESP32 y se explicará detalladamente cuáles son los pasos a seguir para para cumplir con cada una de las tareas requeridas.

3.6.1. Configuraciones en Node-RED

Para poder realizar la comunicación entre la página web y la tarjeta ESP32 se tuvieron que configurar los nodos de red (nodos MQTT) como se observa en la figura siguiente:

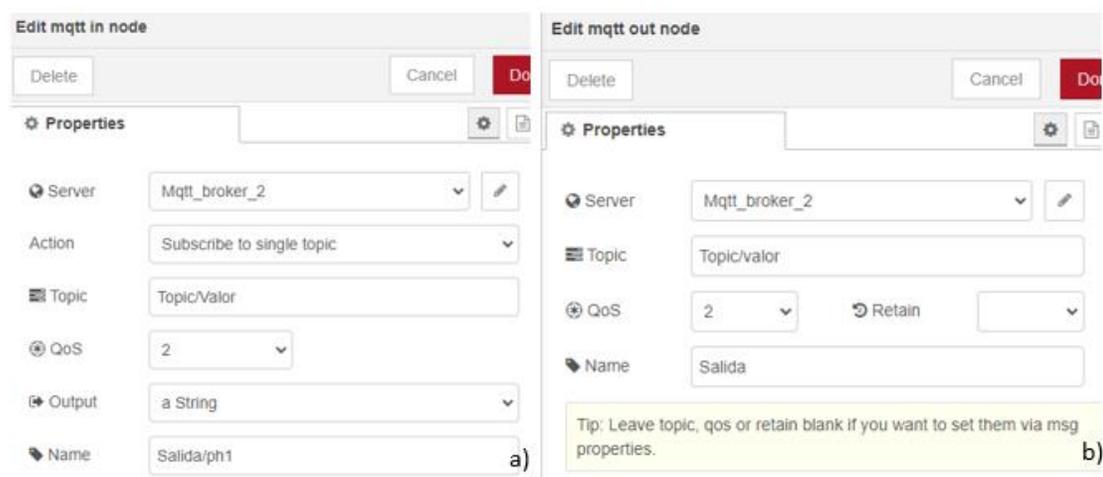


Figura 3.25 Configuración de nodos (a) Nodo MQTT de entrada. (b) Nodo MQTT de salida.

La figura 3.25 muestra la configuración realizada para los nodos MQTT de entrada (nodo de suscripción) y de salida (nodo de publicación). En *Server* se configuró el servidor `Mqtt_broker_2`, este nombre será constante para todos los nodos de red debido a que el broker es único; en `topic` se anota el nombre del tema requerido según sea el caso; el nivel de seguridad utilizado fue QoS2. En el caso de la figura (a) se denota la acción de suscripción a cualquier `topic`, además se escoge cómo se desea que sea el tipo de variable obtenida.

3.6.2. Inicialización del sistema

Para inicializar el sistema, se tiene que activar Node-RED, esto debido a que la página web se desarrolló de forma local, por tanto, las instrucciones son las siguientes:

- 1) Activar Node-RED desde el intérprete de comandos según sea el SO utilizado, para este caso se utilizó Windows. Nota: Al activar Node-RED se activa mosquitto broker en el puerto configurado.
- 2) Para abrir Node-RED desde configuraciones se utiliza la dirección IPV4 más el puerto 1880; para abrir la página web se utiliza la dirección IPV4 más el puerto 1880 y la palabra clave “ui” (interfaz de usuario). Nota: En Node-RED hay distintos permisos según el tipo de usuario, el único que puede modificar es el Administrador, cualquier otro usuario solo puede leer, es decir, solo puede observar los resultados.
- 3) Verificar que la dirección IP en los nodos de protocolo sea la correcta según la red utilizada.
- 4) Subir el programa a la tarjeta ESP32 verificando que la dirección IP de la red utilizada sea la correcta.
- 5) Verificar la conexión entre Hardware y Software, para el primer caso, la tarjeta tiene un led indicador que parpadea cuando el sistema está en espera, para el segundo caso, en la página principal de Node-RED se observa un mensaje de protocolo activo y conexión estable.

- 6) Finalmente, se escoge la función a realizar en cualquier opción del menú principal. Nota: En cada submenú hay una explicación detallada de los pasos a realizar, es un apartado llamado “Instrucciones”.

3.6.3. Secuencia general para la comunicación con el usuario.

En la Figura 3.26 se muestra la secuencia general para realizar la comunicación con el usuario y en la figura 3.27 se observa una secuencia más detallada donde se aprecian las principales funciones utilizadas.

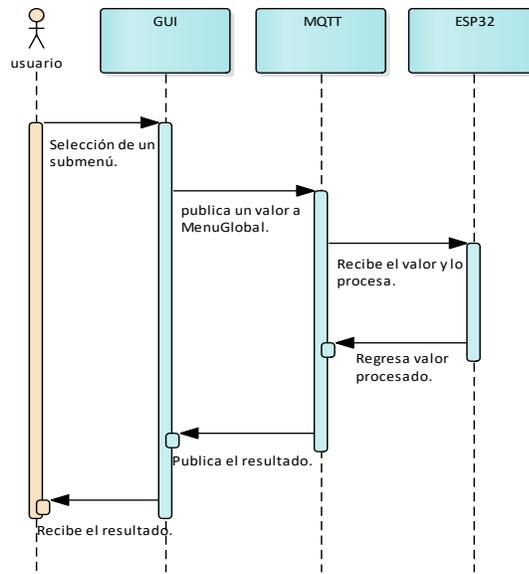


Figura 3.26 Secuencia general para la comunicación con el usuario.

La Figura anterior describe una secuencia general para la comunicación con el usuario, en donde primero el usuario selecciona una opción del menú principal, después la GUI publica un valor a la variable **MenuGlobal** de Arduino con el fin de determinar cuál fue el caso escogido, posteriormente la tarjeta ESP32 recibe el valor para ser procesado en alguna de las funciones mostradas en el apartado 3.5.2, una vez procesados los valores, se publica el resultado a la GUI para ser mostrado al usuario.

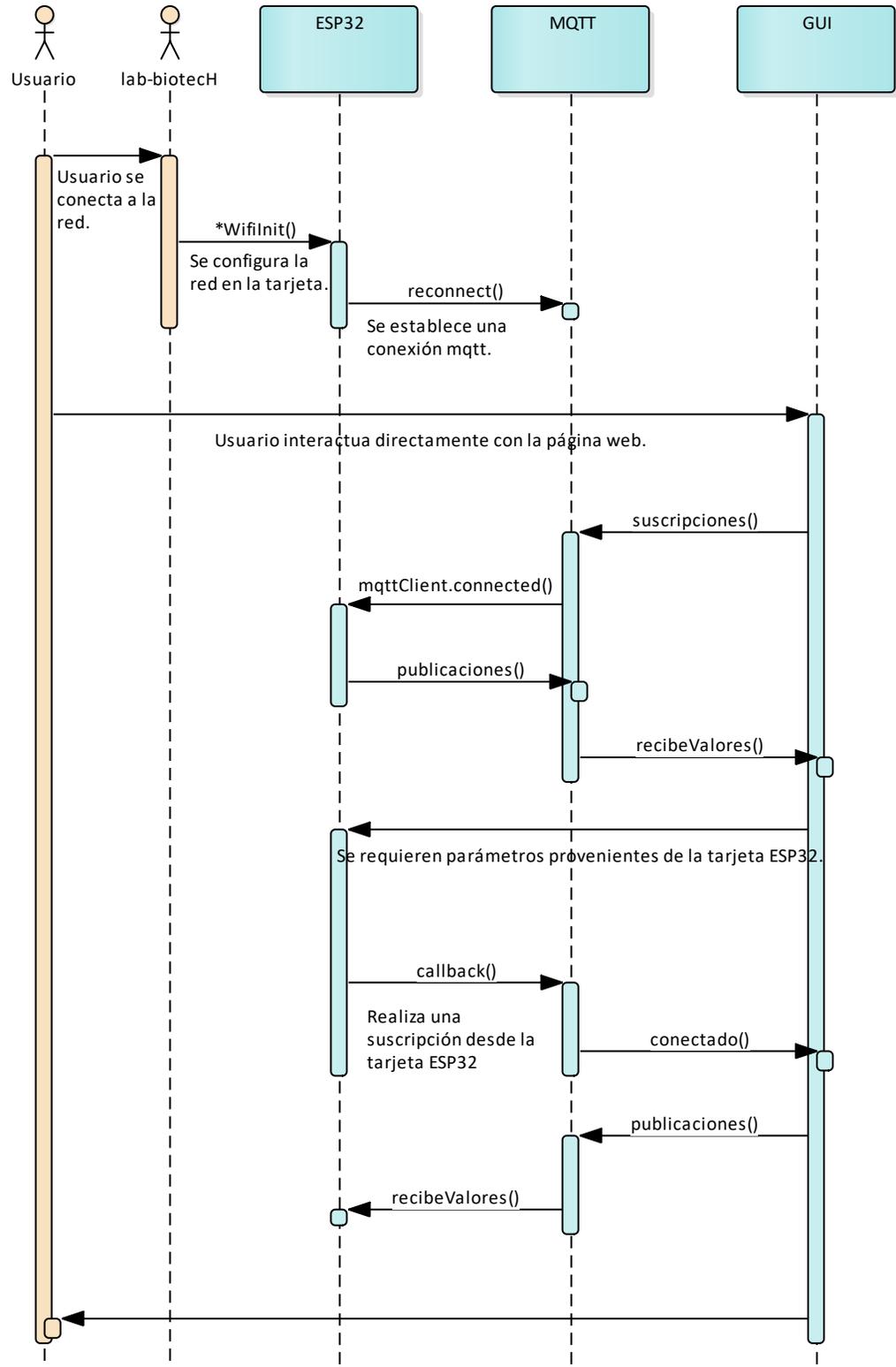


Figura 3.27 Diagrama de la secuencia general para inicializar el sistema.

La secuencia se describe de la siguiente forma:

- 1) El usuario se conecta por medio de algún dispositivo a la red utilizada para el sistema, en este caso es la red lab-biotechH.
- 2) Se configura la misma red en la tarjeta ESP32 por medio de la función `WifiInit()`.
- 3) Por medio de la función `reconnect()` se establece una conexión MQTT con la tarjeta ESP32.
- 4) El usuario indica desde la página web qué es lo que desea realizar.
- 5) Se realizan las suscripciones necesarias de acuerdo a lo que el usuario seleccionó en la página web.
- 6) La tarjeta recibe los datos de la página web por medio de la función `mqttClient.connected()`.
- 7) Los datos son procesados y finalmente se publican resultados por medio de `recibeValores()`.
- 8) La GUI requiere parámetros provenientes de la tarjeta ESP32, éstos pueden ser los valores medidos de cualquiera de los sensores.
- 9) En la función `callback()` se realiza una suscripción desde la tarjeta ESP32.
- 10) Se corrobora la conexión con MQTT por medio de un flujo denominado `conectado()`.
- 11) Se procesan los valores y se realizan las publicaciones.
- 12) Se reciben los valores introducidos por el usuario desde la página web hacia la tarjeta ESP32.
- 13) Finalmente, el usuario observa los resultados obtenidos en la GUI.

Capítulo 4. Resultados

Se integró el HW y SW del sistema obteniendo un sistema general como el que se muestra a continuación (figura 4.1).

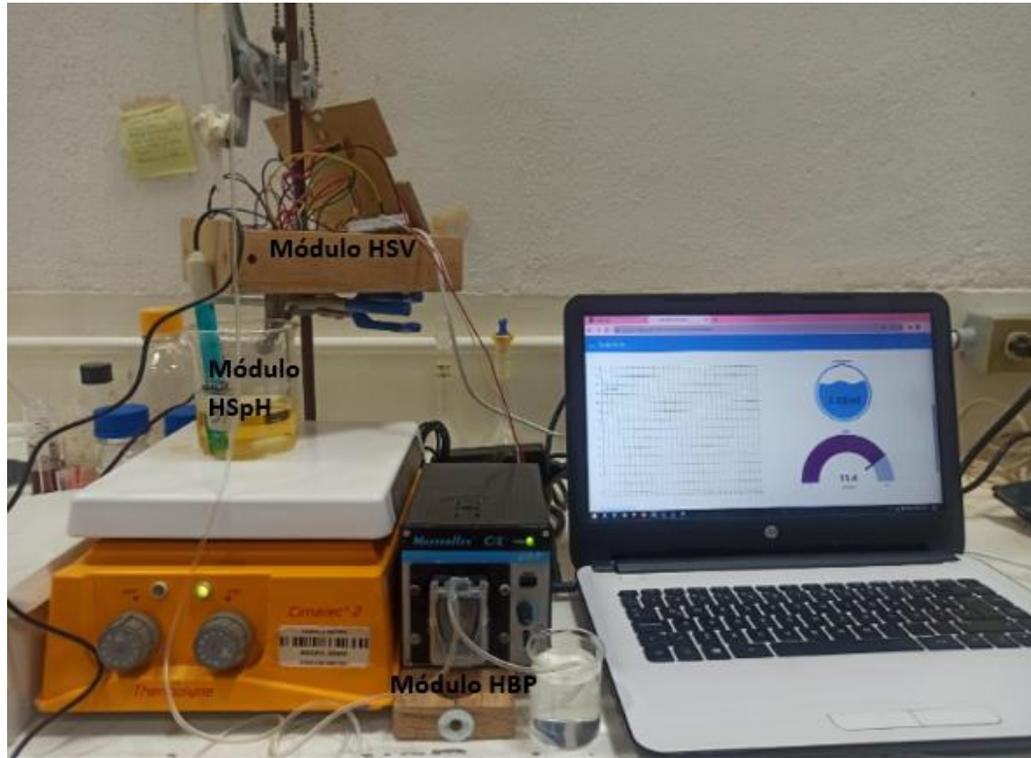


Figura 4.1 HW y SW del sistema integrado.

La página web se compone de una página principal o de bienvenida (figura 4.2) y un menú con 7 opciones (figura 4.3), cada submenú cumple con cada una de las funciones especificadas en el apartado “Funciones del producto”, además cada submenú contiene un apartado de instrucciones para el usuario, así como información relevante respecto a cada parámetro requerido. De la figura 4.4 a la figura 4.9 se observan las instrucciones requeridas para cada menú.

