



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones  
Perfecta combinación entre Energía e Intelecto



**SOFTWARE PARA ESTIMAR VELOCIDAD DE  
CORROSIÓN BASADO EN LA TÉCNICA DE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA  
(EIS), PARA LA CORPORACIÓN PARA LA  
INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN (CIC).**

**JUAN ANDRÉS HERNÁNDEZ ARRIETA**

*Universidad Industrial de Santander*  
*Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones*  
*Bucaramanga 2009*



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones

Perfecta combinación entre Energía e Intelecto



**SOFTWARE PARA ESTIMAR VELOCIDAD DE  
CORROSIÓN BASADO EN LA TÉCNICA DE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA  
(EIS), PARA LA CORPORACIÓN PARA LA  
INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN (CIC).**

**JUAN ANDRÉS HERNÁNDEZ ARRIETA**

Trabajo de grado para presentado como requisito para optar el título de:

**INGENIERO ELECTRÓNICO**

DIRECTOR:

**PHD. JORGE MARTÍNEZ TÉLLEZ**

CODIRECTOR:

**ING. JOSÉ ALEJANDRO AMAYA PALACIO**

*Universidad Industrial de Santander*

*Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones*

*Bucaramanga 2009*

A mis padres y  
hermanos con  
mucho amor y  
cariño.

# AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos:

A Dios, Jesucristo y el Espíritu Santo, por llenarme de sabiduría y entendimiento durante mi vida.

A mis padres y hermanos por su amor, cariño, paciencia y apoyo.

Al Ing. Samuel Jaimes, por sus incontables esfuerzos y apoyo hacia este proyecto.

A La Corporación Para La Investigación De La Corrosión, por permitirme ser parte de ustedes y brindarme semejante oportunidad.

Al grupo de investigación CIMBIOS, por ser parte indispensable de este proyecto.

A todas aquellas personas que de una u otra forma se vieron vinculadas a este proyecto.

# CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1. CORROSIÓN Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	3
1.1. CORROSIÓN.....	3
1.2. VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	4
1.3. TÉCNICAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	6
1.3.1. Curvas de polarización.....	6
1.3.2. Diagramas de Tafel.....	8
1.3.3. Polarización lineal (Resistencia de polarización) .....	9
1.3.4. Medidas de impedancia .....	11
1.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) .....	13
1.4.1. Teoría básica .....	13
1.4.2. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión .....	18
1.4.3. Elemento de fase constante (CPE) .....	21
1.4.4. Impedancia Warburg .....	23
1.5. NUESTRO PROYECTO. ....	26
2. ARQUITECTURA DEL SOFTWARE .....	29
2.1. CONSIDERACIONES DEL ALGORITMO .....	29

2.2.	ALGORITMO .....	30
2.2.1.	Carga de datos (.xls) y obtención de otros parámetros de impedancia.. .....	32
2.2.2.	Arreglo e interpolación de los datos experimentales .....	34
2.2.3.	Determinación del coeficiente de correlación.....	36
2.2.4.	Determinación de la derivada de los datos .....	37
2.2.5.	Determinación de los puntos críticos de la derivada .....	38
2.2.6.	Determinación de los vectores a los cuales se les va a realizar regresión circular .....	42
2.2.7.	Implementación de la regresión circular.....	46
3.	DISEÑO DE LA INTERFAZ .....	48
3.1.	CAJA DE TEXTO “HOJA DEL ARCHIVO”.....	49
3.2.	BOTÓN “CARGAR ARCHIVO” .....	50
3.3.	VISUALIZACIÓN DEL ARCHIVO EN PROCESO .....	51
3.4.	OPCIÓN GRAFICAR EN LOS DATOS EXPERIMENTALES Y OBTENIDOS POR E.I.S.....	52
3.5.	BOTONES HOLD ON Y HOLD OFF.....	53
3.6.	BOTÓN “CTO. EQUIVALENTE” .....	55
4.	COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON OTRO TIPO DE SOFTWARE.....	57
5.	OTRAS TAREAS REALIZADAS DURANTE LA PRÁCTICA .....	64
6.	CONCLUSIONES .....	68

7. RECOMENDACIONES.....	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXOS.....	73

# LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de corrosión del hierro..	3
Figura 2. Curvas de polarización..	4
Figura 3. Rectas de E Vs log (i)..	5
Figura 4. Polarización anódica de un acero inox 430..	7
Figura 5. Diagrama de Tafel. ....	9
Figura 6. Representación de un circuito serie-paralelo en el plano complejo.....	12
Figura 7. Desfase de la corriente respecto a la tensión de entrada. ....	14
Figura 8. Diagrama de Nyquist..	16
Figura 9. Diagrama de Bode, [z] Vs f.....	17
Figura 10. Diagrama de Bode, Fase Vs f.....	17
Figura 11. Diagrama de Nyquist que muestra la presencia de dos semicírculos...	19
Figura 12. Diagrama de Bode ( $Z$ Vs $f$ ) correspondiente a los datos de la fig. 11..	19
Figura 13. Diagrama de Bode ( $\phi$ Vs $f$ ) correspondiente a los datos de la fig. 11 y 12.....	20
Figura 14. Circuitos equivalentes que pueden determinar los datos de las figuras 11, 12, y 13.....	20
Figura 15. Impedancias de un circuito serie paralelo que considera un CPE con diferentes valores de n.....	22
Figura 16. Datos experimentales de EIS obtenidos para un tejido humano. Los valores obtenidos mediante ajuste matemático a un circuito serie – paralelo .....	22
Figura 17. Circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple..	23
Figura 18. Diagrama de Nyquist para el circuito de la Figura 17..	25

Figura 19. Impedancia de un electrodo de acero inoxidable (316) dentro de un electrolito de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ , $65^\circ\text{C}$ . .....	26
Figura 20. Diagrama de Nyquist para el circuito simple ( $R_s = 10\Omega$ , $R_p = 100\Omega$ , $C = 100\mu\text{F}$ ) y su derivada. ....	27
Figura 21. Diagrama de Nyquist del circuito equivalente simple ( $R_s = 10\Omega$ , $R_p = 100\Omega$ , $C = 100\mu\text{F}$ ) y su regresión circular.. ....	27
Figura 22. Diagrama de flujo general.....	31
Figura 23. Diagrama de flujo del arreglo de datos.. ....	34
Figura 24. Comparación de tipos de interpolaciones.....	35
Figura 25. Diagrama de flujo para las interpolaciones.....	36
Figura 26. Determinación del coeficiente de correlación. ....	37
Figura 27. Diagrama de Nyquist con su respectiva derivada.....	38
Figura 28. Determinación de los puntos críticos de la derivada.....	39
Figura 29. Determinación de los vectores a los cuales se les va a hacer regresión circular. ....	42
Figura 30. Implementación de la regresión circular.. ....	46
Figura 31. Interfaz de ejecución del software.....	49
Figura 32. Ejecución del botón "Cargar archivo".....	51
Figura 33. Visualización del diagrama de Nyquist para los datos experimentales y resultado obtenidos por E.I.S.....	53
Figura 34. Función de los botones hold on y hold off.....	54
Figura 35. Muestra del botón Cto. Equivalente para un sistema netamente difusivo.....	56
Figura 36. Diagramas de Nyquist para las diferentes medidas hechas en la planta. ....	58
Figura 37. Resultado arrojado por el software para el primer diagrama de Nyquist. ....	59

Figura 38. Resultado arrojado por el software para el segundo diagrama de Nyquist.....	60
Figura 39. Resultado arrojado por el software para el tercer diagrama de Nyquist..	61
Figura 40. Resultado arrojado por el software para el cuarto diagrama de Nyquist..	62

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos medidos con el equipo Solartron IS1280B.....	33
Tabla 2. Datos obtenidos de la planta en análisis, figura 36.....	57
Tabla 3. Comparación de resultados. ....	63
Tabla 4. Horario establecido para el cumplimiento de la práctica.....	64

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Regresión circular .....	73
Anexo B. Carga de datos (.xls)y obtención de otros parámetros de impedancia...	74
Anexo C. Arreglo de los datos experimentales .....	74
Anexo D. Interpolación de los datos experimentales .....	75
Anexo E. Determinación del coeficiente de correlación .....	76
Anexo F. Determinación de los puntos críticos de la derivada. ....	76
Anexo G. Determinación de los vectores a los cuales se les va a realizar regresión circular .....	78
Anexo H. Implementación de la regresión circular.....	80
Anexo I. Caja de texto “Hoja de archivo” .....	81
Anexo J. Botón “Cargar archivo” .....	82
Anexo K. Opción graficar en los datos experimentales y obtenidos por E.I.S .....	82
Anexo L. Botones Hold on y Hold off .....	85
Anexo M. Botón “Cto. Equivalente” .....	88

## RESUMEN

**TÍTULO:** SOFTWARE PARA ESTIMAR VELOCIDAD DE CORROSIÓN BASADO EN LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS), PARA LA CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN (CIC)

**AUTOR:** HERNÁNDEZ ARRIETA, JUAN ANDRÉS\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Espectroscopía, Impedancia, electroquímica, densidad, corriente, corrosión, velocidad.

### DESCRIPCIÓN:

En este proyecto se explica como se implementó un algoritmo para determinar la resistencia de polarización, la densidad de corriente de corrosión y la estimación de la velocidad de corrosión de un sistema, a partir del gráfico de Nyquist, basado en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La toma de datos se realiza desde un archivo de Excel (.xls), el cual muestra las medidas hechas de EIS de un sistema. Este archivo proporciona mediciones acerca de la frecuencia, parte real y parte imaginaria de la impedancia. Luego de obtener esta información, se utiliza el criterio de la derivada para conseguir los puntos en donde el Nyquist presenta cambios de transferencia de carga, para así realizarles una regresión circular a cada fracción del diagrama en donde presente estas variaciones. Los Datos arrojados por la regresión circular (radio y centro de la circunferencia) le permiten a la técnica arrojar información acerca de la resistencia de polarización, para luego obtener la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión del sistema medido.

Todos los parámetros establecidos en las relaciones de la densidad de corriente y de la velocidad de corrosión, se utilizaron como constantes en el software, porque la idea de la realización de este proyecto nace de establecer un algoritmo para una planta en específico. Los equipos utilizados en la realización de todas las medidas (archivo .xls) fueron: el Solartron IS1280 y el zanher IM6.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías Físico-mecánicas. Ingeniería electrónica. Jorge Martínez Téllez. José Alejandro Amaya Palacio.

## SUMMARY

**TITLE:** SOFTWARE FOR ESTIMATING THE CORROSION RATE BASED ON THE TECHNIQUE OF ELECTRO-CHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS) TO THE CORPORATION FOR THE INVESTIGATION OF CORROSION\*.

**AUTHOR:** HERNANDEZ ARRIETA, JUAN ANDRES\*\*

**KEYWORDS:** Electrochemical, Impedance, Spectroscopy, corrosion, current, density, rate.

### DESCRIPTION:

This project explains how to apply an algorithm to determine the polarization resistance, the corrosion current density and the estimation of the corrosion rate of a system, using the graph by Nyquist, based on technique of electro-chemical impedance spectroscopy.

The data acquisition is done from an Excel file (xls), which shows the measures taken from a system using EIS. This file gives you measures of the frequency, real and imaginary parts of impedance, after obtaining this information, using the derivative criteria to obtain the points where the Nyquist graph shows changes of charge transfer, to perform a circular regression to each one of the fractions where the diagram contains variations. The results of the circular regression (radius and center of circumference) allows the technique to give information about the polarization resistance, to obtain the corrosion current density and the corrosion rate of the measured system.

All the parameters established in the current density and corrosion's rate relations were used as constants in the software, because the idea for the realization of this project is for an algorithm for a specific plant. The equipments used in this project to collect all the measures (file .xls) were: Solartron IS1280 and zanher IM6.

---

\* Degree's work

\*\* Faculty of Physic-Mechanic Engineering. Electronic Engineering. Jorge Martínez Téllez. José Alejandro Amaya Palacio.

# INTRODUCCIÓN

Las empresas del sector de hidrocarburos en pro de su integridad como transportadoras, almacenadoras y productoras de crudo y gas, se han visto en la necesidad de tomar planes de acción para la prevención, control y mitigación de los procesos de corrosión. Por ello, es necesario realizar un adecuado monitoreo del fenómeno en cada uno de los sistemas involucrados, a través de la medición de distintos parámetros, entre los cuales se encuentra la velocidad de corrosión. Este último es un indicador de la tasa de deterioro del material que está siendo corroído. Dicha tasa permite determinar la cantidad de masa que está perdiendo el material en un periodo de tiempo.

Los programas incluidos con cada uno de los equipos, cuentan con herramientas para ayudar al usuario, en el proceso de ajuste de datos a un circuito equivalente que permita modelar el fenómeno que está siendo analizado, pero no cuentan con la capacidad de procesar la información por si solos. Por este motivo es indispensable para la estimación de la velocidad de corrosión por EIS, el análisis por parte de un experto en corrosión y electroquímica lo que dificulta el monitoreo de este fenómeno en línea y en tiempo real.

Estas dificultades han llevado a la CIC a plantear el desarrollo de un sistema para la estimación de la velocidad de corrosión por EIS, que facilite el desarrollo de pruebas en campo y la medición en línea y en tiempo real del fenómeno. Como parte de este sistema se encuentra el desarrollo de un software que permita estimar un valor de velocidad de corrosión a través del análisis de diagramas de impedancia obtenidos a través de la técnica EIS.

La medición de la velocidad de corrosión puede llevarse a cabo a través de técnicas gravimétricas o electroquímicas. Las técnicas gravimétricas consisten en

la medición de la pérdida en peso de un material de prueba, durante un intervalo de tiempo, que tradicionalmente varía de 30 a 90 días. Su principal desventaja radica en su tiempo de respuesta alto y en el hecho de arrojar datos puntuales tanto en tiempo como en espacio. Es decir que los resultados de la técnica no permiten inferir acerca de la evolución del proceso durante todo el tiempo de exposición y solo es válido para las zonas cercanas al material de prueba. Por su parte las técnicas electroquímicas cuentan con tiempos de respuesta muy bajos, lo cual permite el monitoreo en línea y casi en tiempo real de la velocidad de corrosión. Entre ellas se encuentra la técnica denominada resistencia de polarización lineal (LPR), la cual cuenta con tiempos de respuesta de unos cuantos minutos, y permite el cálculo de la velocidad de corrosión de manera sencilla<sup>1</sup>, pero presenta como limitante su operación en sistemas de bajo ruido y alta estabilidad. Este problema es superado con el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, ya que permite la medición de sistemas altamente inestables y con altos niveles de ruido. Esta técnica es de gran robustez ya que permite un análisis más detallado del proceso de corrosión y los mecanismos que se están presentando, además de permitir el cálculo de la velocidad de corrosión. Sin embargo su desventaja radica en la complejidad en el análisis de los resultados.

La corporación para la investigación de la corrosión (CIC) ha venido realizando servicios para el monitoreo de la velocidad de corrosión a través de la Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica se lleva a cabo con instrumentos de medición de gran robustez y envergadura<sup>2</sup>, los cuales, presentan como limitante la dificultad para su uso como instrumento de campo y la carencia de un software para la determinación de la velocidad de corrosión por EIS que opere de manera autónoma.

---

<sup>1</sup> Existen equipos para la determinación de la velocidad de corrosión basados en la LPR, tal como el CORROCEAN

<sup>2</sup> Los equipos con los que cuenta la CIC son el Solartron IS1280B y el Zhanher IM6

# 1. CORROSIÓN Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN

## 1.1. CORROSIÓN

La corrosión puede definirse como el proceso a través del cual un metal, que ha sido refinado a través de la aplicación de energía, regresa a su estado estable en la naturaleza. Este proceso es de tipo electroquímico y para que ocurra es necesaria la presencia de tres componentes: el metal, la formación de zonas anódicas y catódicas de manera local sobre el metal, y un electrolito.

La corrosión ocurre debido a la inestabilidad termodinámica de la mayoría de los metales. Los metales están presentes en la naturaleza en forma de óxido como la bauxita y la hematita. El proceso de refinamiento consiste en reducir los óxidos en bajos hornos y luego en altos hornos. La corrosión, de hecho, es el regreso del metal a su estado natural, el óxido.

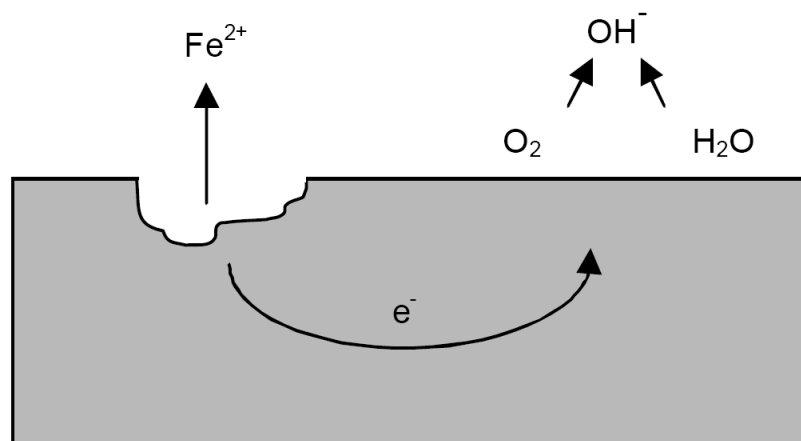


Figura 1. Proceso de corrosión del hierro. Fuente: <http://es.wikipedia.org/wiki/Corrosi%C3%B3n>.

Algunos factores externos pueden crear condiciones que favorecen o disminuyen la tasa de corrosión. La forma de la pieza, los tratamientos a los que se le somete, un montaje de dos metales diferentes, la presencia de intersticios, entre otros, pueden acelerar el proceso de corrosión.

## 1.2. VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno en donde participa una reacción anódica y una catódica. Cuando se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica es igual a la velocidad de reducción catódica. Por tanto la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica dará el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión, que será proporcional a la velocidad de corrosión.

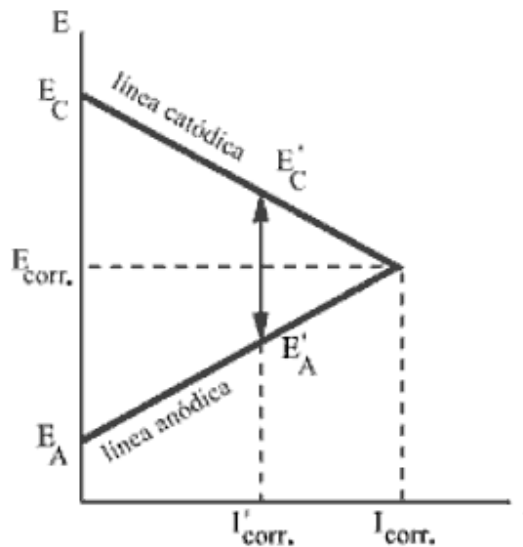


Figura 2. Curvas de polarización. Fuente: BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección.

Los diagramas simplificados de Evans (representación de  $E$  en función de  $I$  como una recta), no responden a la situación real y no permiten deducciones cuantitativas de la velocidad de corrosión.

Si se utilizan diagramas de  $E$  Vs  $\log(i)$ , nos acercamos más a la realidad y las líneas continuarán siendo rectas si la polarización predominante es la de activación.

En la figura (3) se muestran una serie de diagramas de este tipo, correspondientes a las siguientes situaciones:

- Dos sistemas con diferentes potenciales electroquímicos iniciales (circuito abierto) dan lugar a la misma velocidad de corrosión.
- Si las velocidades de polarización son más grandes, la velocidad de corrosión disminuye.
- Efecto de una polarización catódica, se controla externamente el proceso catódico de corrosión o bien la reacción catódica es la que predomina en el proceso.
- Igual que la anterior, pero cuando domina la polarización anódica.
- Polarización en los dos electrodos, la reacción está controlada por la resistencia del electrolito.

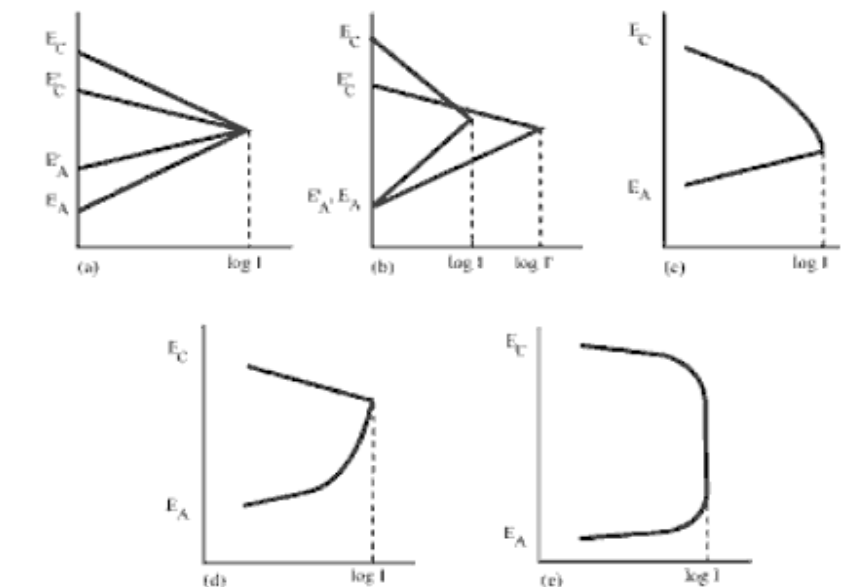


Figura 3. Rectas de  $E$  Vs  $\log(i)$ . Fuente: BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección.

Hay que resaltar que el grado de polarización depende no solamente de la naturaleza del metal y del electrolito, sino también del área real del electrodo.

A razón de lo anterior, la relación de área ánodo/cátodo, es también un factor importante para medir la velocidad de corrosión, de aquí que en las gráficas se representa densidad de corriente y no intensidad total. Cuando se estudia la corrosión de tipo galvánico, se ve la influencia de este actor de superficie.

### 1.3. TÉCNICAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El proceso más directo para la estimación de un valor de velocidad de corrosión implica la pesada y medida de las dimensiones de la muestra antes del ensayo, con reiteración de las medidas después de un tiempo conocido de exposición en el medio agresivo; este tiempo puede extenderse considerablemente para poder obtener resultados representativos.

Otros métodos de medición de la corrosión se basan en: la inspección visual, determinaciones de la profundidad del picado, cantidad de metal disuelto, cantidad de hidrógeno desprendido, cambios experimentados en las propiedades físicas, examen micro y macroscópico del metal atacado.

#### 1.3.1. Curvas de polarización

El potencial del metal en contacto con una determinada disolución, además de poderse modificar en función del tiempo, cambia, de la misma forma, en función de la densidad de corriente que se aplique, porque se hace actuar un electrodo en una celda electroquímica.

El cambio de potencial a partir del estado de equilibrio, como resultado del flujo de corriente, se conoce como polarización, y la expresión gráfica de la función potencial/densidad se conoce como curva de polarización.

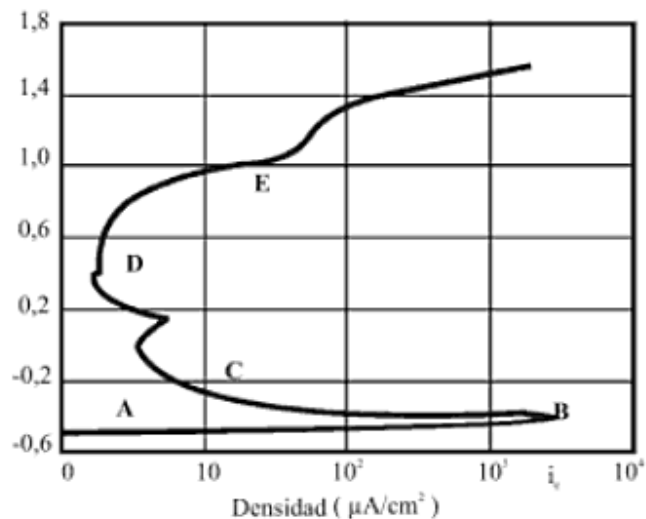


Figura 4. Polarización anódica de un acero inox 430. Fuente: BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección.

Las curvas proveen informaciones interesantes sobre las zonas de pasivación y activación, formación y destrucción de películas protectoras sobre metales, en diferentes electrolitos de poder oxidante variable.

Para la obtención experimental de las curvas de polarización hay dos posibilidades: controlar la corriente y medir el potencial resultante, lo que da lugar a dos técnicas: potencioestática y galvanostática.

En la figura 4, la región A es activa, el metal sufre corrosión, el potencial aplicado se hace más positivo.

En la región B acaba el aumento de corrosión y empieza la pasivación. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales es debida

probablemente a la formación de una película sobre la superficie del metal (pasivación).

Este punto se caracteriza por dos valores: el potencial pasivo y la densidad de corriente crítica.

En la zona C, la corriente disminuye rápidamente por formarse la película pasivante.

Se observa a continuación un pequeño pico secundario seguido por la región D, en la que hay una pequeña variación en la corriente cuando el potencial aumenta.

La película pasivante tiene tendencia a destruirse en la región E, que recibe el nombre de transpasiva.

Un diagrama potenciodinámico de polarización anódica puede suministrar información sobre:

- a) La posibilidad que un material se pasive espontáneamente en un medio determinado.
- b) La región de potencial en la que la especie permanece pasiva.
- c) La velocidad de corrosión en la zona pasiva.

### 1.3.2. Diagramas de Tafel

El que una especie sea pasivada o no, depende de la forma de la intersección de los diagramas individuales de polarización anódica y catódica.

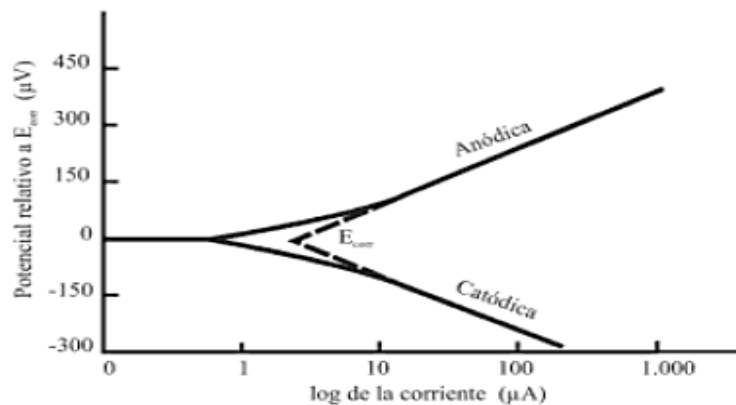


Figura 5. Diagrama de Tafel. Fuente: BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección.

En estos diagramas se superponen las curvas de polarización anódica y catódica.  $E_{corr}$  corresponde al punto de intersección de las curvas anódicas y catódicas. Como era de preverse, en la proximidad de  $E_{corr}$ , ambas corrientes están presentes, pero experimentalmente solo es posible medir la corriente neta.

Si la curva catódica corta a la anódica solo en la región pasiva, el material se pasivará espontáneamente, esto tiene lugar con el acero inoxidable y el titanio en soluciones ácidas que contengan oxidantes.

Si la curva catódica corta a la anódica en la región activa, la especie sufre la corrosión.

### 1.3.3. Polarización lineal (Resistencia de polarización)

Estudios realizados en 1951 por bonhoeffer y Jena, mostraron que la pendiente de la línea recta que relaciona el potencial con la densidad de corriente podía asimilarse a una resistencia de polarización.

En el año de 1958, Stern demostró que la expresión de esta resistencia se derivaba del hecho de que la diferencia entre dos funciones exponenciales equivale a una función lineal entre ciertos límites.

$$I = I_{corr} \left( e^{\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{oc})}{\beta_c}} \right) \quad (1)$$

Es conveniente que la variación del potencial no sea superior a 10 mV, por lo contrario, la curva que relaciona E/I deja de ser lineal. La intensidad de corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , en un sistema que está bajo control de polarización por activación, está dada por:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel en las curvas logarítmicas anódica y catódica. Se designa la resistencia de polarización por  $R_p$ .

Por tanto, la velocidad de corrosión, expresada como dependiente de  $I_{corr}$  puede ser hallada según la siguiente relación:

$$V_{CORR} = 0.133 I_{CORR} \frac{W}{dA} \quad (3)$$

Donde:

W: Peso atómico del metal/#e- transf.

d: Densidad del metal

A: Área evaluada

### 1.3.4. Medidas de impedancia

La superficie del electrodo en contacto con un electrolito tiene una carga superficial que queda equilibrada por una acumulación de iones en la superficie adyacente (lo que convierte en neutro el sistema).

Por este sistema de cargas, la región próxima a la superficie del electrodo se conoce como *doble capa*, y puede considerarse como un condensador en paralelo con la resistencia del proceso farádico.

La aplicación de una señal senoidal a la probeta que sufre la corrosión, puede suministrar información sobre el estado y comportamiento de la superficie de la probeta, que actúa como si estuviera constituida por una red de elementos resistentes y capacitivos.

La corriente alterna resultante de la imposición senoidal de potencial tiene dos componentes: la corriente asociada a la reacción de transferencia de carga, que recibe el nombre de corriente farádica, y está en fase con el potencial aplicado, y la corriente vinculada a la carga y descarga de la capa doble, que es capacitiva por naturaleza.