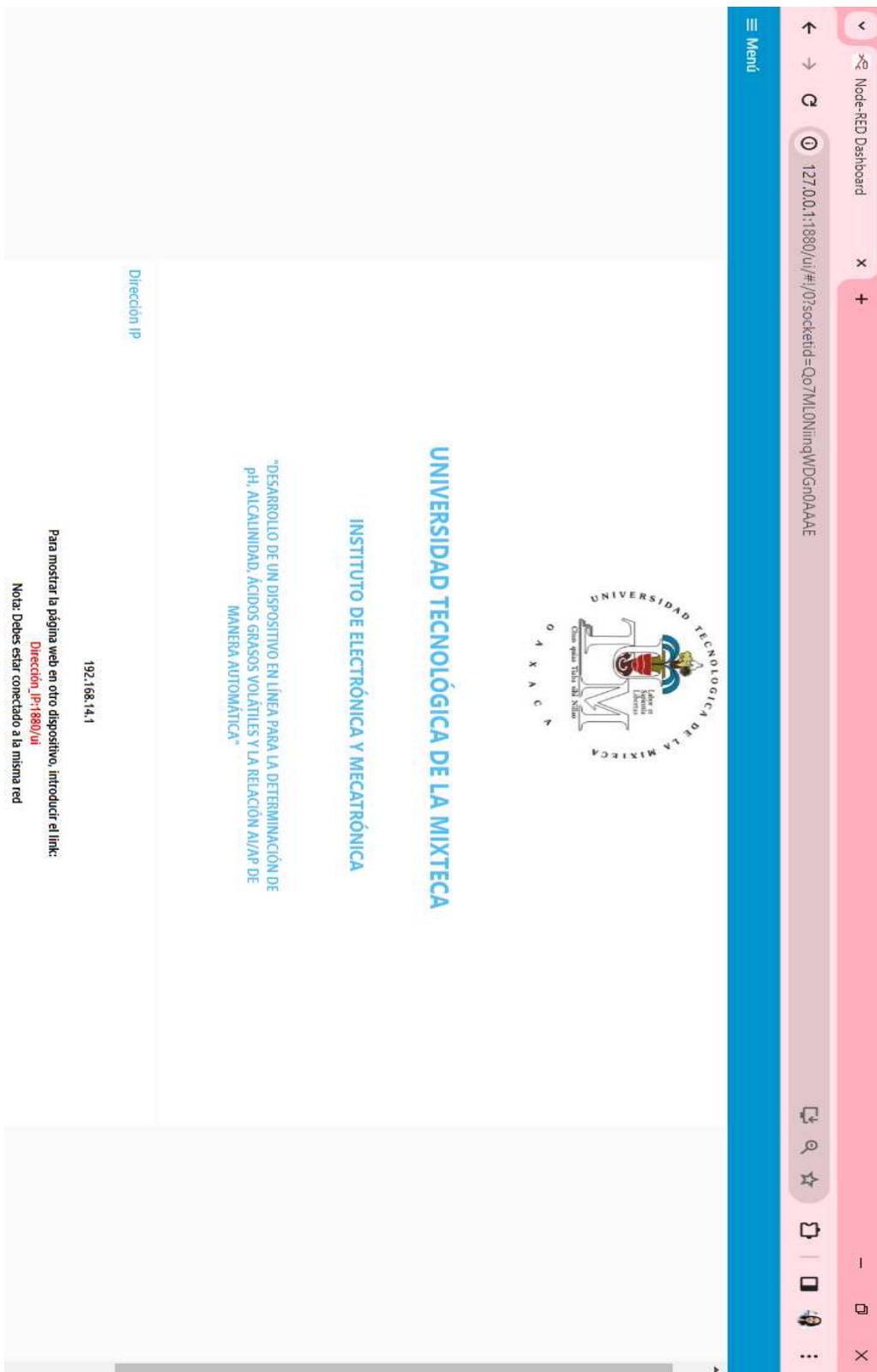


Figura 4.2 Página web (página principal).



Figura 4.3 Opciones en el menú de la página web.

Instrucciones

- La calibración únicamente será necesaria cuando el equipo así lo requiera (cuando sea encendido por primera vez o cuando se deje de usar por un tiempo prolongado).

pH

1. Seleccionar la solución buffer del pH a calibrar.
2. Agregar la solución buffer seleccionada previamente en un recipiente.
3. En la sección **Selección de pH** escoger el pH a calibrar (pH 4 a 7 o pH 7 a 10).
4. Presionar el botón de Activación.
5. Si se seleccionó la calibración de pH 4 a 7, esperar a que el led cambie de color rojo a color amarillo (esto indica que la calibración de pH 4 ha terminado), posteriormente esperar a que el led cambie de color amarillo a color verde (esto indica que la calibración de pH 7 ha terminado).
6. Si se seleccionó la calibración de pH 7 a 10, esperar a que el led cambie de color rojo a color amarillo (esto indica que la calibración de pH 7 ha terminado), posteriormente esperar a que el led cambie de color amarillo a color verde (esto indica que la calibración de pH 10 ha terminado).

Volumen

1. Llenar el depósito con agua o la solución a suministrar y purgar la bomba en el menú **PURGAR BOMBA** (verificar ausencia de burbujas de aire).
2. Seleccionar el matraz volumétrico (5 o 10 mL).
3. Escoger el volumen a calibrar (5 o 10 mL).
4. Presionar el botón de Activación y verificar que el led en la pantalla sea de color rojo.
5. Esperar a que el led cambie de color rojo a color verde, esto significa que la calibración ha terminado.
6. Verificar que el menisco formado en el matraz volumétrico corresponda a la línea de aforo.

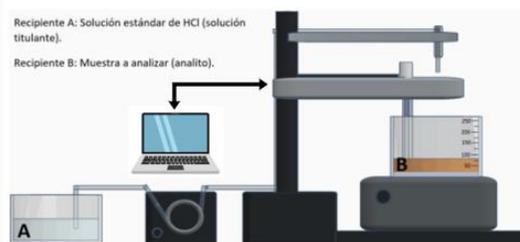
Figura 4.4 Instrucciones del menú Calibración.

☰ Alcalinidad

DATOS IMPORTANTES

- Alcalinidad: Capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones, y representa la suma de las bases que pueden ser tituladas.
- La alcalinidad en muestras de agua está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.
- Representa la capacidad amortiguadora (tampón o buffer) en una muestra de agua.
- Cuando las muestras de agua tienen alcalinidades bajas no tienen la capacidad para oponerse a modificaciones que generan disminuciones de pH (acidificación).
- La alcalinidad total se mide en términos de CaCO_3 (mg/L o ppm) que contiene la muestra de agua.

DISPOSITIVO



Recipiente A: Solución estándar de HCl (solución titulante).

Recipiente B: Muestra a analizar (analito).

INSTRUCCIONES

1. Se requiere HCl previamente valorado.
2. Transferir 80 mL de muestra en un recipiente de capacidad de 250 mL.
3. Adicionar 4 gotas de naranja de metilo para observar el punto de equivalencia.
4. En **DATOS REQUERIDOS** introducir los siguientes valores: Volumen de la muestra (mL) y Normalidad del HCl.
5. Presionar el botón de Activación y aparecerá un icono de carga indicando que el dispositivo inició su proceso.

Figura 4.5 Instrucciones del menú Alcalinidad.

☰ Acidez Total

Instrucciones

- Se requiere NaOH previamente valorado.
- Transferir 80 ml de muestra en un recipiente de capacidad de 250 mL.
- Adicionar 4 gotas fenolftaleína a la muestra como indicador del punto final de la titulación.
- En **Determinación de la acidez** introducir el volumen de la muestra.
- Presionar el botón ENVIAR.
- Presionar el botón de Activación y aparecerá un icono de carga indicando que el dispositivo inició su proceso.

Figura 4.6 Instrucciones del menú Acidez Total.

☰ AGV

DATOS IMPORTANTES

- Los ácidos grasos de cadena corta o ácidos grasos volátiles (AGV) son un subgrupo de ácidos grasos con cadenas carbonadas de menos de seis carbonos. Su volatilidad se debe a la corta cadena carbonada que poseen.
- Los AGV desempeñan un papel importante en la rápida puesta en marcha y el funcionamiento estable de los reactores anaerobios.
- La alimentación de materias primas ricas en energía aumenta la producción de AGV que son los precursores del metano.
- Son ácidos que reducen el pH, por lo que deben amortiguarse en el sistema acuoso de un digestor.

INSTRUCCIONES

1. Se requiere HCl 1 N previamente valorado.
2. Transferir 80 mL de muestra en un recipiente de capacidad de 250 mL.
3. Adicionar 4 gotas de naranja de metilo para observar el punto de equivalencia.
4. En **DATOS REQUERIDOS** introducir los siguientes valores: Normalidad de HCl y Volumen de la muestra (mL).
5. Presionar el botón de Activación y aparecerá un icono de carga indicando que el dispositivo inició su proceso.

Figura 4.7 Instrucciones del menú AGV.

Relación AI/AP

DATOS IMPORTANTES

- La medición de la capacidad amortiguadora de un sistema es la relación AI/AP, que es la valoración de la alcalinidad parcial (AP) debida al bicarbonato y la alcalinidad intermedia (AI) debida a los AGV. (Ripley et al, 1986)
- Relación AI/AP > 0.3 indica la aparición de alteraciones en el proceso de digestión anaerobia.
- Factor alfa > 0.7 indica alteraciones e inestabilidad en el proceso de digestión anaerobia.
- Si la relación AI/AP > 0.3 y Factor alfa > 0.7 se recomienda realizar acciones correctivas en el reactor anaerobio.

INSTRUCCIONES

En **OPCIONES** presionar uno de los dos botones que indica la función a realizar (Opción 1: VALORES CALCULADOS PREVIAMENTE que determinará la relación de acuerdo a los valores determinados en el menú Alcalinidad y Opción 2: CALCULAR VALORES AI, AP, AT que primero determinará los valores AI, AP, AT y después la relación AI/AP).

Opción 1:

1. En el formulario **Valores calculados previamente** introducir los siguientes valores: Alcalinidad parcial, Alcalinidad intermedia y Alcalinidad total.
2. Presionar el botón de Activación y aparecerá un icono de carga que indica que el dispositivo inició su proceso.

Opción 2:

1. Se requiere HCl previamente valorado.
2. Transferir 80 mL de muestra en un recipiente de capacidad de 250 mL.
3. En **Calcular valores nuevamente** introducir los siguientes valores: Normalidad de HCl y Volumen de la muestra.
4. Presionar el botón de Activación y aparecerá un icono de carga que indica que el dispositivo inició su proceso.

Figura 4.8 Instrucciones del menú Relación AI/AP.

Purgar Bomba

Instrucciones

- Transferir agua destilada en el recipiente de suministro.
- Presionar el switch de Activación (botón de seguridad para que el sistema no empiece antes de tiempo).
- Presionar el switch ON de purgar bomba para iniciar el sistema.
- Al terminar el proceso de purga, cambiar el suministro por la solución titulante a utilizar.
- Presionar el switch ON de purgar bomba para iniciar el sistema.
- Cuando la bomba termine de purgar, verificar que no haya burbujas en el interior de la manguera.
- Si hay burbujas en la manguera, volver a purgar la bomba.

Figura 4.9 Instrucciones del menú Purgar Bomba.

4.1. Inicialización del sistema

Anteriormente se mencionó que el desarrollo de la página web se hizo de manera local, por lo tanto, para activar el servidor se tiene que encender Node-RED desde el símbolo del sistema como se observa en la figura siguiente:

```
node-red
Microsoft Windows [Versión 10.0.19045.3930]
(c) Microsoft Corporation. Todos los derechos reservados.

C:\Users\fer_p>node-red
26 Jan 14:00:22 - [info]
Welcome to Node-RED
=====
26 Jan 14:00:22 - [info] Node-RED version: v3.0.2
26 Jan 14:00:22 - [info] Node.js version: v18.14.0
26 Jan 14:00:22 - [info] Windows_NT 10.0.19045 x64 LE
26 Jan 14:00:27 - [info] Loading palette nodes
26 Jan 14:00:34 - [info] Dashboard version 3.3.1 started at /ui
26 Jan 14:00:34 - [info] Settings file : C:\Users\fer_p\.node-red\settings.js
26 Jan 14:00:34 - [info] Context store : 'default' [module=memory]
26 Jan 14:00:34 - [info] User directory : \Users\fer_p\.node-red
26 Jan 14:00:34 - [warn] Projects disabled : editorTheme.projects.enabled=false
26 Jan 14:00:34 - [info] Flows file : \Users\fer_p\.node-red\flows.json
26 Jan 14:00:34 - [info] Server now running at http://127.0.0.1:1880/
26 Jan 14:00:34 - [warn]

-----
Your flow credentials file is encrypted using a system-generated key.

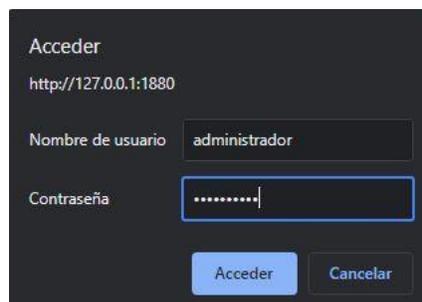
If the system-generated key is lost for any reason, your credentials
file will not be recoverable, you will have to delete it and re-enter
your credentials.

You should set your own key using the 'credentialSecret' option in
your settings file. Node-RED will then re-encrypt your credentials
file using your chosen key the next time you deploy a change.

-----
26 Jan 14:00:34 - [info] Starting flows
26 Jan 14:00:35 - [info] Started flows
```

Figura 4.10 Activación de Node-RED desde el símbolo del sistema.

Posteriormente en el navegador de preferencia se inserta el siguiente link: <http://127.0.0.1:1880/ui>, que indica la dirección del localhost, el puerto utilizado y la palabra *ui* de interfaz de usuario. La primera pantalla que sale es la de inicio de sesión en la que se solicita el usuario y contraseña, el usuario principal es el administrador quien puede leer y escribir en toda la interfaz, otro usuario es el de solo lectura. En la figura 4.11 se muestra el inicio de sesión para el administrador, en la figura 4.12 se observa el caso en que no se tenga la contraseña o usuario correcto, de lo contrario, la pantalla principal es la mostrada en la figura 4.2.



Acceder
http://127.0.0.1:1880

Nombre de usuario

Contraseña

Figura 4.11 Inicio de sesión a la página web.

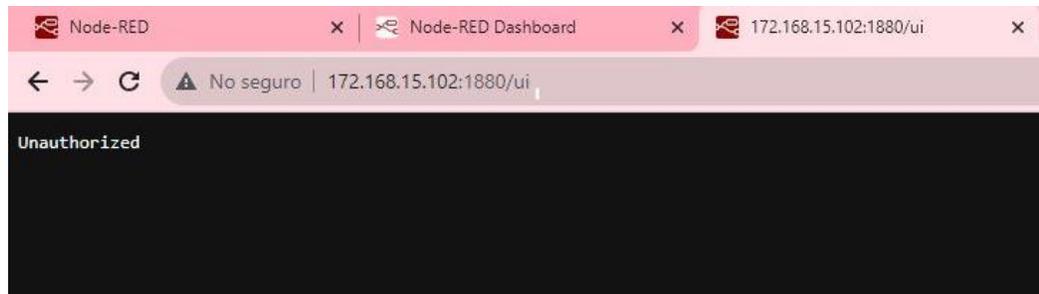


Figura 4.12 Inicio de sesión no autorizado.

Todo lo anterior se realiza una vez el programa de Arduino haya sido compilado y subido a la tarjeta ESP32 verificando que se haya configurado la misma red.