Por ello la superficie del electrodo puede representarse, en primera aproximación, como una sencilla red de resistencia y condensador en paralelo.

El vector impedancia en el campo complejo representa una combinación de resistencias y reactancias; el eje horizontal es la parte real de la impedancia (componente resistivo) y el eje vertical, el componente imaginario (reactancia capacitiva o inductiva).

Debido a que las expresiones para la resistencia contienen como variable la frecuencia angular ( $\omega$ ), de la onda utilizada, tanto la magnitud como el ángulo de fase del vector impedancia variarán con  $\omega$ .

El diagrama de impedancia constituye el lugar geométrico de las posiciones ocupadas por el extremo del vector  $Z$  en su recorrido por el plano complejo. Cada punto del diagrama representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada (figura 7).

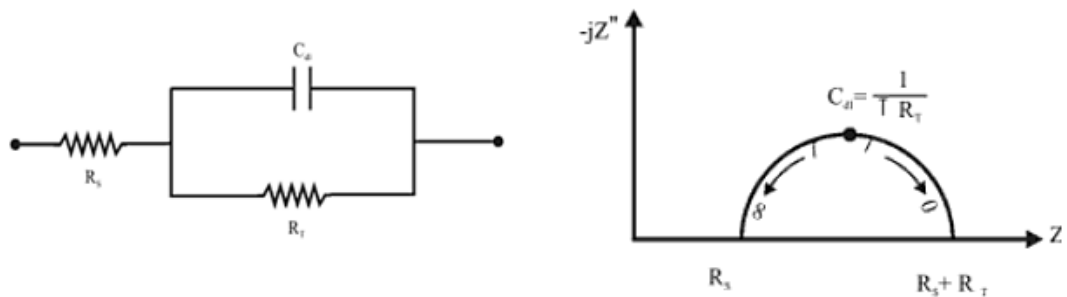


Figura 6. Representación de un circuito serie-paralelo en el plano complejo. Fuente: BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección.

En la figura 6 se representa el circuito equivalente para una combinación de una resistencia y un condensador en paralelo, que lleva incorporado, además, una resistencia en serie,  $R_s$ .

Los condensadores transportan fácilmente a altas frecuencias; cuando la frecuencia supere los 10kHz, el condensador  $C$  podrá, prácticamente cortocircuitar con la resistencia  $R_T$ , en cuyo caso la impedancia pasará a depender únicamente del efecto  $R_s$ , que en circuito equivalente simula la resistencia de la solución electrolítica y de posibles películas sobre el electrodo.

Esta circunstancia coincide con el punto de corte del semicírculo con el eje horizontal (lado izquierdo).

A medida que disminuye la frecuencia,  $C$  se vuelve menos conductor, lo que motiva que la impedancia trace en función de  $\omega$  el semicírculo de la figura. A muy bajas frecuencias, el condensador deja prácticamente de conducir, de manera que la impedancia vale la suma de  $R_s$  y  $R_T$ , que coincide con el segundo punto de intersección del semicírculo con el eje horizontal.

El diámetro del semicírculo es  $R_T$ . Cuando el sistema está bajo el control de activación,  $R_T$  coincide con el valor medio de la resistencia de polarización, y como esta es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, nos permite una medida de esta velocidad.

## 1.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

### 1.4.1. Teoría básica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, es una prueba no destructiva que permite el estudio de las reacciones químicas que ocurren en una celda, a través de la estimulación con señales eléctricas sinusoidales, de amplitud constante y frecuencia variable. Entre sus aplicaciones se encuentra el estudio de procesos de corrosión.

La impedancia es obtenida a través de la medición de la señal de estímulo y de la respuesta del sistema. En la espectroscopia de impedancia es importante tener en cuenta el nivel de energía de la señal a aplicar, de modo que el sistema a evaluar, se mantenga en una región lineal. Es por ello que a menudo se utilizan

tensiones y corrientes de estímulo del orden de decenas de mili volts y decenas de micro ampere.

Para el caso de la estimulación a través de señales de tensión, la respuesta ante el estímulo será la corriente del sistema. En la figura 7 se observa una señal de tensión aplicada a un sistema y la corriente de respuesta.

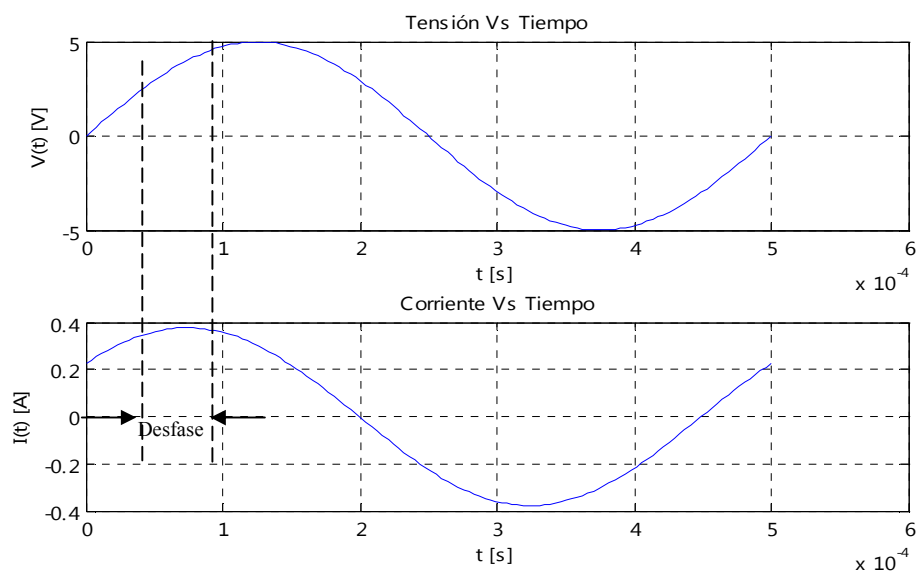


Figura 7. Desfase de la corriente respecto a la tensión de entrada. Fuente: Autor del proyecto

La señal de excitación, expresada en función del tiempo tiene la forma:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

Donde  $V_0$  es la amplitud de la señal y  $\omega$  es la frecuencia radial expresada en rad/seg.

En un sistema lineal la señal de respuesta  $I(t)$ , tiene un cambio de fase ( $\psi$ ) y una amplitud diferente ( $I_0$ ).

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \psi) \quad (5)$$

Una expresión análoga a la ley de ohm<sup>3</sup> nos permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta la relación de Euler<sup>4</sup>, podemos expresar la impedancia como una función compleja. La tensión se describe como:

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (7)$$

y la respuesta de corriente como:

$$I = I_0 e^{j\omega t - \varphi} \quad (8)$$

La impedancia entonces es representada como un número complejo:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\omega} = Z_0 (\cos\varphi + j\text{sen}\varphi) \quad (9)$$

Para obtener el espectro de impedancia, en aplicaciones electroquímicas se varía la frecuencia de la señal sinusoidal dentro de un rango aproximado de  $10^{-3}$  Hz a 200 kHz, obteniendo de esta forma el comportamiento que presenta la impedancia del sistema.

---

3 Ley de ohm:  $R=V/I$ . Relación que define la resistencia en términos de la variación de la tensión y la corriente.

4 Relación de Euler:  $e^{j\varphi} = \cos\varphi + j\text{sen}\varphi$

Las representaciones más comunes del espectro de impedancia de un circuito en el dominio de la frecuencia o en el plano complejo son:

*Diagrama de Nyquist.* Gráfica que consiste en presentar la parte real de la impedancia en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y del plano complejo, en el caso electroquímico suele presentarse la parte imaginaria de Z en el eje X y la parte imaginaria negativa de Z en el eje Y del plano complejo. Lo anterior debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos  $Z''$  tiene valores negativos.

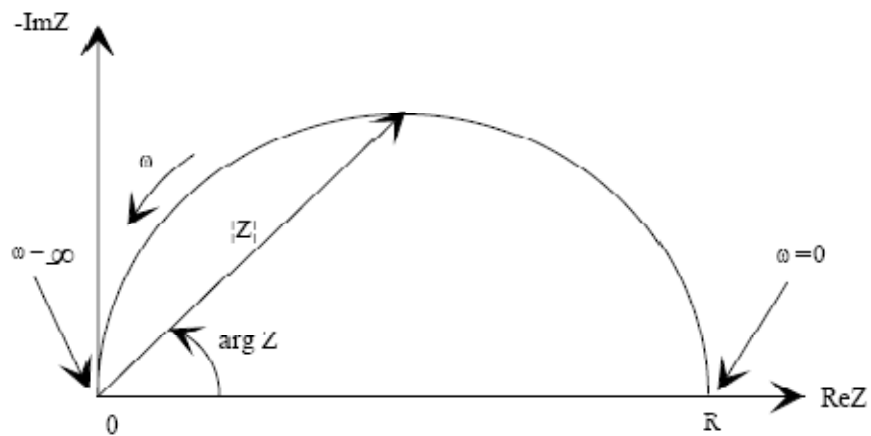


Figura 8. Diagrama de Nyquist. Fuente: GAMRY Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

*Diagramas de Bode.* Consiste en presentar la fase o magnitud de la impedancia en función de la frecuencia en el plano complejo.

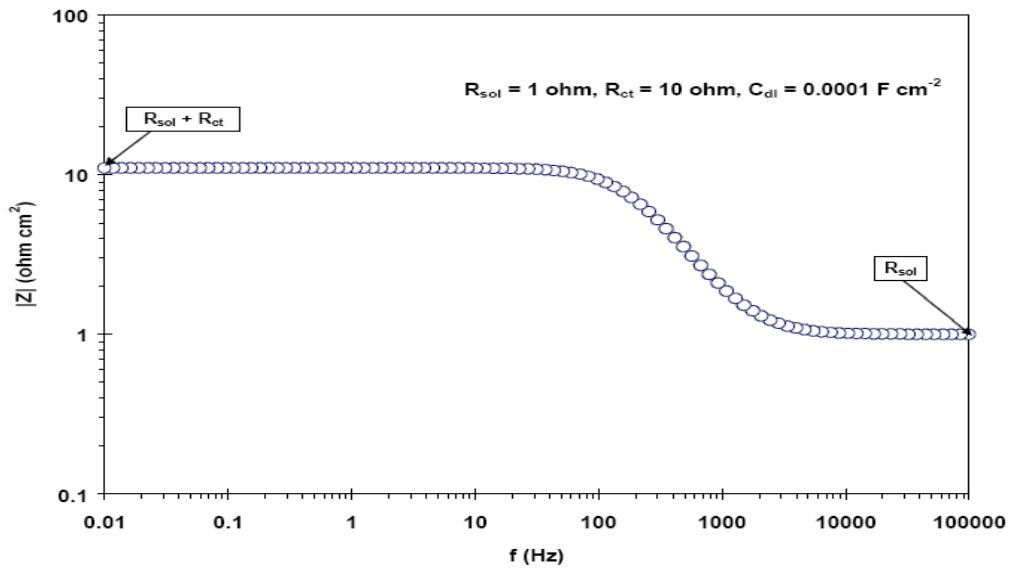


Figura 9. Diagrama de Bode,  $|z|$  Vs  $f$ . Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

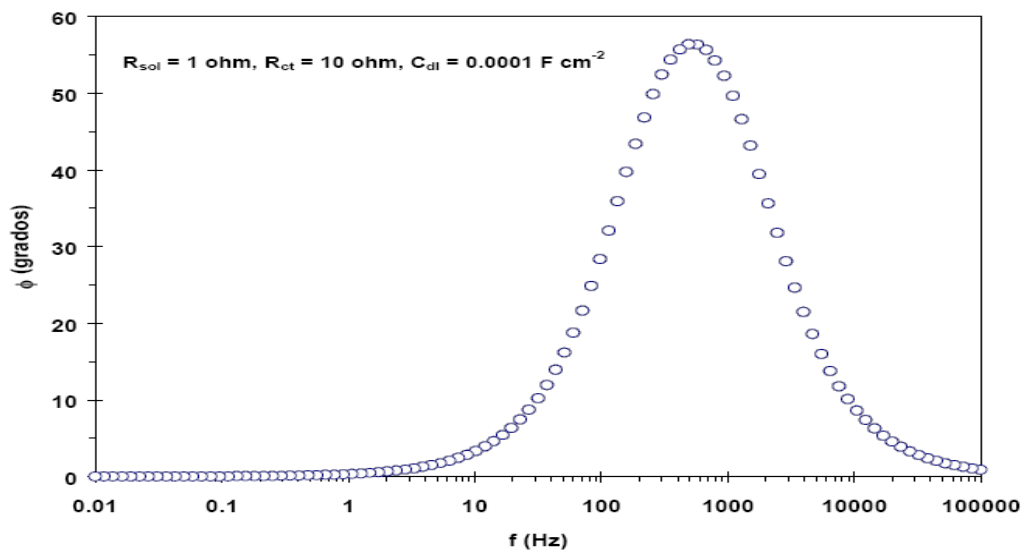


Figura 10. Diagrama de Bode, Fase Vs  $f$ . Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

Bajo ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), elementos de fase constante (CPE) e impedancia warbrug (W), entre otras.

### 1.4.2. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión<sup>5</sup>.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Las figuras 10, 11, 12, son representaciones obtenidas de un ensayo de EIS en donde aparecen 2 semicírculos en el espectro de nyquist, los cuales pueden ser descritos por cualquiera de los circuitos mostrados en la figura 14.

---

<sup>5</sup> Esta información es tomada de la referencia bibliográfica [1]

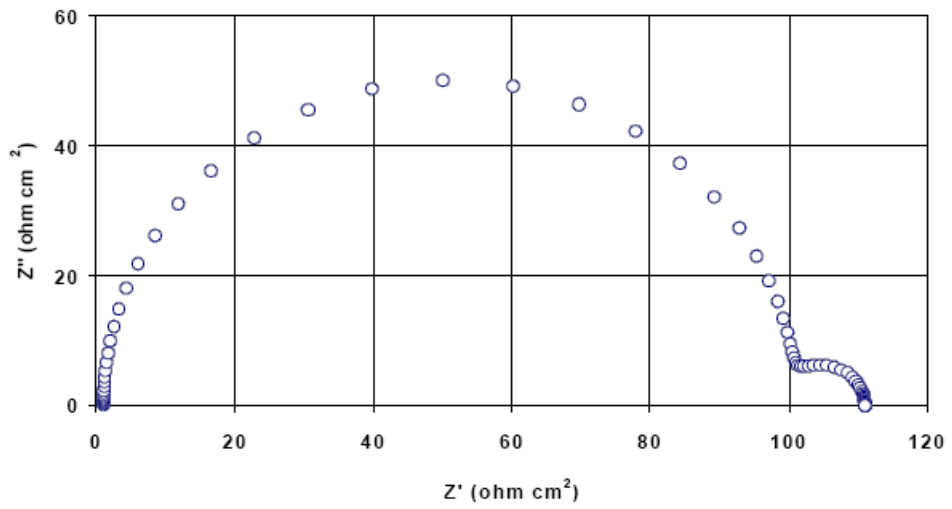


Figura 11. Diagrama de Nyquist que muestra la presencia de dos semicírculos. Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

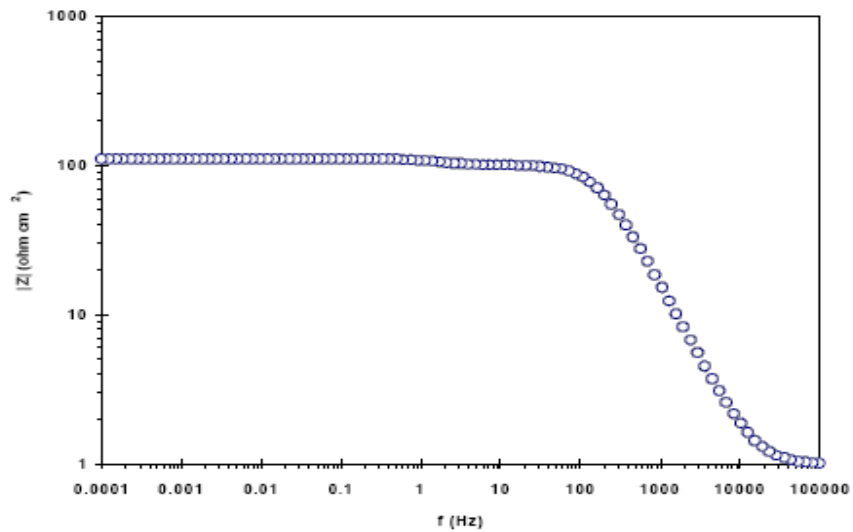


Figura 12. Diagrama de Bode ( $|Z|$  Vs  $f$ ) correspondiente a los datos de la fig. 11. Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

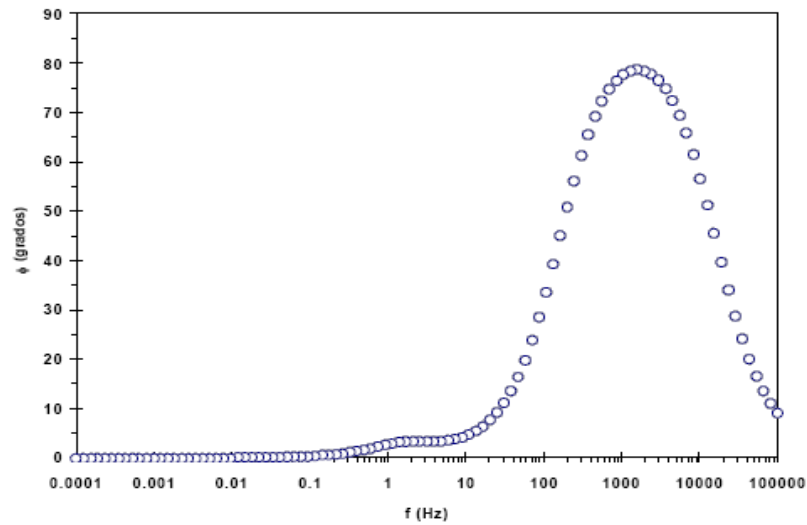


Figura 13. Diagrama de Bode ( $\phi$  Vs  $f$ ) correspondiente a los datos de la fig. 11 y 12. Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

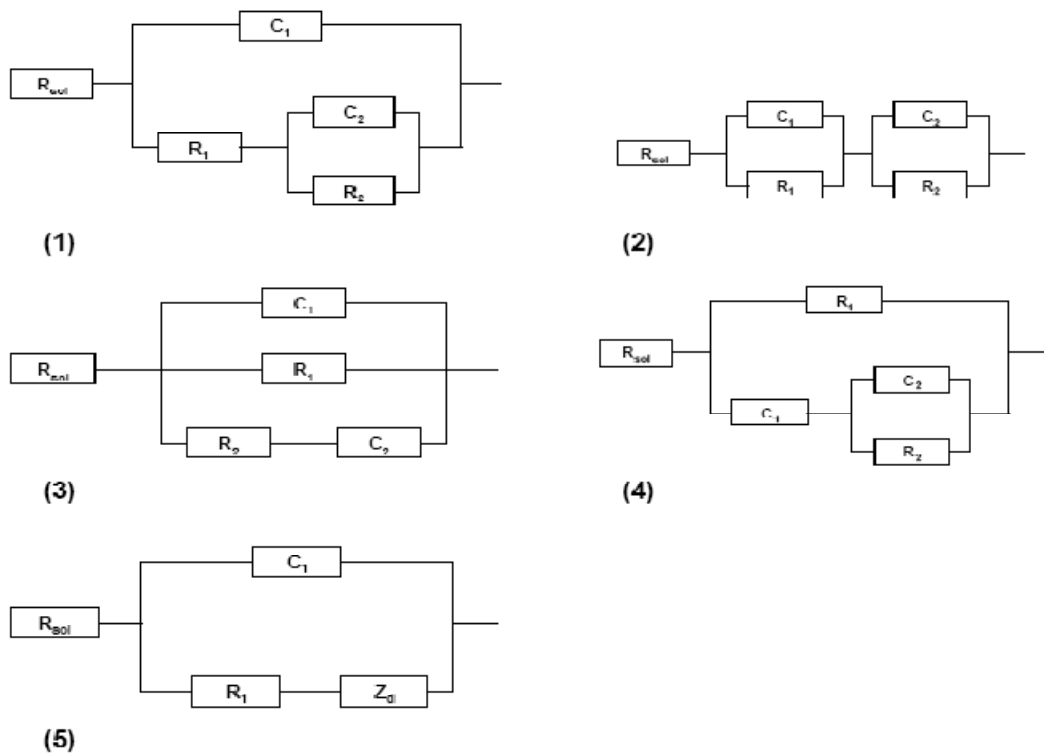


Figura 14. Circuitos equivalentes que pueden determinar los datos de las figuras 11, 12, y 13. Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

### 1.4.3. Elemento de fase constante (CPE)

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociados a fenómenos tales como diseño de celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos.

A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés).

Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE ( $Z_{CPE}$ ) está dada por la ecuación (10).

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n} \quad (10)$$

Cuando  $n = 0$ , el CPE es una resistencia con  $R = Z_0$ . Si  $n = 1$  el CPE es un capacitor con  $C = Z_0^{-1}$ . La impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es un caso especial y sucede cuando  $n = 0.5$ . No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de  $Z_0$ .

Existen algunos tipos de espectros de impedancia, que en representaciones de Nyquist, pueden presentar semicírculos en el cuarto cuadrante o bien pequeños círculos anexos a uno principal, mismos que incluso pueden envolver al principal y continuar hasta el segundo cuadrante. Estos comportamientos han sido asociados a fenómenos de adsorción - desorción de especies en la superficie del electrodo,

fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal. Los circuitos equivalentes que se han propuestos para modelar este tipo espectros de impedancia, pueden incluir elementos inductivos o bien combinaciones RC con valores negativos.

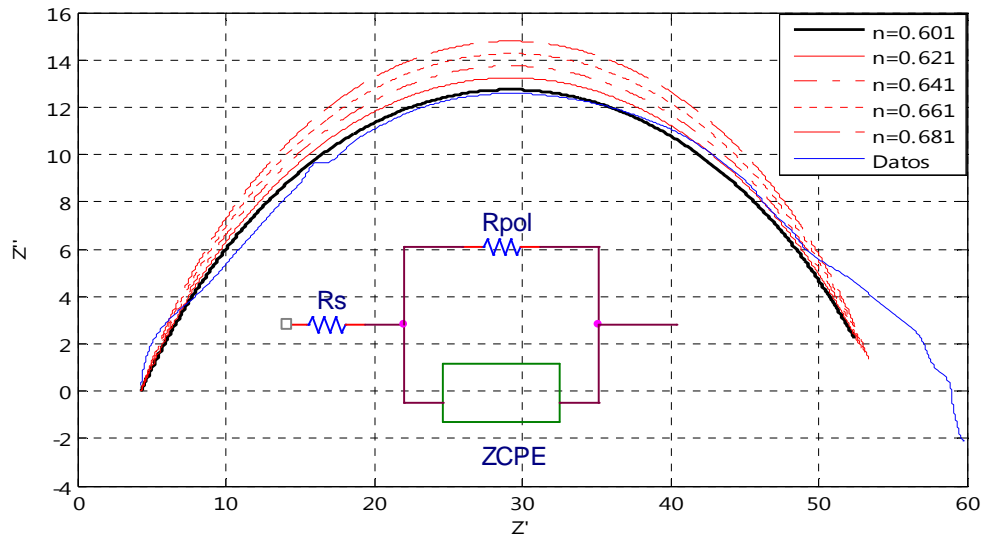


Figura 15. Impedancias de un circuito serie paralelo que considera un CPE con diferentes valores de  $n$ .  $R_{sol} = 4.2919 \text{ ohm}$ ,  $R = 49.9 \text{ ohm}$ , Rango de frecuencias: 20 mHz a 200 kHz. Fuente: autor del proyecto.

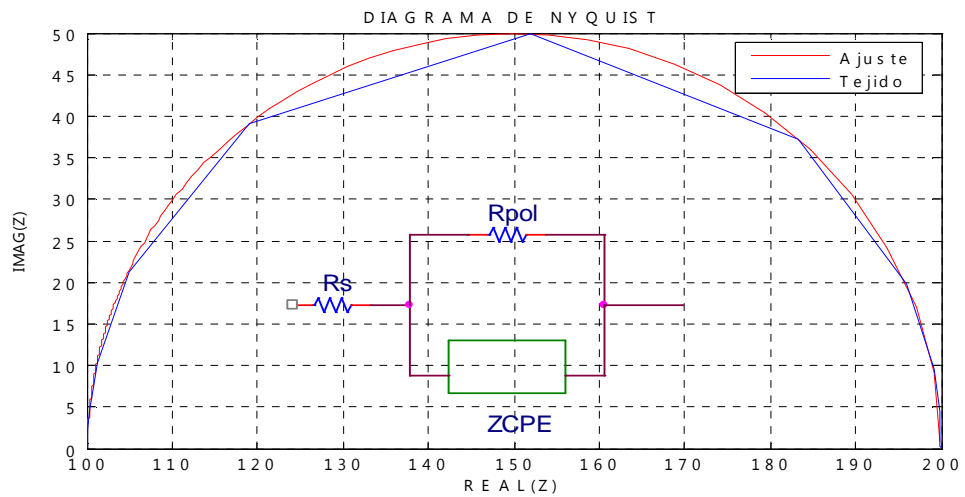


Figura 16. Datos experimentales de EIS obtenidos para un tejido humano. Los valores obtenidos mediante ajuste matemático a un circuito serie – paralelo ( $R_{sol} = 100 \text{ } \Omega$ ,  $R_p = 100 \text{ } \Omega$ ), que considera un CPE (línea roja) correspondiente a un valor de  $n = 0.98$ . Fuente: Autor del proyecto

### 1.4.4. Impedancia Warburg

Un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple es el denominado “Circuito de Randles” (Figura 17), el cual describe la respuesta de un paso sencillo de proceso de transferencia de carga con difusión de reactivos o productos, o ambos, a la interface electrodo electrolito. En este circuito la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) se encuentra en serie con la impedancia de Warburg.

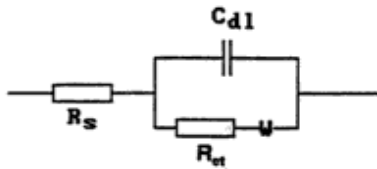


Figura 17. Circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple. Fuente: SCULLY J.R., SILVERMAN D.C., KENDIG M.W. (editores); Electrochemical Impedance, Analysis and Interpretation.

*Impedancia de Warburg:* Es una impedancia compleja que tiene parte real y parte imaginaria iguales. Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia del potencial de perturbación ( $1/\sqrt{\omega}$ ). Es por ella que sucede un proceso de difusión.

La ecuación para la impedancia infinita de Warburg es:

$$Z_W = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - j) \quad (11)$$

En un gráfico de Nyquist la impedancia de Warburg aparece como una línea diagonal con una pendiente de  $45^\circ$ .

En la ecuación (11) el parámetro  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg y se define así:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{z}} \left( \frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (12)$$

En donde:

$D_O$  = Coeficiente de difusión del oxidante.

$D_R$  = Coeficiente de difusión del reductante.

$A$  = Área del electrodo.

$n$  = Número de electrones involucrados.

$C_R^*$  = Concentración de oxidantes en el volumen.

$C_O^*$  = Concentración de Reductantes en el volumen.

Esta forma de la impedancia de Warburg es solo válida si la capa de difusión tiene una delgadez infinita, caso que no es muy común. Si la capa de difusión está cargada, la impedancia a frecuencias más bajas obedece a la ecuación (11). Para grandes frecuencia tenemos la ecuación:

$$Z_O = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} (1 - j) \tanh \left( \delta \left( \frac{j\omega}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (13)$$

Donde:

$\delta$  = Delgadez de la capa de difusión de Nernst

$D$  = Valor promedio de los coeficientes de difusión.

Esta ecuación es generalmente llamada Ec. finita de Warburg.

A frecuencias altas la impedancia de Warburg es pequeña ya que la difusión de reactivos no tiene que desplazarse muy lejos. A bajas frecuencias los reactivos tienen que difundirse más lejos, incrementando la impedancia de Warburg.

Un gráfico de Nyquist tendría la forma esquematizada de la Figura (18). En esta figura podemos observar la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como también la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria). En este caso,  $R_{ct}$  puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje  $Z'$ .

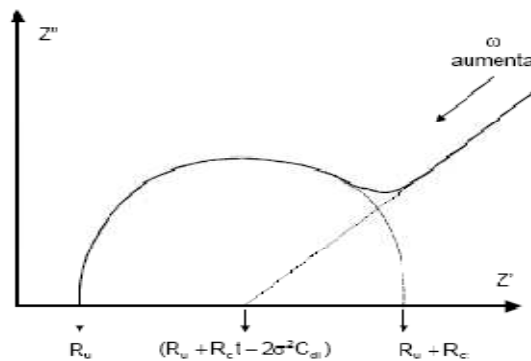


Figura 18. Diagrama de Nyquist para el circuito de la Figura 17. Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

Sin embargo, en un sistema real, dentro de un rango realista de frecuencias (por ejemplo 0.01 Hz a  $10^4$  Hz), puede mostrar sólo la región controlada por transferencia de carga o la región controlada por difusión. Esto puede observarse en la figura (19), que muestra la impedancia obtenida para un electrodo de acero inoxidable (316) para un electrodo inmerso en un electrolito  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  a  $65^\circ\text{C}$ . En esta figura se puede observar claramente la parte lineal correspondiente al control por difusión (pendiente unitaria), pero no el semicírculo a altas frecuencias.