4.2. Pruebas de Aceptación

Para verificar el funcionamiento correcto del sistema se proponen dos tipos de pruebas, las pruebas de caja negra y las pruebas de caja gris, en las primeras se desconoce la estructura interna del sistema, no se sabe la tecnología, arquitectura o estructura utilizada, dichas pruebas se diseñan a partir de la observación de las entradas y salidas; las pruebas de caja gris consisten en la evaluación del sistema dividiéndolo en subsistemas.

4.2.1. Pruebas de caja negra

Se proponen los siguientes casos:

1. Calibración de volumen 10 mL

Se seleccionó el menú *Calibración* y submenú *Volumen*, se escogió un volumen de 10 mL de entrada como se muestra en la figura 4.13.

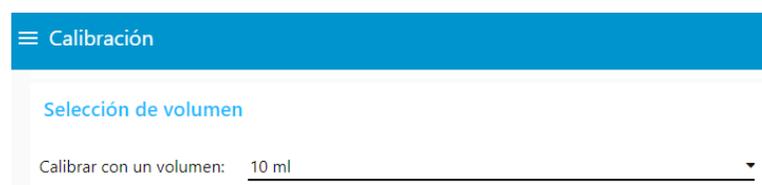


Figura 4.13 Selección de volumen a calibrar.

Se inició automáticamente la bomba peristáltica llenando un matraz volumétrico de 10 mL gota por gota. Como salida se observó la gráfica de volumen de la figura 4.14 en donde el volumen máximo mostrado fue 10.06 y el led indicador se iluminó en color verde.



Figura 4.14 Salida para el menú calibración de volumen a 10 mL.

2. Titulación de HCl 0.02N

En este caso se realizará una valoración acido-base, utilizando como patrón primario carbonato de sodio en 25 mL de agua y 4 gotas de naranja de metilo. Como valor de entrada se escribió la cantidad de carbonato (en gramos) utilizado para la muestra.

Figura 4.15 Entrada para la titulación HCl 0.02N.

La salida fue la siguiente:

Resultados HCl 0.02N

Volumen gastado: **24.367 mL**

Normalidad Real: **0.021 N Teórica**

Figura 4.16 Salida para el menú titulación HCl 0.02N.

En la figura 4.16 se observa una normalidad de 0.021, comparando este valor con la normalidad dada de entrada (normalidad medida manualmente) se observa una diferencia mínima por lo que la salida es congruente.

3. Alcalinidad

Para las pruebas de alcalinidad se utilizaron 80 mL de una muestra de una planta de agua y como suministro HCl valorado previamente. Los valores de entrada requeridos se observan en la figura 4.17.

DATOS REQUERIDOS

Volumen de la muestra (ml): *	Normalidad del HCl: *
80	0.02
<input type="button" value="ENVIAR"/>	<input type="button" value="CANCELAR"/>
<input type="button" value="ENVIAR"/>	<input type="button" value="CANCELAR"/>

Figura 4.17 Entrada requerida para el menú Alcalinidad.

Los resultados fueron los siguientes:

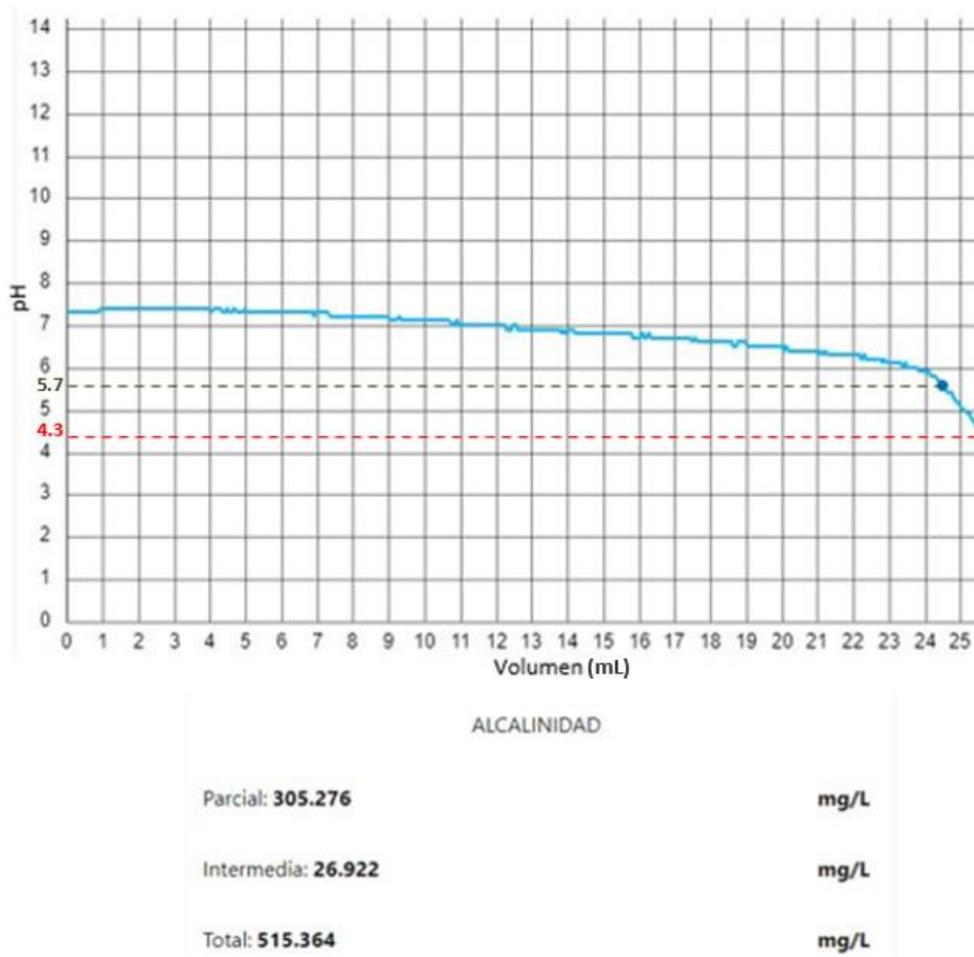


Figura 4.18 Salida mostrada para el menú Alcalinidad.

En la gráfica mostrada en la figura 4.18 se observan dos puntos importantes para la determinación de la alcalinidad, estos son en un pH 5.7 y 4.3, que determinan la alcalinidad parcial debido a los bicarbonatos (HCO_3^-) y la alcalinidad intermedia debida a los ácidos grasos, respectivamente. Así mismo se observa que mientras el volumen aumenta, el pH disminuye, esto sucede debido a que para la determinación de Alcalinidad se realizó por medio de titulaciones químicas ácido-base.

4. Acidez total

Se utilizaron 80 mL de la muestra con 4 gotas de fenolftaleína y para el suministro NaOH 0.1N valorado previamente. Como valor de entrada únicamente se pidió el volumen de la muestra utilizado.

Determinación de la Acidez

Volumen de la muestra (ml): *

80

ENVIAR

Figura 4.19 Entrada requerida para el menú Acidez total.

El resultado obtenido se muestra a continuación:

Resultado

Acidez total en mg/L de CaCO₃: **56.088**

Figura 4.20 Salida obtenida para el menú Acidez total.

La acidez fue determinada mediante titulación por NaOH, ésta se determinó en mg/L de carbonato de calcio.

5. AGV

Para el menú Ácidos Grasos Volátiles se utilizó una muestra de 80 mL proveniente de un digestor anaerobio con un suministro de HCl 1N previamente valorado. La entrada requerida para esta función se muestra se observa en la figura 4.21.

DATOS REQUERIDOS

Normalidad del HCl: *

1

Volumen de la muestra (ml): *

80

ENVIAR

CANCELAR

ENVIAR

CANCELAR

Figura 4.21 Entrada requerida para el menú AGV.

La salida fue la siguiente:

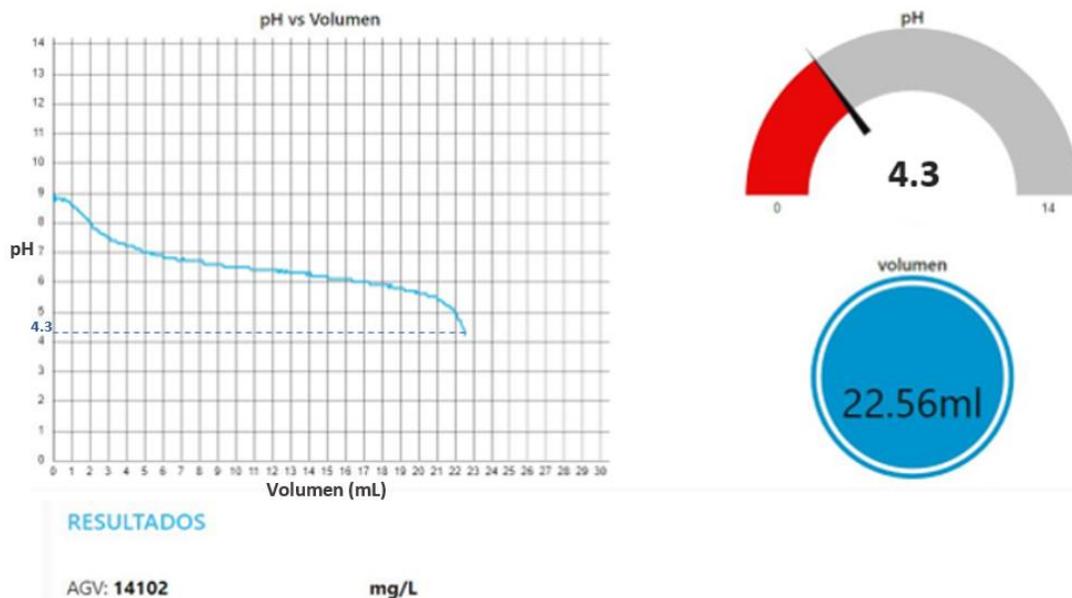


Figura 4.22 Salida mostrada para el menú AGV.

Para la determinación de AGV se utilizó una titulación con HCl a un punto final de 4.3 de pH como se observa en la gráfica de la figura 4.22.

6. Relación AI/AP

En el submenú de la página Web “Relación AI/AP” se muestran dos opciones: *i)* VALORES CALCULADOS PREVIAMENTE y *ii)* CALCULAR VALORES AI, AP Y AT. Para la prueba de caja negra se seleccionó la opción *i* del submenú, para lo cual se utilizaron los siguientes valores de entrada: AI (1666.6), AP (9999.601) y AT (17665.961) calculados previamente a partir de una muestra proveniente de un proceso de digestión anaerobia. Los valores de entrada se muestran en la figura 4.23.

Valores calculados previamente

Alcalinidad parcial (mg/L): *	9999.601
Alcalinidad intermedia (mg/L): *	1666.6
Alcalinidad total (mg/L): *	17665.961

ENVIAR
CANCELAR

Figura 4.23 Entrada requerida para el menú Relación AI/AP.

La salida obtenida fue la siguiente:

RESULTADOS

Relación AI/AP: 0.16	Si Relación $\frac{AI}{AP} \leq 0.3 \rightarrow$ Es estable
Factor alfa: 0.566	Si Factor alfa $\leq 0.7 \rightarrow$ Es estable

Figura 4.24 Salida obtenida del menú Relación AI/AP.

En la figura 4.24 se observa una relación AI/AP con valor de 0.16 y factor alfa 0.566, ésto indica una muestra estable debido a que cumplen las siguientes condiciones:

$$\text{Si Relación } \frac{AI}{AP} \leq 0.3 \rightarrow \text{Es estable}$$

$$\text{Si Factor alfa } \leq 0.7 \rightarrow \text{Es estable}$$

4.2.2. Prueba de caja gris

Para la prueba de caja gris se seleccionó la opción *ii* del submenú “Relación AI/AP”, por tener el mayor número de pasos. Los valores de entrada fueron: Normalidad de la solución ácida, previamente valorada (0.021N) y el volumen de la muestra (80 mL).

El flujo de seguimiento es el siguiente:

El usuario escribe los valores de entrada requeridos, como se observa en la figura 4.25.

Figura 4.25 Valores de entrada requeridos.

El flujo utilizado para pedir cada uno de los valores de entrada consiste en 3 nodos (Figura 4.26).

- a) Primer nodo: formulario para escribir el valor deseado.
- b) Segundo nodo: función que contiene el siguiente fragmento de código escrito en JavaScript:

```
var valor = msg.payload.valor;
msg.payload = parseFloat(valor);
return msg;
```

El código indica que toma un mensaje de entrada, extrae una propiedad llamada 'valor', convierte su valor en un número de punto flotante y luego actualiza la carga útil del mensaje con ese nuevo valor.

- c) Tercer nodo: publicación del protocolo MQTT, en este caso los topics asignados son int/AIAPnorm e int/AIAPvolm.

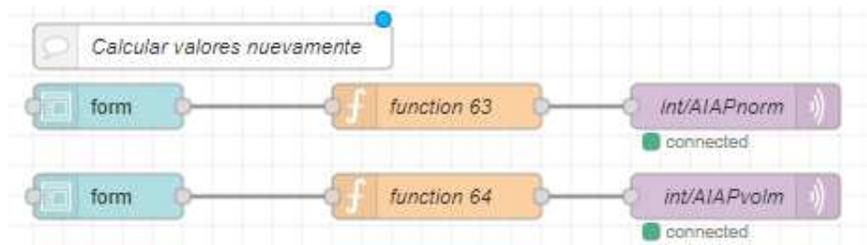


Figura 4.26 Flujo en Node-RED para pedir valores de entrada al usuario.

Una vez enviados los valores de entrada se activan las funciones de pH y de volumen, publicando sus respectivos valores por medio de las siguientes líneas en Arduino:

```
mqttClient.publish("Salida/ph1", String(pHValue,1).c_str());
mqttClient.publish("Salida/volumen", String(vol,2).c_str());
```

Posterior a eso se activa la bomba peristáltica por medio de la siguiente línea:

```
digitalWrite(bomba,HIGH);
```

A continuación, hay dos condiciones para guardar el volumen obtenido a un pH 5.7 y el volumen obtenido hasta el pH 4.3, después de obtener ambos valores, se realizan los cálculos necesarios para obtener la alcalinidad. Para ello se utilizan las variables publicadas desde Node-RED y suscritas por la ESP32, dichas variables fueron previamente convertidas a valores flotantes.

Una vez obtenidos los resultados de Alcalinidad (intermedia, parcial y total), se procede a calcular la relación AI/AP y el factor alfa para finalmente publicar los valores al usuario, para ello se realizó la publicación desde Arduino con las siguientes líneas de código:

```
mqttClient.publish("Result/RelacionAIAP",String(RelacionAIAP,3).c_str);
mqttClient.publish("Result/Factoralf", String(FactorAlfa,3).c_str());
```

Y se recibió en Node-RED por medio del flujo mostrado a continuación:

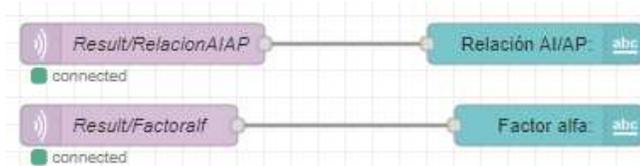


Figura 4.27 Flujo de recepción de datos desde Arduino.