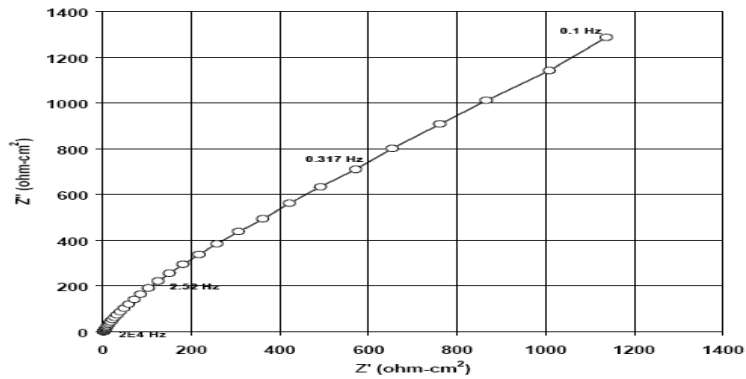


Figura 19. Impedancia de un electrodo de acero inoxidable (316) dentro de un electrolito de  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $65^\circ\text{C}$ . Fuente: MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Ru bén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas.

## 1.5. NUESTRO PROYECTO.

El método de realización del algoritmo propuesto, parte del análisis gráfico de espectros de impedancia electroquímica básicos, en su representación Nyquist, haciendo uso de la frecuencia, la parte real y la parte imaginaria de la impedancia. Posteriormente se utilizan datos experimentales de un sistema de transporte de gas, con diferentes concentraciones de inhibidor, para encontrar de forma gráfica los parámetros relacionados con zonas del espectro que se aproximen a circuitos equivalentes simples.

El propósito del método es estimar la resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la resistencia de la solución ( $R_s$ ), para así poder calcular la densidad de corriente y la velocidad de corrosión del sistema, a través de un ajuste datos (regresión circular – Anexo A) hechos directamente al diagrama de Nyquist, dependiendo de las variaciones que se presentan en esa curva (derivada). El número de conmutaciones presentadas, permite realizar un ajuste circular por cada una de ellas.

Ejemplo: Un circuito simple que tiene los siguientes parámetros:  $R_s = 10\Omega$ ,  $R_p = 100\Omega$ ,  $C = 100\mu\text{F}$ , presenta su diagrama de Nyquist de esta forma:

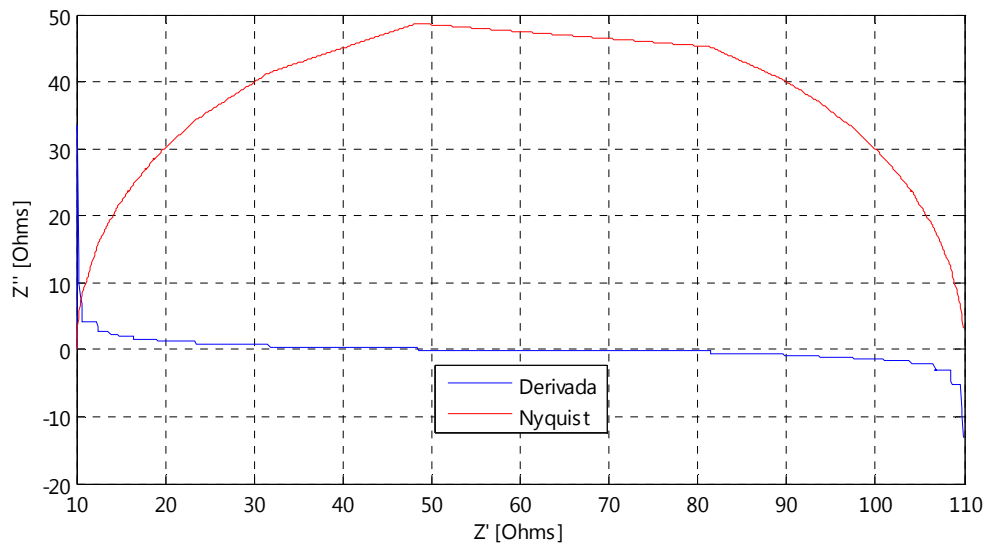


Figura 20. Diagrama de Nyquist para el circuito simple ( $R_s = 10\Omega$ ,  $R_p = 100\Omega$ ,  $C = 100\mu F$ ) y su derivada. Fuente: Autor del proyecto.

Obteniendo las variaciones de la curva de Nyquist (una en este caso), se procede a realizar la regresión circular a los datos,

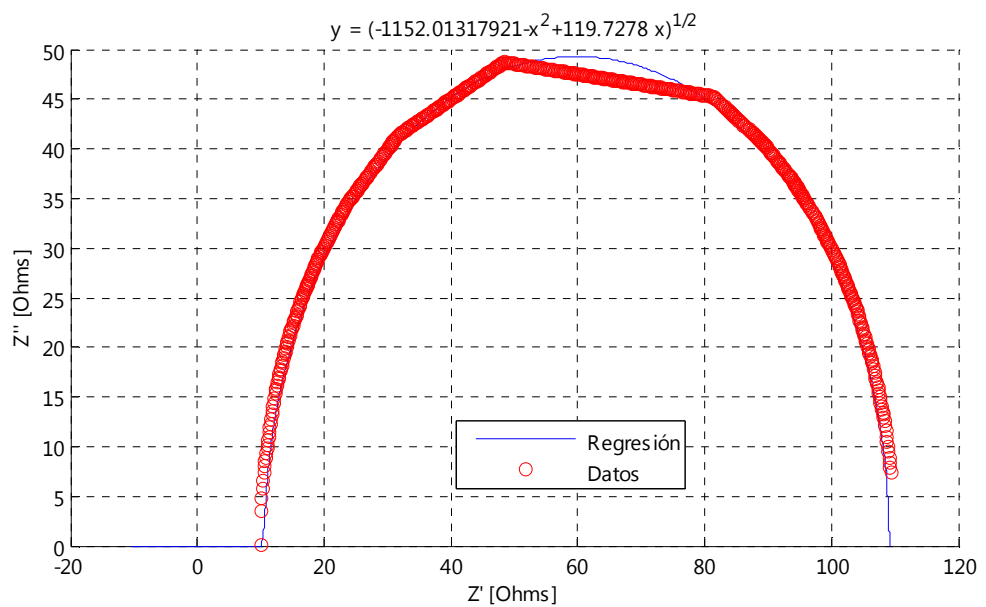


Figura 21. Diagrama de Nyquist del circuito equivalente simple ( $R_s = 10\Omega$ ,  $R_p = 100\Omega$ ,  $C = 100\mu F$ ) y su regresión circular. Fuente: Autor del proyecto.

Obteniendo de este ajuste los siguientes parámetros:

$h = 59.8639$  (Centro del círculo).

$R = 49.3120$  (Radio del círculo).

De acuerdo con estos datos, las resistencias de polarización y de la solución serán igual a:

$$R_p = 2R = 98.624 \Omega$$

$$R_s = I_h \cdot R_I = 10.5519$$

Teniendo  $R_p$ , la reemplazamos en la ecuación (2) y obtenemos la densidad de corriente ( $I_{corr}$ ). Luego reemplazamos  $I_{corr}$  en la ecuación (3) y calculamos la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ).

## 2. ARQUITECTURA DEL SOFTWARE

### 2.1. CONSIDERACIONES DEL ALGORITMO

En este capítulo se hará una estructuración del algoritmo para encontrar la resistencia de polarización basado en la técnica de espectroscopía de impedancias (EIS), objetivo principal para estimar la densidad de corriente de corrosión y por consiguiente la velocidad de la misma.

La estimación de este parámetro se realizó a partir de datos medidos por los equipos Solartron IS1280B y el Zanker IM6, a consecuencia de no tener funcionando a cabalidad el equipo medidor de impedancias propuesto por la corporación para la adquisición de la velocidad de corrosión en tiempo real. A partir de estas medidas (archivo .xls), el algoritmo debe ser capaz de adquirir los parámetros más importantes del circuito equivalente, como la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) y la resistencia de polarización ( $R_p$ ) de la parte del diagrama de Nyquist en el cual se presenta la transferencia de carga (semicírculo) del sistema.

Al solo estudiar el fragmento del diagrama de Nyquist en donde se encuentra nuestro parámetro a medir ( $R_p$ ), será una de las pruebas que se le realizará al software para validar los resultados obtenidos con otros consumados por el experto en electroquímica para la obtención de este dato, así que sabremos si es o no necesario encontrar un circuito equivalente para todos los datos del sistema.

Como se observará a continuación, estos gráficos poseen trazos que no deberían corresponder a medidas de este tipo<sup>6</sup>, la cual fue una de las causas de no utilizar el equipo basado en la técnica de LPR (CORROCEAN)<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> Para este proyecto, los datos incoherentes los llamaremos ruido.

<sup>7</sup> Las medidas obtenidas por este equipo para sistemas de alto ruido no fueron lógicas ni reales.

Teniendo en cuenta que las mediciones hechas fueron obtenidas de un solo lugar, todos los factores envueltos en las ecuaciones (2 y 3) son valores que se reemplazarán como constantes, así que si se quiere obtener una estimación ya sea de la densidad de corriente o de la velocidad de corrosión, tendremos que cambiar estos parámetros dentro del código fuente.

Por último, toda la estructura del algoritmo, como también el diseño de la interfaz se programó en Matlab.

## 2.2. ALGORITMO

Para representar todo el proceso hecho para la adquisición de la resistencia de polarización, se tienen que tener presente muchas variables y ciclos de programación, lo cual hace que la descripción total en un solo diagrama de flujo no sea la mejor forma de observarlo, así que se hará un diagrama general y luego se especificará cada proceso

Para efectos de interpretación, el algoritmo usado fue hecho para realizar un análisis de datos gráfico, es decir, sin tener en cuenta la tensión de entrada y la respuesta de corriente de la impedancia, usando como fuente principal el diagrama de Nyquist del sistema electroquímico medido.

Como el parámetro principal a obtener es la resistencia de polarización ( $R_p$ ), el software mostrará la  $R_p$  y la  $R_{sol}$  (Resistencia de la solución) encontradas en los diferentes circuitos equivalentes, como también la densidad de corriente y la estimación de la velocidad de corrosión. Se habla de varios circuitos equivalentes simples, porque para cada semicírculo obtenido en el gráfico de Nyquist, se obtuvo uno, de esta forma podemos analizar el proceso electroquímico sin necesidad de obtener uno solo para todos los datos, pues como se aclaró

anteriormente, este será un parámetro de prueba para el funcionamiento del software.

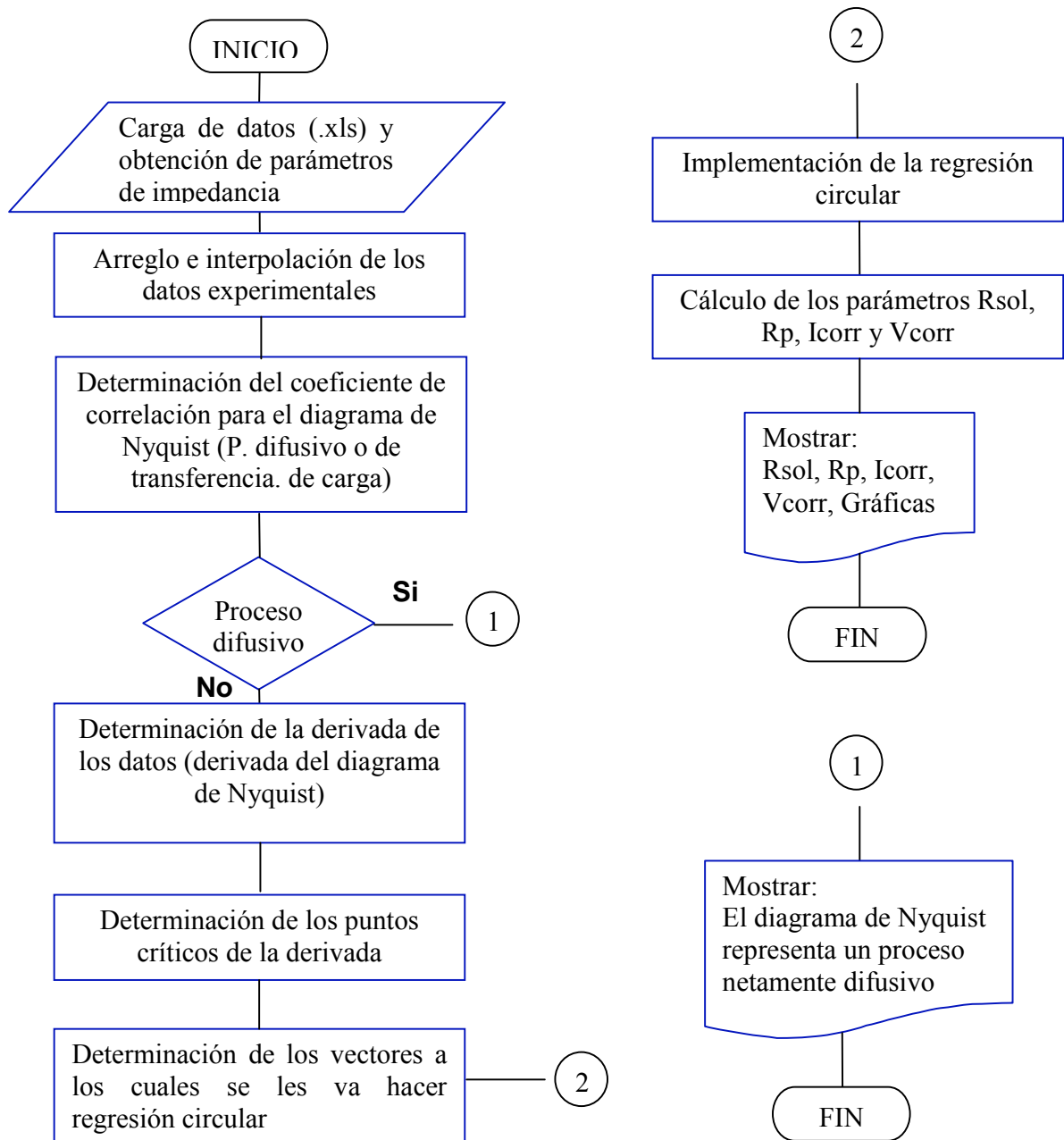


Figura 22. Diagrama de flujo general. Fuente: Autor del proyecto

## 2.2.1. Carga de datos (.xls) y obtención de otros parámetros de impedancia

La forma de adquisición de los datos se hizo a través de un archivo de Excel (.xls), el cual fue transformado del archivo de texto original (.asv) de las mediciones que se hicieron en la planta para la cual el equipo medidor de impedancias se creó<sup>8</sup>, por los equipos Solartron IS1280B y el Zanker IM6.