Obteniendo como resultado lo siguiente:

RESULTADOS

Relación AI/AP: **0.16** Si Relación $\frac{AI}{AP} \leq 0.3 \rightarrow$ Es estable
 Factor alfa: **0.566** Si Factor alfa $\leq 0.7 \rightarrow$ Es estable

Figura 4.28 Resultado obtenido para la prueba de caja gris.

4.2.3. Análisis del protocolo MQTT en Wireshark

En este apartado se describen los paquetes del protocolo para una prueba del menú Relación AI/AP realizada con los siguientes valores de entrada (Figura 4.29): AI (24.358), AP (358.159) y AT (597.412). En la figura 4.30 se observa un breve diagrama del flujo de comunicación utilizado:

Valores calculados previamente

Alcalinidad parcial (mg/L):*
358.159

Alcalinidad intermedia (mg/L):*
24.358

Alcalinidad total (mg/L):*
597.412

ENVIAR CANCELAR

Figura 4.29 Valores de entrada de la prueba de Alcalinidad para un análisis del protocolo MQTT en Wireshark.

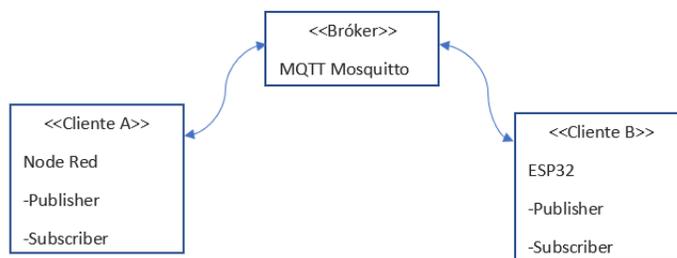


Figura 4.30 Diagrama del flujo de la comunicación del protocolo MQTT.

No.	Time	Source	Destination	Protocol	Length	Info
17	6.083775	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	81	Connect Command
19	6.084382	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	58	Connect Ack
21	6.089808	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	72	Subscribe Request (id=2) [menu/global]
22	6.090282	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	59	Subscribe Ack (id=2)

Figura 4.31 Tráfico de red registrado durante la operación de suscripción.

En la figura 4.31 se observan cuatro paquetes MQTT intercambiados entre el broker y suscriptor en el siguiente orden:

1. Connect: El suscriptor envía una solicitud de conexión al broker.
2. Connectack: El broker confirma la recepción del comando de conexión y confirma la conexión.
3. Subscribe: El suscriptor se suscribe a un tema específico.
4. Suback: El broker confirma la suscripción.

Los paquetes más relevantes de esta comunicación son el comando CONNECT y la solicitud SUBSCRIBE. Por lo tanto, se analizarán a profundidad.

El paquete CONNECT corresponde a la solicitud de conexión del suscriptor al broker, en la figura 4.32 se observan los campos más relevantes: Nombre del protocolo MQTT, versión v3.1.1, nivel de QoS 0, mantener activo durante 15 segundos y el ID del cliente arduinoClient.

```

MQ Telemetry Transport Protocol, Connect Command
  > Header Flags: 0x10, Message Type: Connect Command
    Msg Len: 25
    Protocol Name Length: 4
    Protocol Name: MQTT
    Version: MQTT v3.1.1 (4)
  > Connect Flags: 0x02, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget), Clean Session Flag
    0... .... = User Name Flag: Not set
    .0.. .... = Password Flag: Not set
    ..0. .... = Will Retain: Not set
    ...0 0... = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... .0.. = Will Flag: Not set
    .... ..1. = Clean Session Flag: Set
    .... ...0 = (Reserved): Not set
    Keep Alive: 15
    Client ID Length: 13
    Client ID: arduinoClient
  
```

Figura 4.32 Comando CONNECT del protocolo MQTT.

El temporizador keep Alive es uno de los parámetros configurados cuando se establece una conexión entre el broker y un cliente. Es un valor numérico expresado en segundos que indica el tiempo máximo que puede transcurrir entre diferentes mensajes enviados por el cliente. Durante la fase de conexión, el temporizador se carga con el valor configurado en segundos. Posteriormente, el temporizador se reduce cada segundo y se recarga nuevamente solo cuando el cliente envía un mensaje. Por lo general, cuando el temporizador transcurre y no hay mensajes disponibles, el cliente enviará un mensaje de PING al broker para notificarle que todavía está conectado. Esto iniciará un protocolo de enlace entre el cliente y el broker en una solicitud y respuesta de PING. En la figura 4.33 se observan estos paquetes.

No.	Time	Source	Destination	Proto	Length	Info
62	21.226854	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	56	Ping Request
63	21.227633	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	56	Ping Response
81	36.177195	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	56	Ping Request
82	36.177548	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	56	Ping Response

Figura 4.33 Paquetes de los mensajes PING.

El paquete SUBSCRIBE enviado desde el cliente al broker corresponde a la solicitud de suscripción del suscriptor al broker sobre el topic “menu/global” (Figura 4.34).

```

MQ Telemetry Transport Protocol, Subscribe Request
  > Header Flags: 0x82, Message Type: Subscribe Request
    Msg Len: 16
    Message Identifier: 2
    Topic Length: 11
    Topic: menu/global
    Requested QoS: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
  
```

Figura 4.34 Solicitud de SUSCRIPCIÓN del protocolo MQTT.

En la figura 4.35 se observan todos los topics a los que se realizaron las suscripciones:

```
Subscribe Request (id=10) [calibrar/volumen], Subscribe Request (id=11) [int/volmuestra], Subscribe Request (id=12) [int/normHCl], Subscribe Request (id=13)-
Subscribe Request (id=14) [AGV/VolmAGV], Subscribe Request (id=15) [Entrada/Bomba], Subscribe Request (id=16) [Respuesta/BotonVirtual], Subscribe Request (i-
Subscribe Request (id=2) [menu/global]
Subscribe Request (id=21) [int/AIAPnorm], Subscribe Request (id=22) [int/AIAPvolm], Subscribe Request (id=23) [valor1/volMatraz]
Subscribe Request (id=24) [valor2/norDeseada]
Subscribe Request (id=3) [Salida/Activacion], Subscribe Request (id=4) [Entrada/gramos1], Subscribe Request (id=5) [Entrada/gramos2], Subscribe Request (id=-
Subscribe Request (id=7) [Entrada/gramos4], Subscribe Request (id=8) [Salida/OpcCalib], Subscribe Request (id=9) [calibrar/pH]
```

Figura 4.35 Suscripciones realizadas.

En la figura 4.36 se observa el tráfico de red para la solicitud de PUBLICACIÓN respecto a los datos de entrada para el cálculo de la relación AI/AP.

No.	Time	Source	Destination	Proto	Lengt	Info
91	42.031814	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	78	Publish Message [valorIn/alpar]
93	42.129209	172.168.15.101	172.168.15.102	MQTT	103	Publish Message [valorIn/alinter], Publish Message [valorIn/altot]

Figura 4.36 Solicitud de PUBLICACIÓN.

Los paquetes para este caso son los siguientes:

```

MQ Telemetry Transport Protocol, Publish Message
  Header Flags: 0x30, Message Type: Publish Message, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget)
    0011 .... = Message Type: Publish Message (3)
    .... 0... = DUP Flag: Not set
    .... 00. = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... ...0 = Retain: Not set
  Msg Len: 22
  Topic Length: 13
  Topic: valorIn/alpar
  Message: 3335382e313539

```

```

0000 30 c6 f7 28 a3 a4 54 8c a0 73 dd 01 08 00 45 00 0..(..T..s...E.
0010 00 40 53 92 40 00 80 06 2f 0a ac a8 0f 65 ac a8  @S@.../...e..
0020 0f 66 07 5b fe ec f1 29 81 04 60 9d 2c be 50 18  f[...],P
0030 fa 68 67 4d 00 00 30 16 00 0d 76 61 6c 6f 72 49  hgM..0...valorI
0040 6e 2f 61 6c 70 61 72 33 35 38 2e 31 35 39  n/alpar3 58.159

```

Figura 4.37 Paquete 91 de la solicitud PUBLICACIÓN.

```

    MQ Telemetry Transport Protocol, Publish Message
    Header Flags: 0x30, Message Type: Publish Message, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget)
    0011 .... = Message Type: Publish Message (3)
    .... 0... = DUP Flag: Not set
    .... .00. = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... ...0 = Retain: Not set
    Msg Len: 23
    Topic Length: 15
    Topic: valorIn/alinter
    Message: 32342e333538
    MQ Telemetry Transport Protocol, Publish Message
    Header Flags: 0x30, Message Type: Publish Message, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget)
    0011 .... = Message Type: Publish Message (3)
    .... 0... = DUP Flag: Not set
    .... .00. = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... ...0 = Retain: Not set
    Msg Len: 22
    Topic Length: 13
    Topic: valorIn/altot
    Message: 3539372e343132

```

```

0000 30 c6 f7 28 a3 a4 54 8c a0 73 dd 01 08 00 45 00 0..(..T..s...E.
0010 00 59 53 93 40 00 80 06 2e f0 ac a8 0f 65 ac a8 .YS.@... ..e...
0020 0f 66 07 5b fe ec f1 29 81 1c 60 9d 2c be 50 18 .f:[...] ...',.P.
0030 fa 68 d7 10 00 00 30 17 00 0f 76 61 6c 6f 72 49 .h...0. ..valorI
0040 6e 2f 61 6c 69 6e 74 65 72 32 34 2e 33 35 38 30 n/alinte r24.3580
0050 16 00 0d 76 61 6c 6f 72 49 6e 2f 61 6c 74 6f 74 ..valor In/altot
0060 35 39 37 2e 34 31 32 597.412

```

Figura 4.38 Paquete 93 de la solicitud PUBLICACIÓN.

En la figura 4.37 y 4.38 se observan los campos topic y mensaje, en donde se obtienen los siguientes datos:

- Topic valorIn/alpar, mensaje 358.159
- Topic valorIn/alinte, mensaje 24.3580
- Topic valorIn/altot, mensaje 597.412

Los datos anteriores son las entradas que se dieron por el usuario mostrados en la figura 4.29.

En la figura 4.39 se observa el tráfico generado para la obtención de los resultados del ejemplo Relación AI/AP.

No.	Time	Source	Destination	Proto	Length	Info
108	48.834561	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	82	Publish Message [Result/RelacionAIAP]
110	48.888239	172.168.15.102	172.168.15.101	MQTT	79	Publish Message [Result/Factoralf]

Figura 4.39 Tráfico generado para la obtención de los resultados del ejemplo Relación AI/AP.

Los paquetes 108 y 110 de la figura 4.39 contienen los campos mostrados en las figuras 4.40 y 4.41 donde se puede observar lo siguiente:

- Topic Result/RelacionAIAP, mensaje 0.068
- Topic Result/Factoralf, mensaje 0.6

Los datos anteriores demuestran los resultados obtenidos en la figura 4.42.

```

MQ Telemetry Transport Protocol, Publish Message
  Header Flags: 0x30, Message Type: Publish Message, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget)
    0011 .... = Message Type: Publish Message (3)
    .... 0... = DUP Flag: Not set
    .... .00. = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... ...0 = Retain: Not set
  Msg Len: 26
  Topic Length: 19
  Topic: Result/RelacionAIAP
  Message: 302e303638
  0000 54 8c a0 73 dd 01 30 c6 f7 28 a3 a4 08 00 45 00 T...s...0... (....E...
  0010 00 44 00 1a 00 00 ff 06 43 7e ac a8 0f 66 ac a8 .D..... C~...f...
  0020 0f 65 fe ec 07 5b 60 9d 2d fc f1 29 81 5d 50 18 .e...[`...].]P...
  0030 15 76 ec 8c 00 00 30 1a 00 13 52 65 73 75 6c 74 .v...-0...Result
  0040 2f 52 65 6c 61 63 69 6f 6e 41 49 41 50 30 2e 30 /Relacio nAIAP0.0
  0050 36 38 68
  
```

Figura 4.40 Paquete 108 de la solicitud PUBLICACIÓN.

```

MQ Telemetry Transport Protocol, Publish Message
  Header Flags: 0x30, Message Type: Publish Message, QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget)
    0011 .... = Message Type: Publish Message (3)
    .... 0... = DUP Flag: Not set
    .... .00. = QoS Level: At most once delivery (Fire and Forget) (0)
    .... ...0 = Retain: Not set
  Msg Len: 23
  Topic Length: 16
  Topic: Result/Factoralf
  Message: 302e363030
  0000 54 8c a0 73 dd 01 30 c6 f7 28 a3 a4 08 00 45 00 T...s...0... (....E...
  0010 00 41 00 1b 00 00 ff 06 43 80 ac a8 0f 66 ac a8 .A..... C~...f...
  0020 0f 65 fe ec 07 5b 60 9d 2e 18 f1 29 81 5d 50 18 .e...[`...].]P...
  0030 15 76 3d e7 00 00 30 17 00 10 52 65 73 75 6c 74 .v...-0...Result
  0040 2f 46 61 63 74 6f 72 61 6c 66 30 2e 36 30 30 /Factor a lf0.600
  
```

Figura 4.41 Paquete 110 de la solicitud PUBLICACIÓN.

RESULTADOS

Relación AI/AP: 0.068

Si $Relación \frac{AI}{AP} \leq 0.3 \rightarrow Es estable$

Factor alfa: 0.6

Si $Factor\ alfa \leq 0.7 \rightarrow Es estable$

Figura 4.42 Resultados obtenidos de la prueba del menú Relación AI/AP para el análisis en Wireshark.

4.3. Pruebas de Validación

Tres parámetros importantes utilizados en metrología para la validación de un método o sistema de medición son: reproducibilidad, repetibilidad o precisión y exactitud.

4.3.1. Reproducibilidad

Un sistema de medición es reproducible si al realizar la comparación entre la media obtenida con un método de medición estándar es igual o cercano a la magnitud medida con un método de medición de prueba.

Existen diferentes métodos estadísticos para evaluar las diferencias que existen entre distintos grupos de medias, de las cuales se pueden citar la prueba de Tuckey utilizada en experimentos que implican un número elevado de comparaciones, la prueba de Scheffé que se aplica para hacer comparaciones múltiples de las medias de grupos, la prueba Duncan que compara las diferencias entre medias empezando con la media más grande contra la segunda más grande y así sucesivamente, el análisis de varianza (ANOVA) que examina las diferencias entre las medias de tres o más grupos y la prueba T de Student para comparar las medias entre uno o dos grupos.

Uno de los métodos mencionados para realizar la comparación de las mediciones obtenidas es una prueba T de Student, una prueba t (también conocida como prueba t de Student) es una herramienta para evaluar las medias de uno o dos grupos mediante pruebas de hipótesis. Por lo anterior en el presente trabajo se utilizará la prueba T de Student.

4.3.2. Repetibilidad o precisión.

Un sistema de medición es repetible o preciso intra ensayo si al realizar varias mediciones en idénticas condiciones se obtiene siempre el mismo resultado o un resultado muy cercano de la magnitud medida; dichas condiciones son:

- El mismo mensurado
- El mismo instrumento de medición
- El mismo operador
- El mismo método

Estadísticamente un sistema es más repetible en la medida que sea menor la variación (Desviación estándar) de las mediciones realizadas.

4.3.3. Exactitud.

La exactitud mide cuánto se aproximan los resultados obtenidos en diversas mediciones al valor real o conocido, ésta se puede determinar mediante el error relativo porcentual.

4.3.4. Pruebas de validación en el dispositivo y las funciones del sistema.

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de validación realizadas a las siguientes partes del dispositivo propuesto:

- i) Sensor de pH y Sensor volumétrico.
- ii) Validación por cada función del sistema (Alcalinidad total, AGV y Relación AI/AP)

4.3.4.1. Sensor de pH y sensor volumétrico

4.3.4.1.1. Reproducibilidad del sensor de pH

Para la determinación de la reproducibilidad del sensor de pH se compararon las mediciones de pH de soluciones buffer estándar pH 4.0, 7.0 y 10.0 marca Hanna, con dos métodos distintos: i) método de medición estándar empleando un potenciómetro comercial marca HANNA y ii) método de medición de prueba, sensor de pH DFRobot.

En este caso, se desarrolló una prueba T con muestras independientes y varianzas iguales por cada valor de las soluciones buffer estándar de pH 4.0, 7.0 y 10.0.

1. Se definieron las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: Los valores promedios obtenidos con el método de medición de prueba serán iguales a los obtenidos con el método de medición estándar.

$$H_0 : \mu A = \mu B \qquad (H_0 : \mu A - \mu B = 0) \qquad (10)$$

Hipótesis alternativa: Los valores promedios obtenidos con el método de medición de prueba serán distintos a los obtenidos con el método de medición estándar.

$$H_1 : \mu A \neq \mu B \qquad (H_1 : \mu A - \mu B \neq 0) \qquad (11)$$

Donde:

H_0 = Hipótesis nula

H_1 = Hipótesis alternativa

μ_A = media del método de prueba

μ_B = media del método estándar

Análisis del resultado del análisis de la T de Student

Si:

$EP < t^*$ Se cumple la hipótesis nula.

$EP > t^*$ Se cumple la hipótesis alternativa.

Donde:

EP = Estadístico de prueba

t^* = Valor crítico

2. Se consideró un valor alfa de 0.05, esto implica correr un riesgo del 5% de concluir que las medias poblacionales desconocidas son distintas cuando no lo son.
3. Se tomaron 25 muestras por cada determinación
4. Se determinaron los siguientes parámetros: promedio, varianza, varianza común, estadístico de prueba, valor crítico y p-valor.
5. Las gráficas de T Student se obtuvieron mediante del uso del software en línea mathcracker.

En la tabla 4.1 se observan los resultados obtenidos para la T de Student de los valores buffer de pH 4.0, 7.0 y 10.0.

El análisis de la T de Student obtenido para las muestras de pH = 4.0 mostró que:

$$EP (-0.8694) < t^* (2.0106)$$

Cumpléndose la hipótesis nula (ecuación 10).

El análisis de la T de Student obtenido para las muestras de pH = 7.0 y 10.0, mostraron el mismo comportamiento (ver tabla 4.1).

Por lo tanto, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos con el método de medición de prueba sensor de pH DFRobot y los obtenidos con el método de medición estándar, potenciómetro comercial marca HANNA.

Tabla 4.1 Prueba T de Student para los valores de pH.

	pH 4 EQUIPO		pH 7 EQUIPO		pH 10 EQUIPO	
	DFRobot	HANNA	DFRobot	HANNA	DFRobot	HANNA
	3.9	4	7	7	9.9	10
	4	4	6.99	7	9.99	10
	4	4	6.99	7	9.99	10.01
	4	4	7	7	10.01	10.02
	4	4	7	7	10	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4.01	7.02	7	9.99	10
	4	4	6.99	7	9.99	10
	4	4	7.02	7	9.99	10
	4.01	4	7.01	7	10.01	10
	4.01	4.01	7	7	10.01	10
	4.01	4	7	7.01	10.01	10.01
	4	4	7	7.01	10.01	10.01
	4	4	7	7	10.01	10.01
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
	4	4	7.01	7	10.01	10
	4	4	7.01	7	10.01	10
	4	4	7.01	7	10.01	10
	4	4	7	7	10.01	10
Promedio	3.9972	4.0008	7.002	7.0008	10.0012	10.0024
Elementos	25	25	25	25	25	25
Varianza	0.000421	7.6667E-06	5.83333E-05	7.6667E-06	0.000511	2.7333E-05

Resultados	pH 4	pH 7	pH 10
Varianza común	0.0002	0.0000	0.0003
Estadístico de prueba	-0.8694	0.7385	-0.2586
Grados libertad	48.0000	48.0000	48.0000
Alfa	0.0500	0.0500	0.0500
Valor crítico	2.0106	2.0106	2.0106
p-valor	0.3890	0.4638	0.7971

Finalmente, en la gráfica de la figura 4.43 se observa que el valor de la T calculada (Estadístico de prueba con valor de -0.8694, 0.7385 y -0.2586) se encuentra dentro de la zona de no rechazo, por lo que el método utilizado para ambos casos es reproducible.

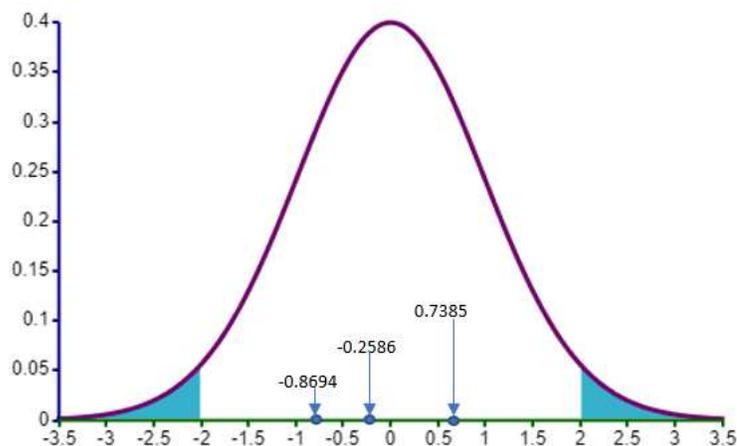


Figura 4.43 Valor de la T calculada para todos los casos de pH dentro de la zona de aceptación.

4.3.4.1.2. Reproducibilidad del sensor volumétrico

Para la medición de la reproducibilidad del volumen dispensado, el método de medición estándar fue el volumen dispensado por una bureta de laboratorio y método de prueba fue el dispositivo sensor volumétrico.

En la tabla 4.2 se observan los resultados obtenidos para la T de Student de la medición de volumen de 5.0 mL, se puede observar que:

$$EP (-1.809) < t^* (2.0106)$$

Cumpléndose la hipótesis nula (ecuación 10).

El análisis de la T de Student obtenido para la medición de volumen de 10.0 mL mostró el mismo comportamiento (ver tabla 4.2).

Por lo tanto, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos con el sensor volumétrico y el estándar de dosificación de volumen empleando una bureta.

Tabla 4.2 Prueba T de Student para los valores de volumen.

5ml EQUIPO		10ml EQUIPO		
Bureta	Sensor Volumétrico	Bureta	Sensor Volumétrico	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10.1	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.13	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10.1	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.06	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10	10.13	
5.07	5.07	10.1	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.06	5.07	10	10.06	
5.06	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10.06	10.06	
5.07	5.07	10	10.06	
5.07	5.07	10	10.13	
Promedio	5.0688	5.07	10.0336	10.0684
Elementos	25	25	25	25
Varianza	1.1E-05	1.31477E-29	0.001424	0.000539

Resultados	5ml	10ml
Varianza común	5.5E-06	0.0010
Estadístico de prueba	-1.809068067	-1.9090
Grados libertad	48	48
Alfa	0.05	0.05
Valor crítico	2.0106	2.0106
p-valor	0.0767	0.0623

Finalmente, en la gráfica de la figura la figura 4.44 se observa que el valor de la T calculada (Estadístico de prueba con valor de -1.809 y -3.9273) se encuentra dentro de la zona de no rechazo, por lo que el método utilizado para ambos casos es reproducible.

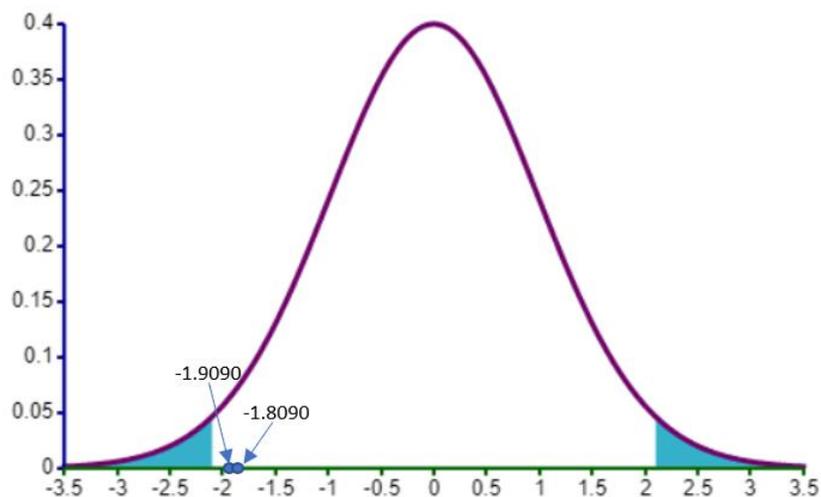


Figura 4.44 Valor de la T calculada para los casos de volumen dentro de la zona de aceptación.

4.3.4.1.3. Repetibilidad del sensor de pH

Valores de la desviación estándar (σ) inferiores o iguales a 1, reflejan buena repetibilidad en la medición los datos, por otra parte, un valor superior a 1, tendrá baja repetibilidad (Montgomery D.C., 2005):

$$\alpha \leq 1 \quad \text{Buena repetibilidad} \quad (12)$$

$$\alpha > 1 \quad \text{Baja repetibilidad} \quad (13)$$

$$CV(\%) = \frac{\alpha}{\mu} \times 100 \quad (14)$$

Donde:

σ = desviación estándar

μ = media aritmética

CV = coeficiente de variación porcentual

Además, si el coeficiente de variación porcentual (CV%) obtenidos en las mediciones es:

CV (%) < 5% (error comúnmente utilizado para equipos de laboratorio) entonces presenta repetibilidad.

Para este parámetro se utilizaron 25 mediciones de pH obtenidas con el sensor DFRobot (tabla 4.1). Los resultados se muestran en la tabla 4.3.

Después de haber obtenido el valor de desviación estándar a las 25 mediciones de pH 4.0, mediante el sensor DFRobot, se obtuvo que: $\sigma < 1$.

Valores de desviación estándar similares se obtuvieron para las mediciones de pH 7.0 y 10.0 (Ver tabla 4.3).

Por lo tanto, estadísticamente no hay dispersión en los datos y el sensor DFRobot, presenta repetibilidad en las mediciones de pH realizadas.

Tabla 4.3 Determinación de Desviación Estándar y Coeficiente de variación para el sensor DFRobot.

Sensor DFRobot			
	pH 4	pH 7	pH 10
Promedio	3.9972	7.0020	10.0012
Desviación Estándar	0.0205	0.0076	0.0226
Coeficiente de variación (%)	0.5133	0.1091	0.2260

Por otra parte, los coeficientes de variación obtenidos en las mediciones de pH 4.0, 7.0 y 10.0 (valores de 0.5133, 0.1091 y 0.2260 respectivamente) fueron menores al 5%, por lo anterior estadísticamente el método presenta repetibilidad.

4.3.4.1.4. Repetibilidad del sensor volumétrico

Para este parámetro se utilizaron 25 mediciones de volumen obtenidas con el sensor volumétrico (tabla 4.2). Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Después de haber obtenido el valor de desviación estándar a las 25 mediciones de volumen (5 y 10 mL), se obtuvo un valor de $\sigma = 0$. Por lo anterior estadísticamente no hay dispersión en los datos y se tiene repetibilidad en las mediciones de volumen realizadas con el dispositivo.

Por otra parte, los coeficientes de variación obtenidos en las mediciones de volumen de 5 y 10 mL (valores de 0.0007 y 0.0038 respectivamente), fueron menores al 5%, por lo anterior estadísticamente el método presenta repetibilidad.

Tabla 4.4 Determinación de Desviación Estándar y Coeficiente de variación para el sensor volumétrico.

Sensor Volumétrico		
	5ml	10ml
Promedio	5.0688	10.0336
Desviación Estandar	0.0033	0.0377
Coeficiente de variación (%)	0.0007	0.0038

4.3.4.1.5. Exactitud del sensor de pH DFRobot y el sensor volumétrico.

Valores de error relativo porcentual (Er) inferiores a 5% (error comúnmente utilizado para equipos de laboratorio), refleja exactitud en los resultados obtenidos de la medición (Montgomery D.C., 2005):

$$Er = \frac{VR - VM}{VR} \quad (15)$$

Donde:

VR (Valor real): valor de cada una de las soluciones buffer estándar (pH 4.0, 7.0 y 10.0) y para el sensor volumétrico dos valores estándares de 5 y 10 mL.

VM (Valor medido): valor promedio de las 25 mediciones de pH y de volumen realizadas con el sensor de pH DFRobot y sensor volumétrico.

En la tabla 4.5 y 4.6 se observa que el error relativo calculado para las mediciones de pH 4.0, 7.0 y 10.0 y de volúmenes 5.0 y 10.0 mL, son menores al 5%, por lo tanto, estadísticamente, el sensor de pH DFRobot y el sensor volumétrico tienen exactitud.

Tabla 4.5 Error determinado para los valores de pH.

Solución Buffer	Promedio	Error
4	3.9972	0.07%
7	7.0020	0.028%
10	10.0012	0.012%

Tabla 4.6 Error determinado para los valores de volumen.

Volumen Estándar	Promedio	Error
5 mL	5.0688	1.376%
10 mL	10.0336	0.336%

4.3.4.2. Validación por cada función del sistema (Alcalinidad total, AGV y Relación AI/AP)

Se utilizó una solución valorada de HCl 0.1 y 0.02 N para realizar las titulaciones para la determinación de los parámetros: Alcalinidad total, AGV y Relación AI/AP.

4.3.4.2.1. Reproducibilidad

4.3.4.2.1.1 Alcalinidad total

En la página web en el menú “Alcalinidad” se realizaron 5 mediciones con el dispositivo en línea y 5 mediciones de titulación con el método estándar empleando una bureta de 50 mL, marca Brand.

Se determinó la T de Student como se muestra a continuación:

Tabla 4.7 Desarrollo de la T de Student para la función Alcalinidad Total.