Este software se creó para obtener datos de frecuencia, parte real e imaginaria de la impedancia, los cuales determinan el diagrama de Nyquist del sistema. Generalmente estos datos se representan en el archivo de Excel en las columnas C, D y E y en las filas de la 10 a la 70 cuando se transforma dicho archivo. Algunas veces no se toman todos los 61 datos, cuando esto sucede los datos siempre se encuentran dentro de este rango. Una muestra de esto se presenta en la tabla 1.

Conociendo o no los datos que nos presenta el impedanciómetro, podemos hallar todos los demás por adquirir, como son, la fase, la magnitud y la frecuencia angular.

---

<sup>8</sup> Equipo medidor de impedancia Datacim 1100.

ZView Export Data File: Version 2.3d  
 Date/Time: 25/04/2007 02:42:26 p.m.  
 es01 b determinacion corrosividad  
 concenetracion iY= 0 ppm despues de 4 horas de suspensiyn  
 F:\OPPM\EIS02B.txt

Pt.						
0	Frequency	Z'	Z''	Frequency (Hz)	Z	theta
1	2,00E+04	4,27E+00	-3,50E-01	2,00E+04	4,28E+00	-4,69E+00
2	1,44E+04	4,34E+00	-7,63E-01	1,44E+04	4,41E+00	-9,96E+00
3	1,04E+04	4,48E+00	-1,23E+00	1,04E+04	4,65E+00	-1,53E+01
4	7,46E+03	4,72E+00	-1,74E+00	7,46E+03	5,03E+00	-2,03E+01
5	5,37E+03	5,09E+00	-2,30E+00	5,37E+03	5,59E+00	-2,43E+01
6	3,86E+03	5,63E+00	-2,83E+00	3,86E+03	6,30E+00	-2,67E+01
7	2,78E+03	6,29E+00	-3,30E+00	2,78E+03	7,10E+00	-2,77E+01
8	2,00E+03	7,02E+00	-3,66E+00	2,00E+03	7,92E+00	-2,75E+01
9	1,44E+03	7,76E+00	-3,94E+00	1,44E+03	8,70E+00	-2,69E+01
10	1,04E+03	8,47E+00	-4,18E+00	1,04E+03	9,44E+00	-2,63E+01
11	7,46E+02	9,16E+00	-4,42E+00	7,46E+02	1,02E+01	-2,58E+01
12	5,37E+02	9,85E+00	-4,71E+00	5,37E+02	1,09E+01	-2,56E+01
13	3,86E+02	1,06E+01	-5,03E+00	3,86E+02	1,17E+01	-2,55E+01
14	2,78E+02	1,13E+01	-5,41E+00	2,78E+02	1,26E+01	-2,55E+01
15	2,00E+02	1,22E+01	-5,84E+00	2,00E+02	1,35E+01	-2,57E+01
16	1,44E+02	1,31E+01	-6,31E+00	1,44E+02	1,45E+01	-2,58E+01
17	1,04E+02	1,41E+01	-6,78E+00	1,04E+02	1,57E+01	-2,57E+01
18	7,46E+01	1,54E+01	-7,29E+00	7,46E+01	1,70E+01	-2,54E+01
19	5,37E+01	1,68E+01	-7,84E+00	5,37E+01	1,85E+01	-2,50E+01
20	3,86E+01	1,71E+01	-7,35E+00	3,86E+01	1,86E+01	-2,32E+01
21	2,78E+01	1,87E+01	-7,56E+00	2,78E+01	2,01E+01	-2,20E+01
22	2,00E+01	2,03E+01	-7,66E+00	2,00E+01	2,17E+01	-2,07E+01
23	1,44E+01	2,19E+01	-7,71E+00	1,44E+01	2,32E+01	-1,94E+01
24	1,04E+01	2,36E+01	-7,66E+00	1,04E+01	2,48E+01	-1,80E+01
25	7,46E+00	2,53E+01	-7,56E+00	7,46E+00	2,64E+01	-1,66E+01
26	5,37E+00	2,71E+01	-7,35E+00	5,37E+00	2,81E+01	-1,52E+01
27	3,86E+00	2,89E+01	-6,97E+00	3,86E+00	2,97E+01	-1,36E+01
28	2,78E+00	3,06E+01	-6,36E+00	2,78E+00	3,13E+01	-1,17E+01
29	2,00E+00	3,21E+01	-5,55E+00	2,00E+00	3,26E+01	-9,80E+00
30	1,44E+00	3,32E+01	-4,71E+00	1,44E+00	3,35E+01	-8,08E+00
31	1,04E+00	3,41E+01	-3,97E+00	1,04E+00	3,43E+01	-6,65E+00
32	7,46E-01	3,47E+01	-3,38E+00	7,46E-01	3,48E+01	-5,57E+00
33	5,37E-01	3,54E+01	-2,99E+00	5,37E-01	3,55E+01	-4,83E+00
34	3,86E-01	3,60E+01	-2,69E+00	3,86E-01	3,61E+01	-4,27E+00
35	2,78E-01	3,68E+01	-2,36E+00	2,78E-01	3,69E+01	-3,67E+00
36	2,00E-01	3,82E+01	-2,08E+00	2,00E-01	3,82E+01	-3,11E+00
37	1,44E-01	3,91E+01	-1,78E+00	1,44E-01	3,92E+01	-2,61E+00
38	1,04E-01	4,04E+01	-1,19E+00	1,04E-01	4,04E+01	-1,69E+00
39	7,46E-02	4,15E+01	-5,56E-01	7,46E-02	4,15E+01	-7,67E-01
40	5,37E-02	4,24E+01	2,48E-01	5,37E-02	4,24E+01	3,35E-01
41	3,86E-02	4,32E+01	5,54E-01	3,86E-02	4,32E+01	7,35E-01
42	2,78E-02	4,35E+01	1,56E+00	2,78E-02	4,36E+01	2,05E+00
				2,00E-02	4,36E+01	2,27E+00

Tabla 1. Datos medidos con el equipo Solartron IS1280B. Fuente: Autor del proyecto

Código en Matlab (Anexo B).

## 2.2.2. Arreglo e interpolación de los datos experimentales

En algunos casos, el archivo que toma el software no viene ordenado de la mayor a la menor frecuencia en el barrido de esta, así que para evitar inconvenientes, se ha hecho una modificación de datos muy sencilla, la cual consiste en comparar el primer y último valor de frecuencia, y si el primer dato es menor que el último, entonces que realice la operación de invertir los vectores de entrada.

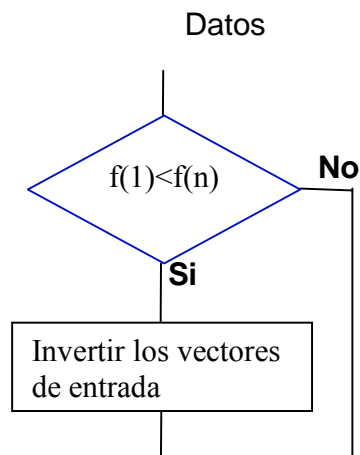


Figura 23. Diagrama de flujo del arreglo de datos. Fuente: Autor del proyecto.

Código en Matlab (Anexo C).

Para realizar una mejor estimación de los parámetros se optó por ejecutar una serie de interpolaciones, esto con el fin de tener muchos más datos que los que normalmente trabaja cualquier software de estimación de circuitos equivalentes.

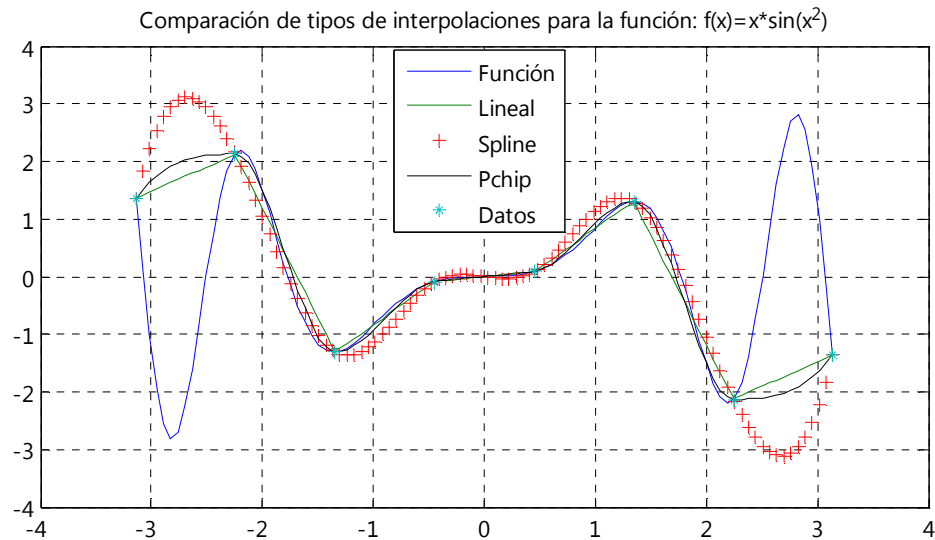


Figura 24. Comparación de tipos de interpolaciones. Fuente: Autor del proyecto.

Las interpolaciones hechas dependen de dos factores muy importantes para este tipo de operaciones, que son, el barrido de frecuencias y la diferencia que existe entre cada dato. Si la diferencia es más pequeña que la contenida en el código, se utiliza una interpolación lineal punto a punto, pero si la diferencia es mayor, se ejecuta una de tipo pchip (Interpolación polinomial cúbica de hermite<sup>9</sup> a trozos), el cual determina las pendientes para que los valores de la función no sobrepasen a los valores de los datos dados, al menos localmente, origen de la escogencia de este tipo de interpolación (fig. 24).

Primeramente se utilizó una interpolación tipo spline (Interpolación de datos cúbica de una curva definida a trozos mediante polinomios), pero al analizar datos con mucho ruido, variaba en mayor proporción que la implementada.

---

<sup>9</sup> Los polinomios de Hermite son un ejemplo de polinomios ortogonales que encuentran su principal ámbito de aplicaciones en mecánica cuántica, sobre todo en el estudio del oscilador armónico unidimensional. Son nombrados así en honor de Charles Hermite.

La dependencia del barrido de frecuencia hace alusión a experimentos que se realizaron a frecuencias mucho mayores que las obtenidas en una medida común de EIS.

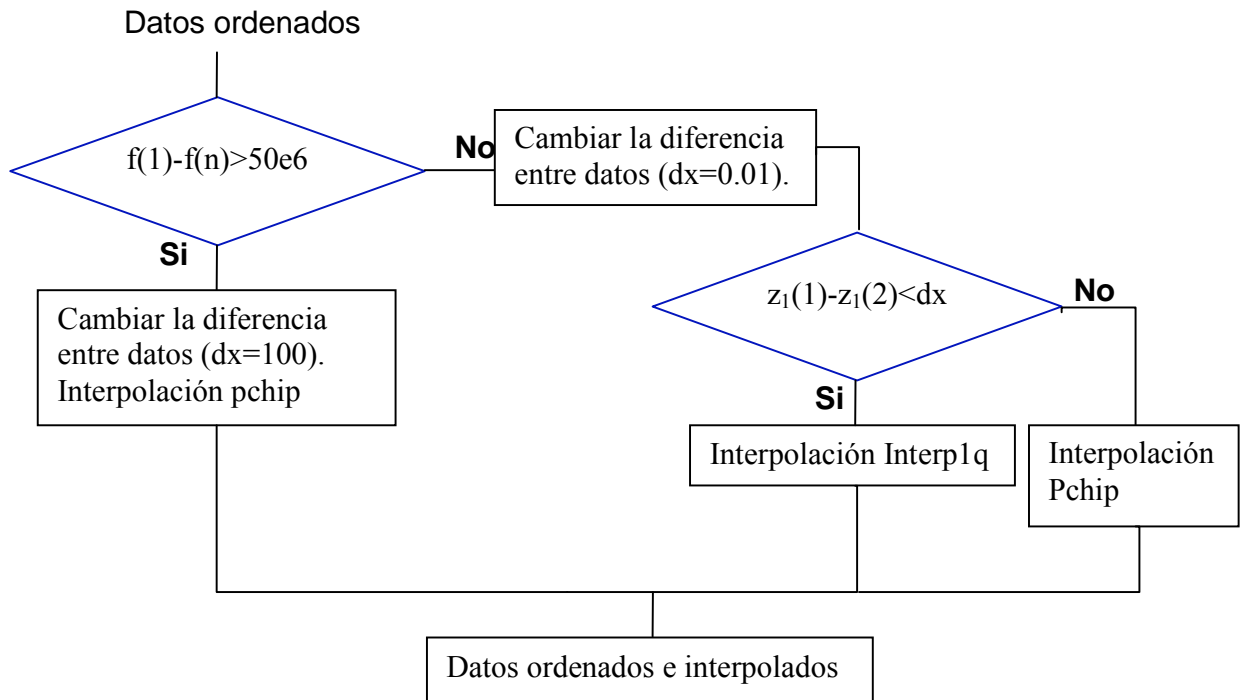


Figura 25. Diagrama de flujo para las interpolaciones. Fuente: Autor del proyecto.

Código en Matlab (Anexo D).

### 2.2.3. Determinación del coeficiente de correlación

Para saber si el diagrama de Nyquist presenta una curva con algún proceso de transferencia de carga (semicírculo) o no (proceso difusivo), se le aplica a los datos un análisis para conocer el coeficiente de correlación<sup>10</sup>. Una muy buena aproximación a una línea recta es cuando este coeficiente es aproximadamente

<sup>10</sup> Coeficiente que determina la linealidad de una curva

igual a 1, en este estudio se escogió el valor de 0.99, al saber que un gráfico de Nyquist con un valor cercano a este representa un sistema netamente difusivo.