Mediciones	Alcalinidad total (Planta)	
	Manual	Equipo
1	517.15	517.928
2	517.9	517.915
3	518.0123	517.93
4	517.92	517.917
5	517.89	517.92

Promedio	517.77446	517.922
Elementos	5	5
Varianza	0.124202458	4.45E-05

Resultados	Alcalinidad total (Planta)
Varianza común	0.062123479
Estadístico de prueba	-0.935948385
Grados libertad	8
Alfa	0.05
Valor crítico	2.306004135

En la tabla 4.7 se observa un estadístico de prueba de -0.9359, dicho valor es menor que el valor crítico, esto indica que el método de medición es consistente y, por lo tanto, reproducible.

El análisis de la T de Student obtenido para las muestras de Alcalinidad total mostró que:

$$EP (-0.9359) < t^* (2.306)$$

Cumpléndose la hipótesis nula (ecuación 10). Por lo tanto, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos con el método de medición de prueba utilizando el dispositivo en línea y los obtenidos con el método de medición estándar.

4.3.4.2.1.2 AGV

En la página web en el menú “AGV” se realizaron 5 mediciones con el dispositivo en línea y 5 mediciones de titulación con el método estándar empleando una bureta de 50 mL, marca Brand.

Se determinó la T de Student como se muestra a continuación:

Tabla 4.8 Desarrolló de la T de Student para la función AGV.

Mediciones	AGV	
	Manual	Equipo
1	14302	14302.311
2	14302.25	14302
3	14303	14301.98
4	14302	14301.85
5	14303	14302
Promedio	14302.45	14302.0282
Elementos	6	6
Varianza	0.2625	0.0289112

Resultados	AGV
Varianza común	0.1457056
Estadístico de prueba	1.913943358
Grados libertad	8
Alfa	0.05
Valor crítico	2.306004135

En la tabla 4.8 se observa un estadístico de prueba de 1.9139, dicho valor es menor que el valor crítico, esto indica que el método de medición es consistente y, por lo tanto, reproducible.

El análisis de la T de Student obtenido para las muestras de AGV mostró que:

$$EP (1.9139) < t^* (2.3060)$$

Cumpléndose la hipótesis nula (ecuación 10). Por lo tanto, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos con el método de medición de prueba utilizando el dispositivo en línea y los obtenidos con el método de medición estándar.

4.3.4.2.1.3 Relación AI/AP

En la página web en el menú “Relación AI/AP” se realizaron 5 mediciones con el dispositivo en línea y 5 mediciones de titulación con el método estándar empleando una bureta de 50 mL, marca Brand.

Se determinó la T de Student como se muestra a continuación:

Tabla 4.9 Desarrollo de la T de Student para la función Relación AI/AP.

Mediciones	Relación AI/AP	
	Manual	Equipo
1	0.068	0.068
2	0.06	0.061
3	0.067	0.067
4	0.067	0.067
5	0.068	0.068

Promedio	0.066	0.0662
Elementos	6	6
Varianza	0.0000115	8.7E-06

Resultados	Relación AI/AP
Varianza común	0.0000101
Estadístico de prueba	-0.109000863
Grados libertad	8
Alfa	0.05
Valor crítico	2.306004135

En la tabla 4.9 se observa un estadístico de prueba de -0.1090, dicho valor es menor que el valor crítico, esto indica que el método de medición es consistente y, por lo tanto, reproducible.

El análisis de la T de Student obtenido para las muestras de AGV mostró que:

$$EP (-0.1090) < t^* (2.3060)$$

Cumpléndose la hipótesis nula (ecuación 10). Por lo tanto, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos con el método de medición de prueba utilizando el dispositivo en línea y los obtenidos con el método de medición estándar.

4.3.4.2.2. Repetibilidad

Como se mencionó anteriormente, estadísticamente un sistema es más repetible en la medida que sea menor la variación (Desviación estándar) de las mediciones realizadas. Para determinar la repetibilidad de cada uno de los métodos analíticos (titulación con bureta método estándar se determinó la desviación estándar utilizando las muestras usadas para calcular la T de Student en cada uno de los casos.

4.3.4.2.2.1 Alcalinidad total

Después de haber obtenido el valor de la desviación estándar (Tabla 4.10) a las 5 mediciones de Alcalinidad total mostradas en la Tabla 4.7, mediante el dispositivo en línea, se obtuvo que: $\sigma < 1$.

Por lo tanto, estadísticamente no hay dispersión en los datos y el dispositivo en línea, presenta repetibilidad en las mediciones de Alcalinidad realizadas.

Tabla 4.10 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función Alcalinidad.

	Alcalinidad
Promedio	517.922
Desviación Estándar	0.006670832
Coeficiente de variación (%)	0.001287999

4.3.4.2.2.2 AGV

Después de haber obtenido el valor de la desviación estándar (Tabla 4.11) a las 5 mediciones de AGV total mostradas en la Tabla 4.8, mediante el dispositivo en línea, se obtuvo que: $\sigma < 1$.

Por lo tanto, estadísticamente no hay dispersión en los datos y el dispositivo en línea, presenta repetibilidad en las mediciones de AGV realizadas.

Tabla 4.11 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función AGV.

	AGV
Promedio	14302.0282
Desviación Estándar	0.170032938
Coeficiente de variación (%)	0.001188873

4.3.4.2.2.3 Relación AI/AP

Después de haber obtenido el valor de la desviación estándar (Tabla 4.12) a las 5 mediciones de Relación AI/AP total mostradas en la Tabla 4.9, mediante el dispositivo en línea, se obtuvo que: $\sigma < 1$.

Por lo tanto, estadísticamente no hay dispersión en los datos y el dispositivo en línea, presenta repetibilidad en las mediciones de Relación AI/AP realizadas.

Tabla 4.12 Desviación estándar y Coeficiente de variación para la función Relación AI/AP.

	AI/AP
Promedio	0.0662
Desviación Estándar	0.00294958
Coeficiente de variación (%)	4.4555323

4.3.4.2.3. Exactitud

4.3.4.2.3.1 Alcalinidad total

En la tabla 4.13 se observa que el error relativo calculado para las mediciones de Alcalinidad total es menor al 5%, por lo tanto, estadísticamente, las mediciones realizadas con el dispositivo en línea tienen exactitud.

Tabla 4.13 Error determinado para el menú Alcalinidad total.

Valor Estándar	Promedio	Error
517.15	517.928	0.1504%

4.3.4.2.3.2 AGV

En la tabla 4.14 se observa que el error relativo calculado para las mediciones de AGV total es menor al 5%, por lo tanto, estadísticamente, las mediciones realizadas con el dispositivo en línea tienen exactitud.

Tabla 4.14 Error determinado para el menú AGV.

Valor Estándar	Promedio	Error
14302.45	14302.03	0.0029%

4.3.4.2.3.3 Relación AI/AP

En la tabla 4.15 se observa que el error relativo calculado para las mediciones de Relación AI/AP es menor al 5%, por lo tanto, estadísticamente, las mediciones realizadas con el dispositivo en línea tienen exactitud.

Tabla 4.15 Error determinado para el menú Relación AI/AP.

Valor Estándar	Promedio	Error
0.066	0.0662	0.3030%

Capítulo 5. Conclusiones

El presente trabajo de tesis tuvo como objetivo diseñar e implementar un dispositivo que permitiera realizar mediciones de pH, bicarbonatos, relación AI/AP de manera automática en sistemas de digestión anaerobia. Para el desarrollo del trabajo se optó por utilizar la metodología de sistemas empotrados mostrada en el capítulo 1.6 debido a que dicha metodología propone dividir el sistema en sus partes HW y SW, facilitando la obtención de un mejor entendimiento del sistema. Previamente al desarrollo y seguimiento de la metodología se llevó a cabo una investigación exhaustiva que permitió evaluar el sistema y su funcionamiento deseado de una manera mucho más sencilla.

Con el fin de seguir un procedimiento en orden, se desarrollaron los siguientes objetivos específicos y se les dio solución a cada uno como se muestra a continuación:

1. Se determinó la perspectiva y funciones del sistema, así como características de los usuarios, restricciones, requisitos de rendimiento, atributos del sistema, lenguajes de programación y protocolo de comunicación, para ello se hizo un análisis de requerimientos partiendo de lo general a lo particular especificando detalladamente cada una de las funciones a realizar, esto facilitó el desarrollo del sistema y la comprensión de la idea inicial descrita.
2. Se dividió en subsistemas y se asignó a cada componente de los subsistemas una parte de la especificación tanto de HW como de SW para poder realizar su implementación y de esa forma cumplir con cada tarea establecida, para realizar esto, se especificaron las funciones generales a realizar, posteriormente se determinaron las funciones específicas para el HW y las funciones específicas para el SW, de las funciones obtenidas se crearon módulos para un mejor entendimiento y seguimiento durante el desarrollo, cada módulo se

especificó detalladamente a manera de comprender cada subparte del sistema general.

3. Se desarrolló el código requerido para el funcionamiento del sistema, así como repetidas pruebas funcionales (pruebas de caja negra y caja gris) y simulaciones. Durante el proceso de este objetivo, una vez seleccionados los lenguajes a utilizar, se procedió a realizar un diseño de código por medio de diagramas de flujo, posteriormente, se realizó el código requerido tomando como guía los diagramas, además se hicieron pruebas de código por separado de acuerdo a cada uno de los módulos realizados para verificar su funcionamiento correcto y corregir errores durante la codificación. Para verificar el funcionamiento del HW se desarrollaron simulaciones de cada uno de los módulos.
4. Se obtuvo un diseño detallado del sistema con base en los requerimientos dados considerando la interfaz gráfica del usuario y las funcionalidades del sistema. En este punto se realizó un diseño de la interfaz de usuario para posteriormente codificarla utilizando la herramienta seleccionada previamente que para este caso fue Node-RED, además, se verificaron las funciones a realizar y se agregaron a la interfaz de usuario de manera ordenada y entendible para todo tipo de usuario. El proceso de codificación de la página web fue uno de los más tardados dentro de la metodología, esto debido a que el sistema consta de funciones que a su vez tienen muchas subfunciones y para una correcta ejecución se realizaron diversas pruebas por cada submenú antes de pasar los valores reales del dispositivo.
5. Se integró todo el sistema incluyendo el HW, el SW de la interfaz de usuario y el SW del funcionamiento del sistema, para ello se incorporaron todos los módulos creando un sistema general,

realizándose la implementación del sistema, obteniendo un equipo final listo para ejecutar las pruebas requeridas. En este paso se utilizó el protocolo de comunicación MQTT, seleccionado debido a su fiabilidad, escalabilidad, eficiencia y facilidad de entendimiento, para ello fue necesario comprender su arquitectura.

6. Se realizaron pruebas de caja negra y caja gris para determinar el funcionamiento correcto del sistema en general. En este punto se diseñaron e implementaron las pruebas, contemplando la entrada y salida de datos, así como el proceso intermedio entre los mismos. Se observó que el sistema en general entregaba resultados en tiempo real debido al protocolo utilizado, por lo tanto, mostró un tiempo de respuesta indicado para el tipo de funciones requeridas en el proyecto. Para un mejor entendimiento de la comunicación entre el suscriptor y publicador, se realizó un análisis de paquetes en Wireshark en donde se verificó el tiempo de respuesta por cada dato pedido o enviado, el tipo de seguridad de los mensajes y los resultados obtenidos después de haber sido procesados.

Para verificar la veracidad del sistema final, se desarrolló una validación del sistema contemplando los parámetros de reproducibilidad, repetibilidad y exactitud, para ello se hicieron distintos análisis estadísticos concluyendo lo siguiente:

1. El análisis de la T de Student obtenido para el dispositivo en línea y sus diversas funciones a realizar mostró un estadístico de prueba menor al valor crítico, cumpliéndose la hipótesis nula, por lo que estadísticamente no existe diferencia con respecto a los valores obtenidos con el método de medición estándar, siendo el método propuesto reproducible.
2. Los valores obtenidos de desviación estándar para cada caso de la validación, se obtuvo que $\sigma < 1$, por consiguiente, estadísticamente no

hay dispersión en los datos y el dispositivo en línea, así como sus funciones presentan repetibilidad.

3. El error relativo calculado para cada función y mediciones del dispositivo en línea fue menor al 5%, por lo tanto, estadísticamente, el dispositivo en línea tiene exactitud.

Finalmente, contemplando que la hipótesis planteada fue que mediante el uso del Internet de las Cosas (IoT), es posible realizar el análisis de un sistema de control anaeróbico remoto que permita determinar parámetros como: pH, Bicarbonatos, Alcalinidad y la relación AI/AP, se puede concluir que es una hipótesis confirmada ya que una vez diseñado e implementado el sistema, y por medio de las pruebas realizadas así como su validación se observó que se puede realizar el análisis a ese tipo de sistemas por medio de los parámetros mencionados utilizando el internet de las cosas obteniendo resultados consistentes.

Futuros trabajos de investigación

Con los resultados obtenidos del sistema, se proponen los siguientes proyectos de investigación:

- Emigrar el sistema completo a la nube para tener un servidor remoto utilizando las mismas herramientas que en este proyecto.
- Modificar el diseño de HW para la obtención de un sistema más robusto.
- Integración de una base de datos para analizar los resultados obtenidos después de determinado tiempo.
- Integración de un módulo de SW para enviar resultados y mensajes de aviso a un correo electrónico o vía telegram.
- Agregar protocolos de seguridad a la página web.

Referencias

- Ahring, B., Sandberg, M., Angelidaki, I. (1995) Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43(3), 559–65.
- Al-Sulaimi, I.N., Nayak, J.K., Alhimali, H., Sana, A., Al-Mamun, A. (2022). Effect of Volatile Fatty Acids Accumulation on Biogas Production by Sludge-Feeding Thermophilic Anaerobic Digester and Predicting Process Parameters. *Fermentation.* 8,184. DOI: 10.3390/fermentation8040184
- Alva Alarcón, J. L., & Alcorta Santisteban, N. F. (2020). *Sistemas Embebidos, Guía metodológica para sus desarrollo.* Antenor, Orrego. Obtenido de <http://www.static.upao.info>
- Ali Shah, F., Mahmood, Q., Shah, M. M., Pervez, A., Asad, S. A. (2014). Microbial ecology of anaerobic digesters: the key players of anaerobiosis. *The Scientific World Journal.*2014, 1-21. Article ID 183752, DOI: 10.1155/2017/3852369
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1994). Anaerobic Thermophilic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads: Effect of Temperature. *Water Research.* 28, 727-731. DOI: 10.1016/0043-1354(94)90153-8
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science.* 34, 755–781. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002
- Berger, A. (2002). *Embeddes Systems Design. An Introduction to Processes, Tools, & Techniques.* New York: CRC Press.
- Bouvier, J., Steyer, J.P., Delgenes, J.P. (2002). On-line titrimetric sensor for the control of VFA and/or alkalinity in anaerobic digestion processes treating industrial vinasses. In: A.Noyola and O. Monroy, Eds., *Proceedings VII Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion, Merida, Mexico,* 65–68.

DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO EN LÍNEA PARA LA DETERMINACIÓN DE
pH, ALCALINIDAD, ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y LA RELACIÓN AI/AP

- Cadenas, R. (2019). *¿Qué necesito? ¿Web Apps, App nativa o app híbrida? Gsoft*. Recuperado el 10 de Octubre de 2022, de <https://www.gsoft.es/articulos/que-necesito-web-apps-app-nativa-o-app-hibrida/>
- Canto, Q. (2019). *Repositorio Material Facultad de Ciencias UASLP*. Obtenido de Repositorio Material Facultad de Ciencias UASLP: http://galia.fc.uaslp.mx/~cantocar/automatas/presentaciones_plc_pdf_s/26_Sensores_opto_electr_nic
- Castilla-Archilla, J., Heiberger, J., Mills, S., Hilbig, J., Collins, G., Lens, P.N.L. (2021). Continuous Volatile Fatty Acid Production from Acid Brewery Spent Grain Leachate in Expanded Granular Sludge Bed Reactors. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. 5, 1-16. DOI: 10.3389/fsufs.2021.664944
- Chernicharo, C.A.L. (2007) *Reactores Anaeróbios*. 2nd Edition, DESA, UFMG, Belo Horizonte, 380 p. (Principios do Tratamento Biológico de Aguas Residuales, V. 5).
- Ciganda, L. M. (2004). Electrodo para medir pH. *XIII Seminario de Ingeniería Biomédica*. República Oriental de Uruguay. Obtenido de <https://www.nib.fmed.edu.uy>
- CONAGUA (2014). *Inventario Nacional Plantas1*. En: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/publicaciones/Publicaciones/Inventario_Nacional_Plantas1.pdf. Accesada el 19 de octubre 2022
- Dahiya, S., Sarkar, O., Swamy, Y.V., Mohan, S.V. (2015). Acidogenic fermentation of food waste for volatile fatty acid production with co-generation of biohydrogen. *Bioresource Technology*. 182, 103-113. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.007
- De las Heras, S. (2011). *Fluidos, bombas e instalaciones hidráulicas* (I ed., Vol. I). Iniciativa Digital Politécnica. Obtenido de <http://upcommons.upc.edu>

REFERENCIAS

- DFRobot. (s.f.). *PH_meter_SKU_SEN0161_DFRobot*. Recuperado el 6 de Octubre de 2022, de <http://www.wiki.dfrobot.com>
- Escobar Escobar, R. M., Álzate Rodríguez, E. J., & Montes Ocampo, J. W. (2012). Acondicionamiento del sensor de pH y temperatura para realizar titulaciones potenciométricas. *XVII(51)*. Scientia et technica. Obtenido de <https://www.redalyc.org/Articulo.oa?id=84923910028>
- Estrada Roque, J. A. (2019). *Sensores Fotoeléctricos*. Obtenido de Logicbus SA de CV: <https://www.logicbus.com.mx>
- Harris, D. C. (2016). *Análisis químico cuantitativo* (Tercera ed.). Reverte. Obtenido de <https://www.academia.edu>
- Feitkenhauer., H., von Sachs, J., Meyer, U. (2002). On-line titration of volatile fatty acids for the process control of anaerobic digestion plants. *Water Research*. 36, 212–218. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00189-0
- Fischer, J. R., Lannotti, E. L., Porter, J. H. (1983). Anaerobic digestion of swine manure at various influent solids concentration. *Agricultural Wastes*. 6,157-166.
- Franke-Whittle, I.H., Walter, A., Ebner, C., Insam, H. (2014). Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. *Waste Management*. 34, 2080-2089. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.07.020
- He, M., Sun, Y., Zou, D., Yuan, H., Zhu, B., Li, X., Pang, Y. (2012). Influence of temperature on hydrolysis acidification of food waste. *Procedia Environmental Sciences*. 16, 85-94. DOI: 10.1016/j.proenv.2012.10.012
- Hecht, C. y Griehl, C. (2009). Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste. *Bioresour. Technol*. 100, 654-658. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.034
- Hill, D.T. y Holmberg, R.D. (1988). Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. *Biol. Wastes*. 23, 195-214. DOI: 10.1016/0269-7483(88)90034-1

Hill, D.T., Cobb, S.A., Bolte, J.P. (1987). Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. *American Society of Agricultural Engineers*. 30 (2), 496–501. DOI: 10.13031/2013.31977

INEGI (2020) En:
https://cuentame.inegi.org.mx/mapas/pdf/entidades/div_municipal/oaxaca_mpios.pdf. acceso el 19 de octubre, 2022.

Ingersoll Rand. (s.f.). *Bombas peristálticas tecnología*. Obtenido de Bombas peristálticas tecnología: <https://www.gardnerdenver.com/es-mx/thomas/knowledge-hub/peristaltic-pump>

Javvin, T. (2005). *Network protocols handbook*. Javvin Technologies (Tercera ed.). Saratoga.

Juárez Abad, J. A. (2020). Ingeniería de sistemas. Introducción a los sistemas embebidos.

Kleyböcker, A., Liebrich, M., Verstraete, W., Kraume, M., Würdemann, H. (2012). Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters. *Bioresour Technol.* 123, 534–41. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.089

Li, L., He, Q.M., Wei, Y.M., He, Q., Peng, X.Y. (2014). Early warning indicators for monitoring the process failure of anaerobic digestion system of food waste. *Bioresour. Technol.* 171, 491-494. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.089

Madsen, M., Holm-Nielsen, J. B., Esbensen, K. (2011). Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15(6), 3141-3155. DOI: 10.1016/j.rser.2011.04.026

Magdalena, J.A., Greses, S., González-Fernández, C. (2019). Impact of organic loading rate in Volatile Fatty Acids Production and Population Dynamics Using Microalgae Biomass as Substrate. *Scientific Reports*. 9, 18374. DOI: 10.1038/s41598-019-54914-4

REFERENCIAS

- Maurus, K., Kremmeter, N., Ahmed, S., Kazda, M. (2021). High-resolution monitoring of VFA dynamics reveals process failure and exponential decrease of biogas production. *Biomass Conversion and Biorefnery*. DOI: 10.1007/s13399-021-02043-2
- Molina, F., Ruiz-Filippi, G., Garcia, C., Lema, J.M., Enrique Roca, E. (2009). Pilot-Scale Validation of a New Sensor for On-Line Analysis of Volatile Fatty Acids and Alkalinity in Anaerobic Wastewater Treatment Plants. *Environmental Engineering Science*. 26(3), 641-649. DOI:10.1089/ees.2007.0308
- Mu, Z-X., He, C-S., Jiang, J-K., Zhang, J., Yang, H-Y., Mu, Y. (2018). A modified two-point titration method for the determination of volatile fatty acids in anaerobic systems. *Chemosphere*. CHEM 21186, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.038.
- Murto, M., Björnsson, L., Mattiasson, B. (2004). Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage.* 70, 101–107. DOI: 10.1016/j.jenvman.2003.11.001
- Nielsen, H.B., Uellendahl, H., Ahring, B.K. (2007). Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy*. 31, 820–830. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.04.004
- Oswald, S. Ú. (2011). *Water Resources in Mexico, Scarcity, Degradation, Stress, Conflicts, Management, and Policy* (2011). Springer Heidelberg Dordrecht London New York. DOI: 10.1007/978-3-642-05432-7.
- Pereda, A. 2019. Oaxaca: plantas de tratamiento de aguas residuales, elefantes blancos.
En: <https://buzos.com.mx/index.php/nota/index/3325#:~:text=Oaxaca%3A%20plantas%20de%20tratamiento%20de%20aguas%20residuales%2C%20elefantes%20blancos&text=Las%20administraciones%20estatales%20de%20Oaxaca,hoy%20solo%20funcionan%20adecuadamente%2017>. Acceda el 19 de Octubre de 2022.

DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO EN LÍNEA PARA LA DETERMINACIÓN DE
pH, ALCALINIDAD, ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y LA RELACIÓN AI/AP

- PNUMA. Aguas saludables para el desarrollo sostenible. Estrategia operativa del PNUMA para el agua dulce (2012-2016). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2012.
- Poirier, S., Bize, A., Bureau, C., Bouchez, T., Chapleur, O. (2016). Community shifts within anaerobic digestion microbiota facing phenol inhibition: towards early warning microbial indicators? *Water Res.* 100, 296-305. DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.041
- Pullammanappallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G., Svoronos, S.A. (2001). Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresour. Technol.* 78, 165-9. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00187-5
- Ripley, L.E., Boyle, W.C., Converse, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. Water Pollution Control Federation*, 58: 406-11.
- Rodrigues, L.S., Silva, I.J., Oliveira, P.R., Pinto, A.C.A., Lima, C.A. (2014). Influence of the Ratio IA/PA and Volatile Acids in the Monitoring of UASB Reactor in the Treating of Swine Waste Water. *Journal of Water Resource and Protection.* 6, 526-553. DOI: 10.4236/jwarp.2014.65051
- Šafarič, L., Yektam S.S., Liu, T., Svensson, B.H., Schnürer, A., Bastviken, D., Björn, A. (2018). Dynamics of a Perturbed Microbial Community during Thermophilic Anaerobic Digestion of Chemically Defined Soluble Organic Compounds. *Microorganisms.* 6 (4), 105. DOI: 10.3390/microorganisms6040105
- Saghour, M., Mansoori, Y., Rohani, A., Khodaparast, M.H.H., Sheikhdavoodi, J.M. (2018). Modelling and evaluation of anaerobic digestion process of tomato processing wastes for biogas generation. *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 20, 561–567. DOI: 10.1007/s10163-017-0622-4.

REFERENCIAS

- Seitz, J. (2008). Designing with pH Electrodes. *National Semiconductor Corporation. Application Note AN-1852*. Obtenido de <http://www.national.com>
- Shi, X., Lin, J., Zuo, J., Li, P., Li, X., Guo, X. (2017). Effects of free ammonia on volatile fatty acid accumulation and process performance in the anaerobic digestion of two typical bio-wastes. *Journal of Environmental Sciences*. 55, 49-57. DOI: 10.1016/j.jes.2016.07.006
- Stalling, W. (2001). *Comunicaciones y redes de computadoras* (Sexta ed.). Prentice Hall.
- Theuerl, S., Klang, J., Prochnow, A. (2019). Process Disturbances in Agricultural Biogas Production—Causes, Mechanisms and Effects on the Biogas Microbiome: A Review. *Energies*. 12(3), 365, DOI:10.3390/en12030365
- Ugwuanyi, J., Harvey, L., Mcneil, B. (2004). Protease and xylanase activities and thermophilic populations as potential process monitoring tools during thermophilic aerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 30-8. DOI: 10.1002/jctb.913
- Wagner, O., Reitschuler, C., Illmer, P. (2014). Effect of different acetate:propionate ratios on the methanogenic community during thermophilic anaerobic digestion in batch experiments. *Biochemical Engineering Journal*. 90, 154-161. DOI: 10.1016/j.bej.2014.05.014
- Wang, K., Yin, J., Shen, D., Li, N. (2014). Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: effect of pH, *Bioresource Technology*. 161, 395-401. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.088
- Zhang, D., Li, X., Jia, S., Dai, L., Zhao, J. Chen, Y., Dai, X. (2015). A review: factors affecting excess sludge anaerobic digestion for volatile fatty acids production. *Water Sci. Technol.* 72(5), 678-88

Anexos

Anexo A. Presupuesto del dispositivo en línea.

Tabla A1 Presupuesto final del dispositivo.

<i>Presupuesto final del sistema</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Precio (\$)</i>
Sensor de pH DFRobot	1	600
Sensor volumétrico:		
Módulo laser	1	45
Fotorresistencia	1	39
Resistores	3	15
Push boton	1	20
Leds	3	12
Bomba Peristáltica	1	1500
Tarjeta ESP32	1	300
Carcaza	1	320
TOTAL		2851

Tabla A2 Presupuesto final estimado por tiempos.

Costos estimados por tiempos			
Concepto	Meses trabajados	Sueldo aproximado por mes	Sueldo total
Investigación	5	\$7,500	\$37,500
Diseño	1	\$7,500	\$7,500
Desarrollo	6	\$8,500	\$51,000
Pruebas	2	\$8,500	\$17,000
TOTAL			\$113,000

Anexo B. Manual de instalación de Node-RED.

Instrucciones específicas sobre cómo configurar Node-RED en un entorno de Microsoft Windows 10:

Inicio rápido

1. Instalar Node.js

Descargar la última versión LTS de Node.js desde la página de inicio oficial de Node.js.

Ejecutar el archivo MSI descargado. La instalación de Node.js requiere derechos de administrador local; Si no es administrador local, se le solicitará una contraseña de administrador durante la instalación. Aceptar los valores predeterminados al instalar. Una vez completada la instalación, cerrar cualquier símbolo del sistema abierto y volver a

abrirlo para asegurarse de que se seleccionen nuevas variables de entorno.

Una vez instalado, abrir el símbolo del sistema (cmd) y ejecutar el siguiente comando para asegurarse de que Node.js y npm estén instalados correctamente.

```
Node -version && npm --version
```

Debería recibir un resultado similar al siguiente:

```
v18.15.0  
9.5.0
```

2. Instalar Node-RED

La instalación de Node-RED como módulo global agrega el comando node-red a la ruta de su sistema. Ejecutar lo siguiente en el símbolo del sistema:

```
npm install -g --unsafe-perm node-red
```

3. Ejecutar Node-RED

La forma sencilla de ejecutar Node-RED es usar el comando **node-red** en el símbolo del sistema. Ésto enviará el registro de Node-RED a la terminal. Se debe mantener la terminal abierta para que Node-RED siga funcionando. Tenga en cuenta que ejecutar Node-RED creará una nueva carpeta en su %HOMEPATH% llamada node-red. Esta es su userDircarpeta; se debe considerar como la carpeta de inicio para la configuración de Node-RED para el usuario actual.

4. Instalar herramientas de compilación de Windows Node.js

Muchos módulos Node.js utilizados por Node-RED o nodos instalados tienen componentes binarios que deberán compilarse antes de que funcionen en Windows. Para permitir que npm compile archivos binarios en la plataforma Windows, instalar el módulo windows-build-tools usando el símbolo del sistema como administrador:

```
npm install --global --production windows-build-tools
```

5. Iniciar la creación de flujos.

Anexo C. Manual de instalación de Mosquitto Broker en Windows.