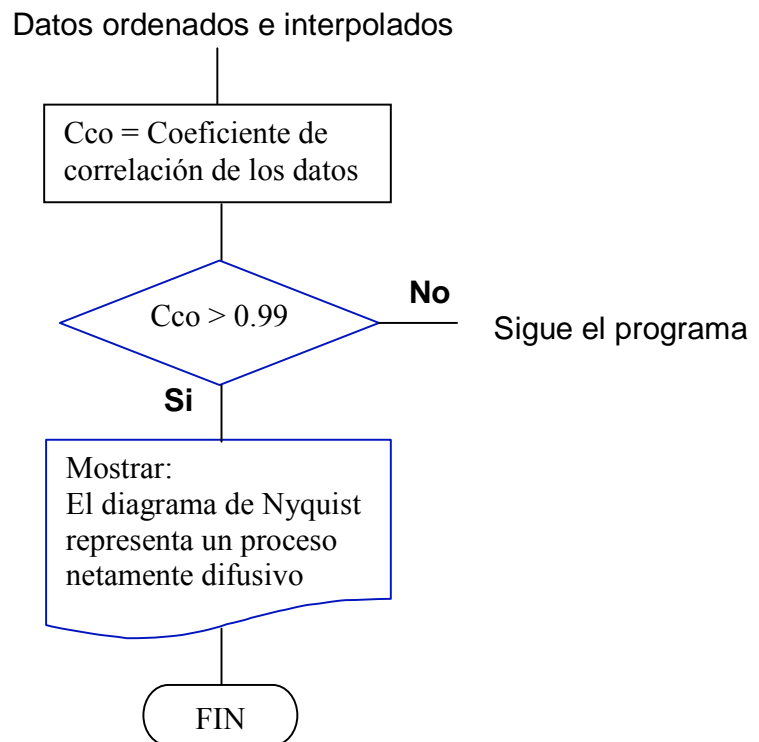


Figura 26. Determinación del coeficiente de correlación. Fuente: Autor del proyecto

Código en Matlab (Anexo E).

## 2.2.4. Determinación de la derivada de los datos

Para hallar los valores en donde existe una variación en el diagrama de Nyquist, se utiliza el concepto de derivada, encontrando luego las conmutaciones que se hallan en ella. De esta forma encontramos los vectores a los cuales se les realizará posteriormente la regresión circular.

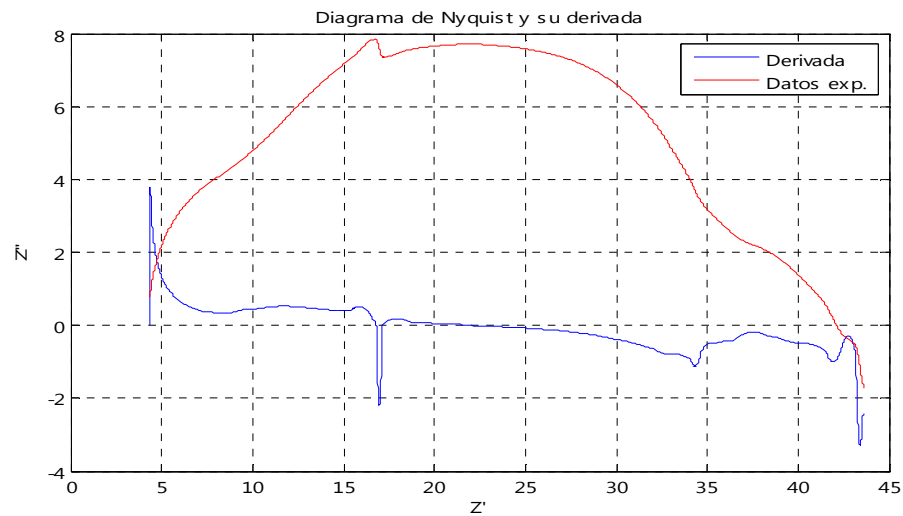


Figura 27. Diagrama de Nyquist con su respectiva derivada. Fuente: Autor del proyecto.

Código en Matlab:

```
der=2:hm;
dz2(der)=(yy(der)-yy(der-1))./(xx(der)-xx(der-1));
```

### 2.2.5. Determinación de los puntos críticos de la derivada

Lo que se busca con estas determinaciones, es encontrar los puntos donde la derivada del diagrama de Nyquist no presente cambios bruscos, ya que en estos datos es en donde existen los puntos críticos de este.

Para determinar los puntos críticos de la derivada, es decir, aquellos datos en donde el diagrama de Nyquist presenta variaciones de tipo cuasi semicirculares o semicirculares, se hizo una detección muy rigurosa del cambio que presenta la derivada en toda su extensión (vpx2ss: vector que muestra los puntos donde la derivada no presenta cambios bruscos), obteniendo hasta cuatro vectores para

variaciones muy pequeñas de esta. Estos vectores son llamados en el código como vpx2tt, vpx2ttt, vpx2tttt y vpx2ttttt.

La designación de estos vectores depende del porcentaje de variación entre punto y punto del vector vpx2ss, pudiendo descartar el fenómeno de incoherencias o ruido por este método.

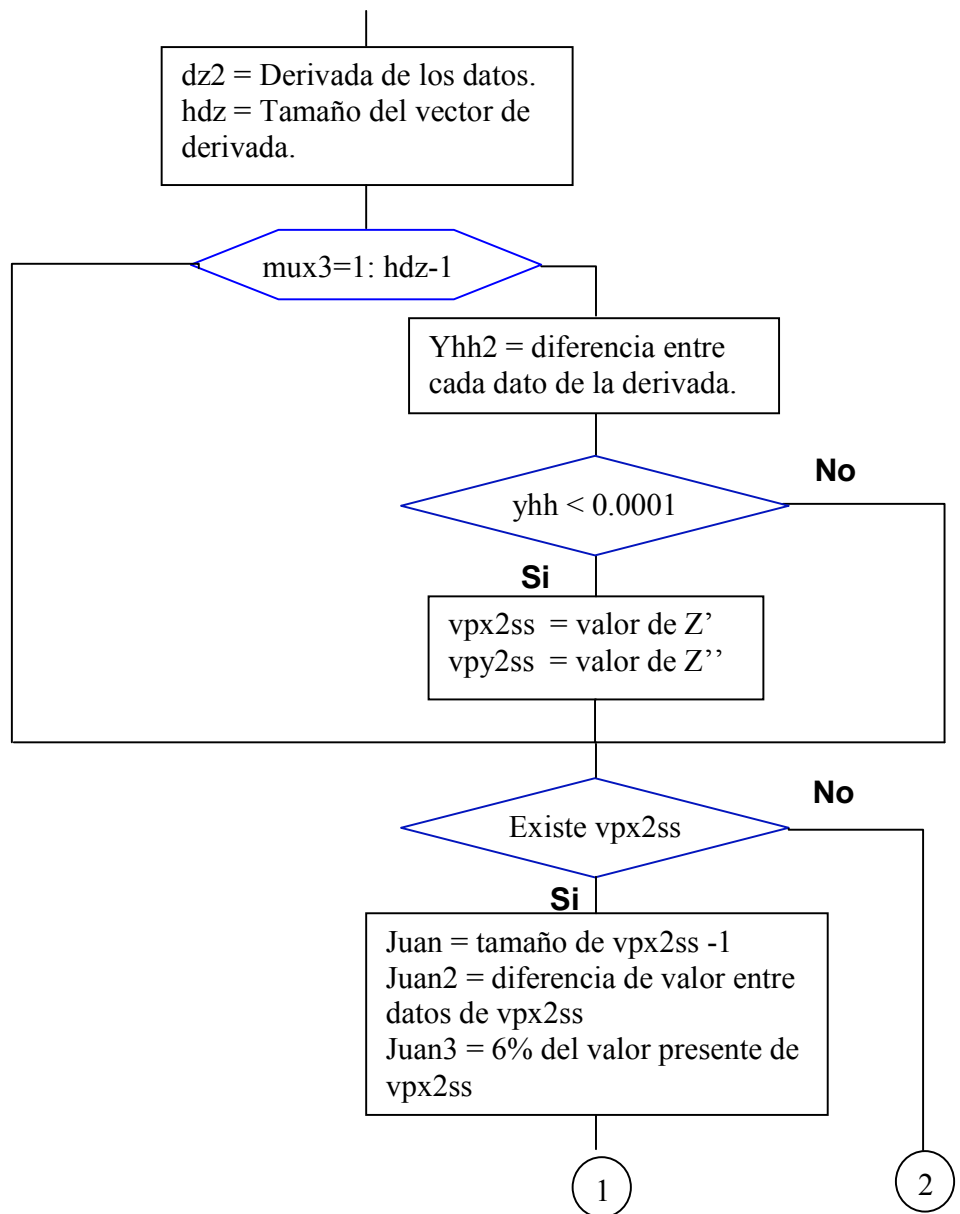


Figura 28. Determinación de los puntos críticos de la derivada. Fuente: Autor del proyecto

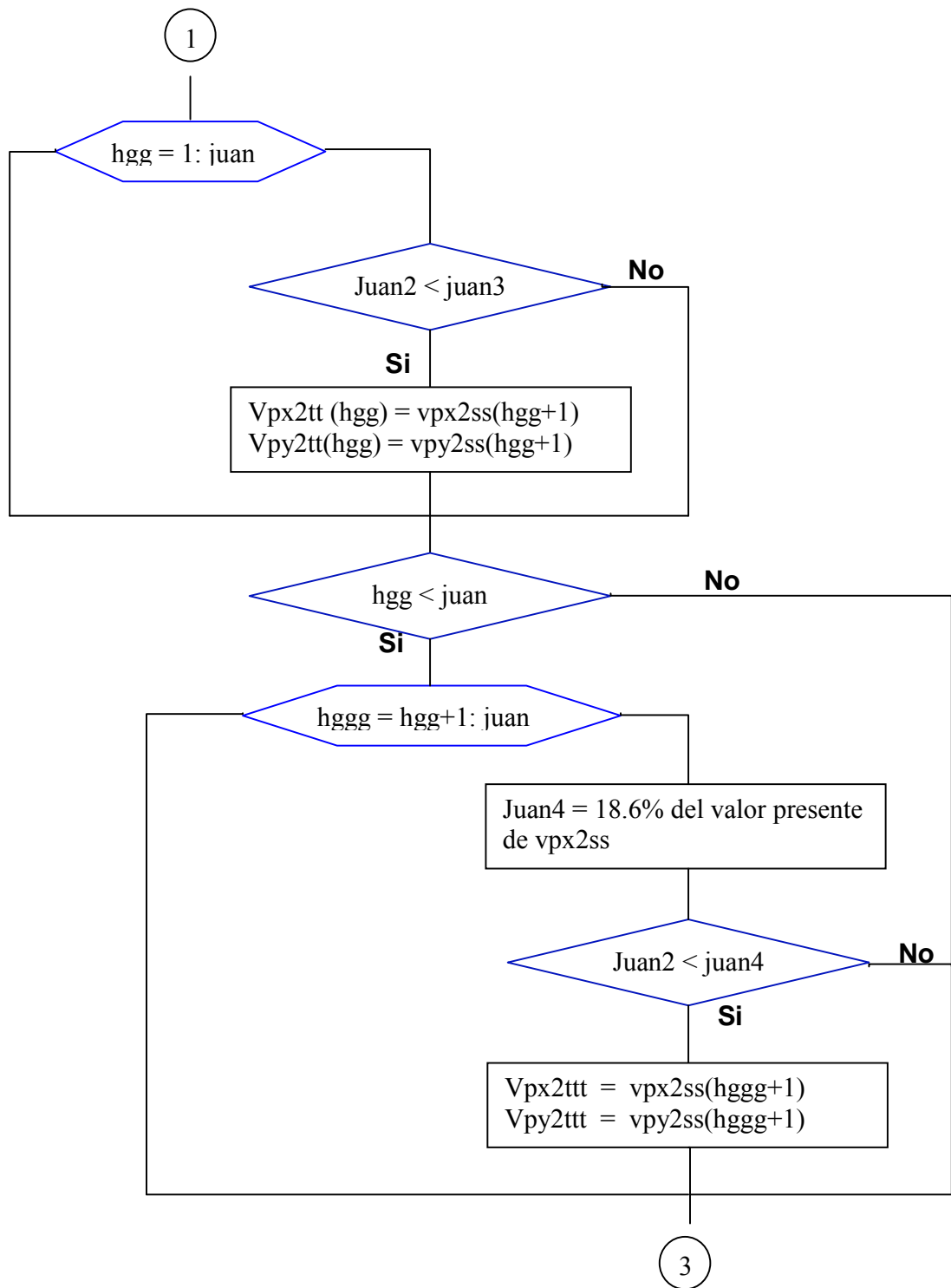


Figura 28. (Continuación).

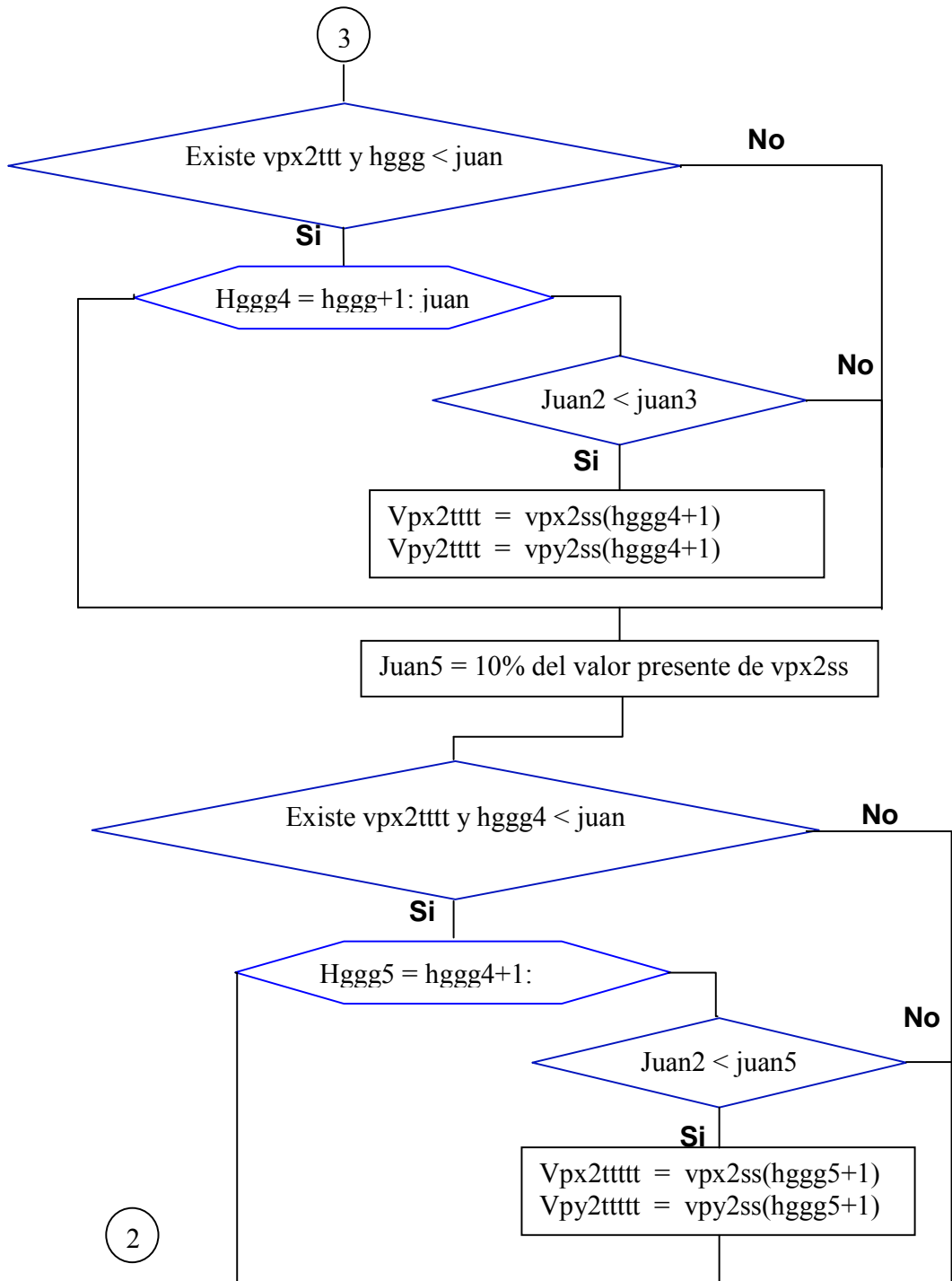


Figura 28. (Continuación).