1. Descargar el instalador de Mosquitto en la página de descargas <https://mosquitto.org/download/>.
2. Si se desea ejecutar Mosquitto como servicio de Windows, tras la instalación se debe ejecutar una consola (cmd) con derechos de administrador y utilizar la siguiente línea de comando: ***mosquitto install***.
3. Probar que la instalación se realizó correctamente utilizando dos utilidades de Mosquitto: `mosquitto_sub` y `mosquitto_pub`.
 - 3.1. Abrir dos consolas de comandos (cmd) y dirigirse a la carpeta donde se ha instalado mosquitto.
 - 3.2. Ejecutar en una de las consolas la siguiente línea de comando:
mosquitto_sub -d -h localhost -p 1883 -t "mimqtt/test"
 - 3.3. En la otra consola ejecutar la siguiente línea de comando (indica que hará un mensaje de publicación a la otra consola):
mosquitto_pub -d -h localhost -p 1883 -t "mimqtt/test" -m "Hola Mundo"
 - 3.4. Se debe observar que el mensaje se ha enviado correctamente desde el Publisher.

```
C:\Program Files\mosquitto>mosquitto_pub -d -h localhost -p 1883 -t "mimqtt/test" -m "Hola mundo"  
Client mosqpub|700-0x0150170 sending CONNECT  
Client mosqpub|700-0x0150170 received CONNACK (0)  
Client mosqpub|700-0x0150170 sending PUBLISH (d0, q0, r0, m1, 'mimqtt/test', ... (10 bytes))  
Client mosqpub|700-0x0150170 sending DISCONNECT
```

- 3.5. En la primera ventana se debe observar que el mensaje ha sido correctamente recibido al suscribir.

**Anexo D. Análisis de agua-determinación de sólidos y sales disueltas
en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de
prueba (NMX-AA-034-SCFI-2001).**



SECRETARÍA DE ECONOMÍA

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y
ALCALINIDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-036-1980)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF ACIDITY AND
ALKALINITY TOTAL IN NATURAL, WASTEWATERS AND
WASTEWATERS TREATED**

0 INTRODUCCIÓN

La acidez se refiere a la presencia de sustancias disociables en agua y que como producto de disociación generan el ión hidronio (H_3O^+), como son los ácidos fuertes, ácidos débiles y de fuerza media; también la presencia de ciertos cationes metálicos como el Fe (III) y el Al (III) contribuyen a la acidez del medio.

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de hidrólisis generan el ión hidroxilo (OH^-), como son las bases fuertes, y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos; contribuyen también en forma importante a la alcalinidad los carbonatos y fosfatos. La presencia de boratos y silicatos en concentraciones altas también contribuyen a la alcalinidad del medio.

Una medida de la acidez total del medio es la cantidad de base fuerte que es necesario añadir a una muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire de la fenolftaleína. Una medida de la alcalinidad total del medio es la cantidad de ácido fuerte que es necesario añadir a una muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire del naranja de metilo.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de prueba para la determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

Este método está basado en la medición de la acidez o alcalinidad en el agua por medio de una valoración de la muestra empleando como disolución valorante un álcali o un ácido según sea el caso de concentración perfectamente conocida.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Acidez total

Es la cantidad de iones hidronio (H_3O^+) en la muestra acuosa y se determina como la capacidad cuantitativa de una muestra de agua para reaccionar con una base fuerte hasta un pH de 8,3.

3.2 Aguas naturales

Agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, de tormenta residual y superficial.

3.3 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.4 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

3.5 Blanco analítico o de reactivos

Agua, reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

3.6 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.7 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.8 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

en donde: x_i es el resultado de la i-ésima medición, y \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.9 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.10 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

3.11 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

3.12 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.13 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

3.14 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.15 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples debe ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.16 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.17 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.18 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

3.19 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

3.20 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

3.21 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

3.22 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

3.23 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

3.24 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea.

3.25 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

3.26 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

4 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

4.1 Equipo

Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, y Estufa.

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

Bureta con certificado o en su caso debe estar calibrada.

Limpieza del material: Las botellas de polietileno para las muestras, deben lavarse con detergente libre de fosfatos, enjuagarse con agua y secarse a temperatura ambiente.

5 REACTIVOS Y PATRONES

Los reactivos que requiere el método deben ser grado reactivo a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min;

Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 máx, y

pH: 5,0 a 8,0.

Agua libre de CO_2

Preparar todas las disoluciones con agua destilada o desionizada que ha sido hervida recientemente durante 15 min y enfriar a temperatura ambiente. Al final el pH del agua debe ser ≥ 6 y su conductividad $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)

Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) patrón primario

Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), o ácido clorhídrico concentrado (HCl)

Naranja de metilo

Fenolftaleína

Hidróxido de sodio (NaOH)

Peróxido de hidrógeno al 30 % v/v (H_2O_2)

Tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Etanol

Cloroformo

Disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (0,1 N). Diluir 8,3 mL de ácido clorhídrico concentrado ó 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.4) en 1L con agua libre de CO_2 .

Disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico (0,02 N). Diluir 200 mL de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico 0,1 N (ver inciso 5.12) a 1 L de agua.

Disolución de hidróxido de sodio (0,1 N). Pesar aproximadamente y con precisión 4,0 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.7) disolver y diluir a 1 L con agua.

Disolución de hidróxido de sodio (0,02 N). Transferir 200 mL de la solución de NaOH 0,1 N (ver inciso 5.14) a un matraz volumétrico de 1L. Diluir a 1L con agua.

Disolución de tiosulfato de sodio pentahidratado (0,1 M). Pesar aproximadamente y con precisión 25,0 g de tiosulfato de sodio (ver inciso 5.9) y diluir a 1 L con agua (agregar 5 mL de cloroformo (ver inciso 5.11) como preservador.

Disolución indicadora de naranja de metilo. Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g del colorante naranja de metilo (ver inciso 5.5) y aforar a 1L con agua. Filtrar la disolución fría para remover cualquier precipitado que se forme. O bien, pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de la sal de sodio (ver inciso 5.5) y diluir a 1 L con agua, si es necesario filtrar cuando esté fría la disolución.

Disolución indicadora de fenolftaleína. Pesar aproximadamente y con precisión 5,0 g de fenolftaleína (ver inciso 5.6) y disolver en 500 mL de etanol, (ver inciso 5.10) añadir 500 mL de agua con agitación constante. Filtrar si hay formación de precipitado.

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

6.1 Recolectar por lo menos 500 mL de muestra en frascos de vidrio, polietileno polipropileno. Siempre debe enjuagarse el frasco con una porción de la muestra.

6.2 Llenar las botellas completamente y tapar herméticamente, ya que las muestras de aguas residuales pueden estar sujetas a la acción microbiana y a pérdidas o ganancias de CO₂ u otros gases cuando se exponen al aire. Evitar la agitación de la muestra y su exposición prolongada al aire.

6.3 Conservar a una temperatura de 0°C a 4 °C hasta su análisis.

6.4 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 24 h.

7 CONTROL DE CALIDAD

7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.

7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:

Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y

Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:

Identificación de la muestra;

Fecha del análisis;

Procedimiento cronológico utilizado;

Cantidad de muestra utilizada;

Número de muestras de control de calidad analizadas;

Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;

Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y

Además, el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

7.3 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

8 CALIBRACIÓN

Se debe contar con la calibración de los equipos y materiales siguientes:

8.1 Material volumétrico

8.2 Balanza analítica

8.3 Bureta

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Valoración de las disoluciones

9.1.1 Valoración del ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (0,02 N) (ver inciso 5.13). Pesar aproximadamente y con precisión 0,026 5 g del patrón primario de carbonato de sodio, secado 105°C (ver inciso 5.3), añadir unos 25 mL de agua y unas gotas de la disolución de naranja de metilo (ver inciso 5.17), valorar con el ácido hasta el vire del indicador (de canela a amarillo). Calcular la normalidad del ácido con la siguiente fórmula:

$$N = \frac{A}{BX53} X 1000$$

donde:

N es la normalidad del ácido usado, equivalentes/L.;

son los gramos de carbonato de sodio;

son los mL de ácido utilizados, y

53 son los gramos por equivalente de carbonato de sodio.

9.1.2 Valoración del hidróxido de sodio (0,02 N) (ver inciso 5.15). Pesar aproximadamente y con precisión 0,102 g de biftalato de potasio secado a 105°C (ver inciso 5.2), añadir unos 25 mL de agua y unas gotas de la disolución de fenolftaleína (ver inciso 5.18), titular con la disolución de hidróxido de sodio (ver inciso 5.15) hasta el vire del indicador (de incoloro a rosa). Calcular la normalidad del hidróxido con la siguiente fórmula:

$$N = \frac{A}{BX204.4} \times 1000$$

donde:

N es la normalidad del hidróxido de sodio, equivalentes/L;

A son los gramos de biftalato de potasio;

B son los mL de hidróxido de sodio utilizados, y

204,2 son los gramos por equivalente de biftalato de potasio.

9.2 Acidez

Pretratamiento de la muestra

En caso de detectarse la presencia de cloro residual, eliminar la interferencia añadiendo 0,1 mL de la disolución de tiosulfato de sodio 0,1 M (ver inciso 5.16).

Si la muestra se encuentra libre de iones metálicos hidrolizables y cationes polivalentes en su forma reducida, proceder como se indica a partir del inciso 9.2.2. Las muestras de desechos industriales y drenajes que contengan concentraciones mayores a 1 mg/L de iones metálicos, tales como hierro, aluminio, manganeso, deben tratarse con peróxido de hidrógeno caliente. Este tratamiento con peróxido caliente consiste en pasar 100 mL de muestra a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Medir el pH, si el pH está alrededor de 4,0 adicionar alícuotas de 5,0 mL de ácido sulfúrico (0,02 N) valorada (ver inciso 9.1.1) hasta reducir el pH a menos de 4. Adicionar 5 gotas de peróxido de

hidrógeno al 30 % (ver inciso 5.8) y hervir la muestra de 2 min a 5 min. Registrar el volumen total de ácido sulfúrico (0,02 N) agregado. Enfriar a temperatura ambiente y titular de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 9.2.2

Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Adicionar 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína (ver inciso 5.18) e introducir la barra magnética. Titular con disolución de hidróxido de sodio valorada (ver inciso 9.1.2) hasta el vire del indicador (de incoloro a rosa), registrar el volumen empleado en la titulación (acidez total).

Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Adicionar 2 gotas de disolución indicadora de naranja de metilo (ver inciso 5.17) e introducir la barra magnética. Iniciar la agitación y titular con disolución de hidróxido de sodio valorada (ver inciso 9.1.2) hasta el vire del indicador, registrar el volumen empleado en la titulación. Calcular la acidez, tomando en cuenta el vire del indicador (de amarillo a canela) (acidez al anaranjado de metilo).

9.3 Alcalinidad

Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Adicionar 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína (ver inciso 6.18).

Titular con la disolución valorada de ácido (0,02 N) (ver inciso 9.1.1) hasta el vire de la fenolftaleína (de rosa a incoloro) (ver inciso 5.18), registrar los mililitros gastados (alcalinidad a la fenolftaleína). Adicionar 2 gotas de la disolución indicadora de naranja de metilo (ver inciso 5.17).

Continuar con la titulación hasta alcanzar el vire del naranja de metilo. (de canela a amarillo), alcalinidad total.

Registrar los volúmenes para ambos puntos finales.

Calcular la alcalinidad, tomando en cuenta el vire de los indicadores.

10 CÁLCULOS

10.1 Calcular la acidez total como CaCO_3 en mg /L mediante la siguiente fórmula:

Ecuación 1:

$$\text{Acidez total como CaCO}_3 \text{ en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{[(Ax B) - (Cx D)](50)(1000)}{100}$$

donde:

100 es el volumen de la muestra en mL;

A es el volumen de NaOH utilizado al vire de la fenolftaleína;

B es la normalidad de la disolución de NaOH;

son los mL de H_2SO_4 utilizados en el tratamiento con peróxido;

es la normalidad del H_2SO_4 utilizado; 50 es el factor para convertir eq/L a mg CaCO_3 /L, y

1 000 es el factor para convertir mL a L.

10.2 Calcular la alcalinidad total como CaCO_3 en mg /L, mediante la siguiente fórmula:

Ecuación 2:

$$\text{Alcalinidad total como CaCO}_3 \text{ en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{AxN(50)(1000)}{100}$$

donde:

A es el volumen total gastado de ácido en la titulación al vire del anaranjado de metilo en mL;

N es la normalidad de la disolución de ácido;

100 es el volumen de la muestra en mL;

50 es el factor para convertir eq/L a mg CaCO₃/L, y

1 000 es el factor para convertir mL a L.

10.3 Reporte de resultados

Reportar la acidez y/o alcalinidad en mg CaCO₃/L con la precisión correspondiente.

11 INTERFERENCIAS

11.1 No deben eliminarse los sólidos suspendidos de la muestra, ya que pueden contribuir a su acidez o alcalinidad.

11.2 Las muestras que contienen iones oxidables o hidrolizables como: Hierro (ferroso y férrico), aluminio y manganeso en concentraciones altas, causan desviaciones en los puntos finales.

12 SEGURIDAD

12.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible. Se sugiere que el laboratorio realice inspecciones de higiene ocupacional de cada reactivo a los que pueda estar expuesto el analista y que dichos resultados estén a su disposición.

12.2 Este método puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencias de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

12.3 Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, debe usar todo el tiempo equipo de seguridad, tal como: batas, guantes de látex y lentes de seguridad.

12.4 La preparación de todos los reactivos usados en este método debe efectuarse bajo una campana de extracción. Consulte las hojas de seguridad sobre manipulación y disposición de estos.

12.5 El ácido sulfúrico es un compuesto químico debe manejarse con extremo cuidado. El adicionar ácido sulfúrico concentrado al agua produce una fuerte reacción exotérmica por lo cual esto debe realizarse muy lentamente con agitación y enfriamiento externo.

12.6 Cuando se diluyen, ácidos y bases fuertes, debe evitarse el contacto con la piel y vías respiratorias.

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su Programa de Control de Calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.

13.2 Los desechos ácidos se deben neutralizar para su posterior desecho.

13.3 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.

14 BIBLIOGRAFÍA

- NOM-008-SCFI-1993 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
- NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
- NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
- NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

ASTM D-1252-83 “Standard Test Method for Chemical
Oxygen Demand in Water”, American
Society for Testing Materials, USA, ASTM
Committee on Standards, Philadelphia PA,
vol. 11.02, pp 62-68, 1994.

Method 2310 - “Acidity”, “Standard Methods for the Examination of Water
and Wastewater”, American Public Health Association, Washington, DC 20005,
19th Edition., 1995, pp. 23-25.

Method 305.2, “Acidity”, Manual of Methods for Chemical Analysis of
Water and Waste, Environmental Protection Agency, U.S.A., 1983

Method 310.1,” Alkalinity (Titrimetric)”, Manual of Methods for Chemical
Analysis of Water and Waste, Environmental Protection Agency, U.S., 1983.

Method 310.2, “Alkalinity (Colorimetric)”, Manual of Methods for
Chemical Analysis of Water and Waste, Environmental Protection Agency, U.S.,
1983.

Method 01-1001, " Method for The Analysis of Acidity and Alkalinity in
Precipitation, Surface and Ground waters by Electrometric Titration”, National
Laboratory for Environmental Testing, "Manual of Analytical Methods", Canadá
Centre for Inland Waters, Canadá Ontario, 1994, pp. 1-20.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en el Diario Oficial de
la Federación el 13 de diciembre de 1989.

NMX-AA-036-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y
ALCALINIDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-036-1980)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF ACIDITY AND
ALKALINITY TOTAL IN NATURAL, WASTEWATERS AND
WASTEWATERS TREATED**