Código en Matlab (Anexo F).

## 2.2.6. Determinación de los vectores a los cuales se les va a realizar regresión circular

Habiendo adquirido los vectores de no variación de la derivada, solo falta ajustar los vectores principales de los segmentos del Nyquist a los cuales se les quiere hacer una regresión circular.

Estos vectores se denotan en el código como:  $qwx$ ,  $qwx2$  y  $qwx3$ . Los cuales existirán de acuerdo al número de semicírculos que se presenten en el Nyquist.

La designación de los vectores  $qwx$ ,  $qwx2$  y  $qwx3$ , dependerán de algunos porcentajes adquiridos por medio gráfico

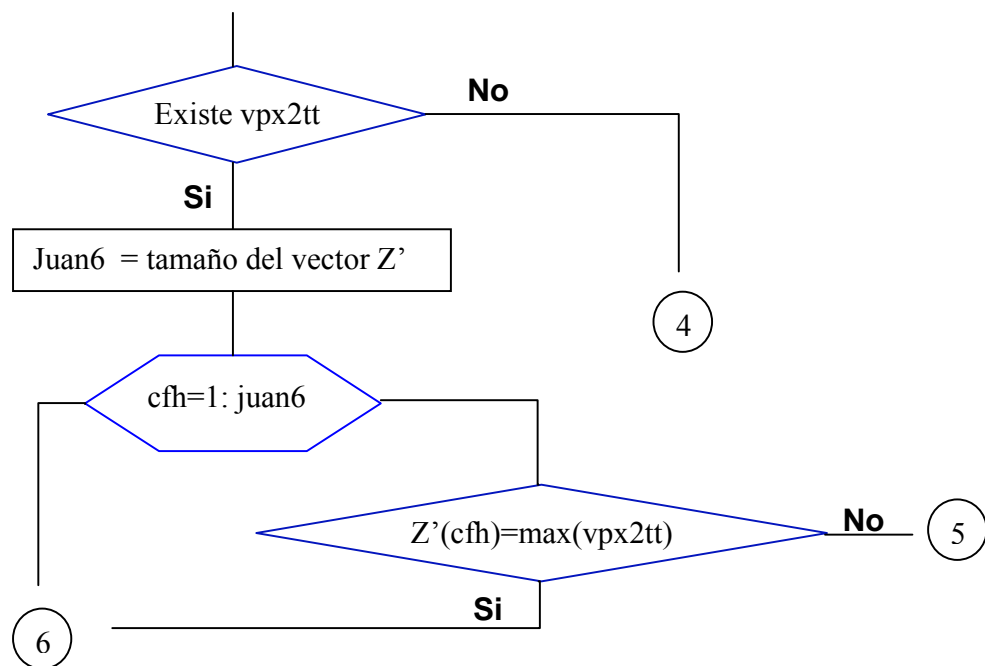


Figura 29. Determinación de los vectores a los cuales se les va a hacer regresión circular. Fuente: Autor del proyecto

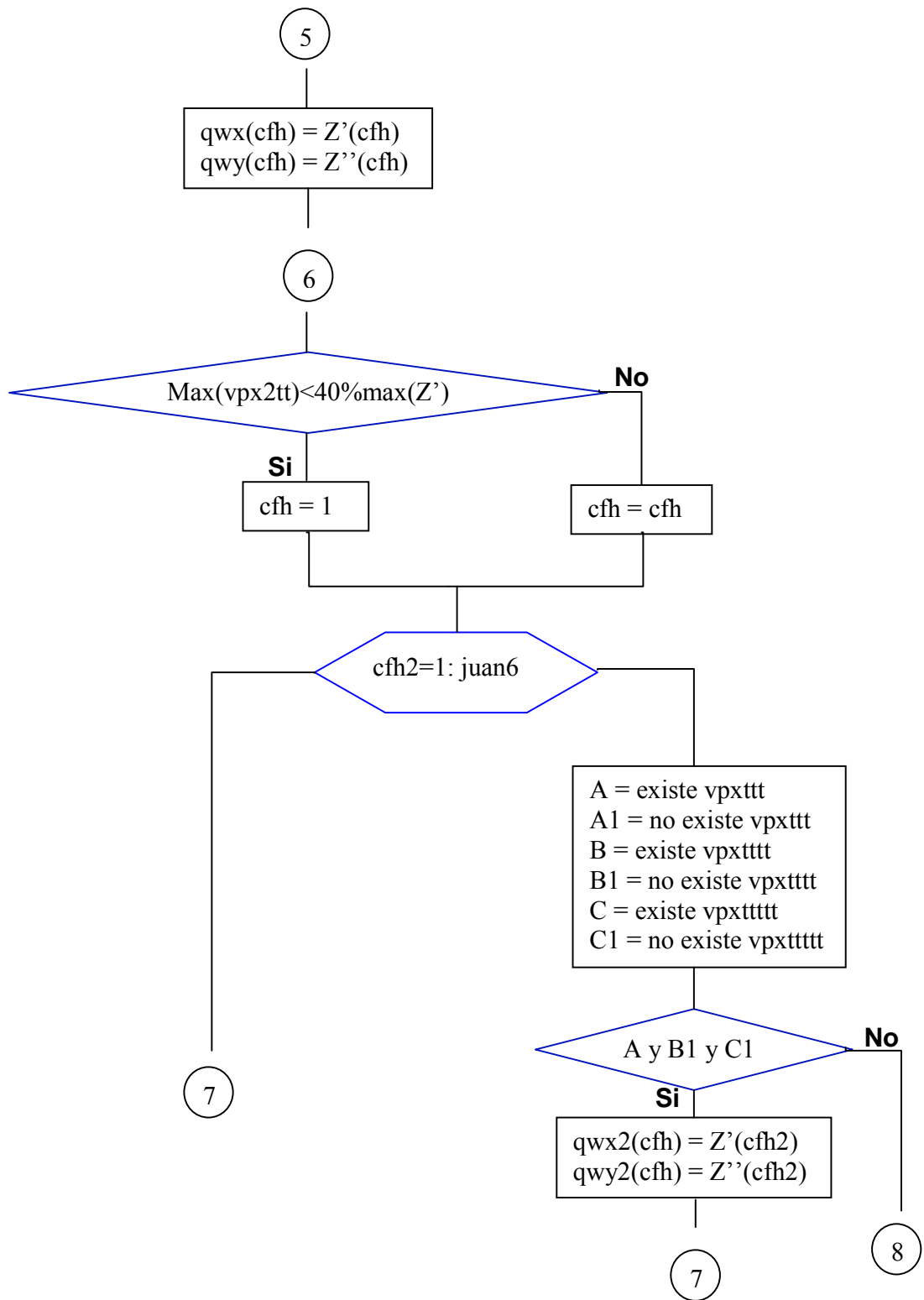


Figura 29. (Continuación).

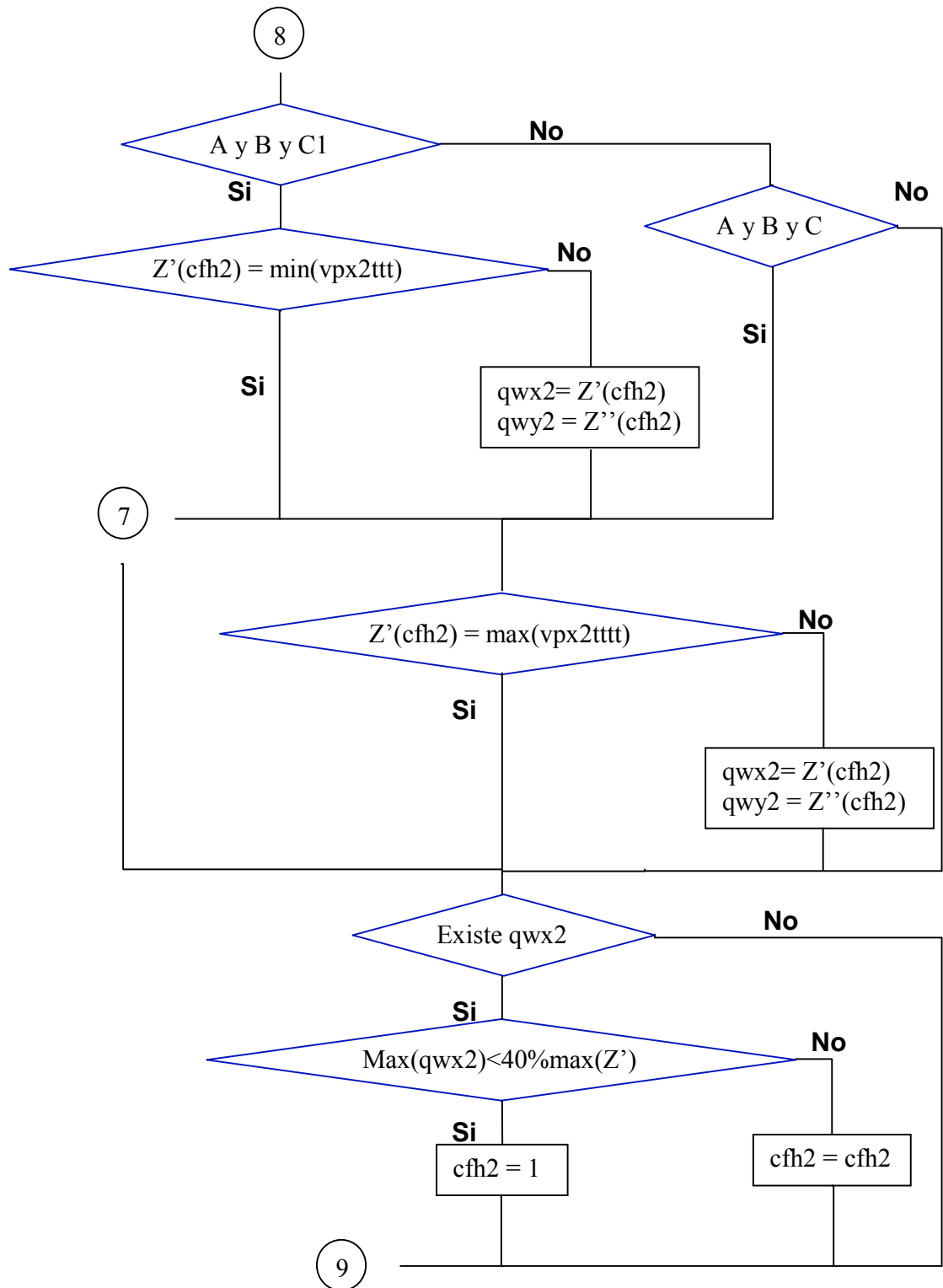


Figura 29. (Continuación).

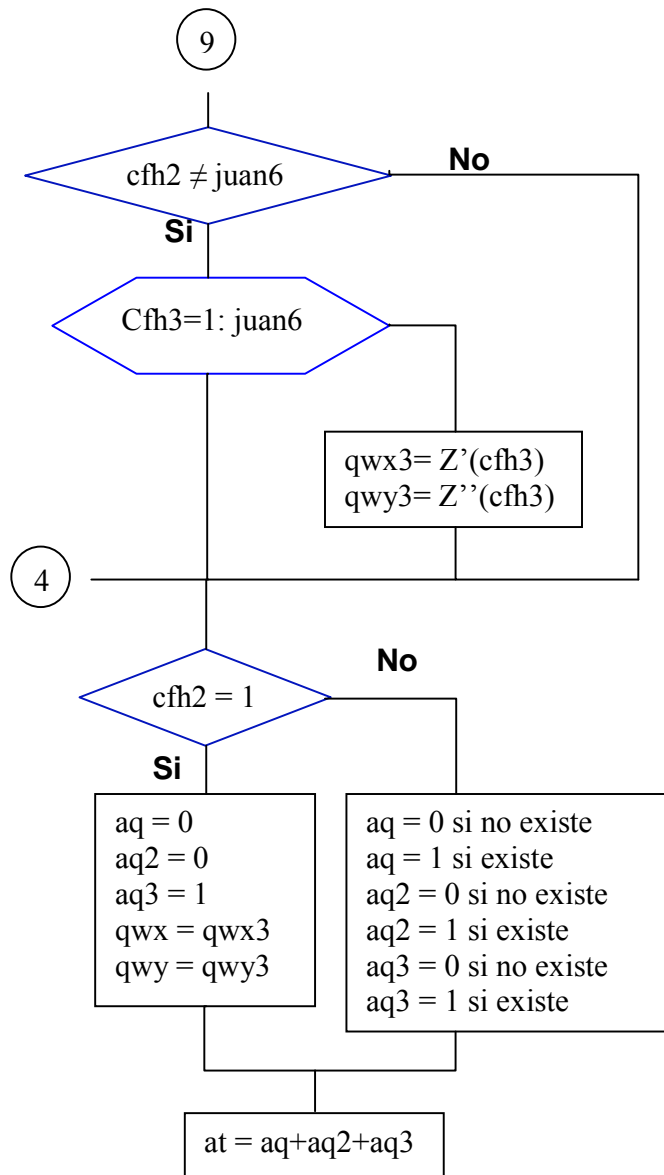


Figura 29. (Continuación).

Código en Matlab (Anexo G).

## 2.2.7. Implementación de la regresión circular

Como ya se explicó anteriormente, esta regresión se hace para obtener los valores de  $R_s$  y  $R_p$ , de acuerdo a la definición del proceso que se encuentra en el anexo A.

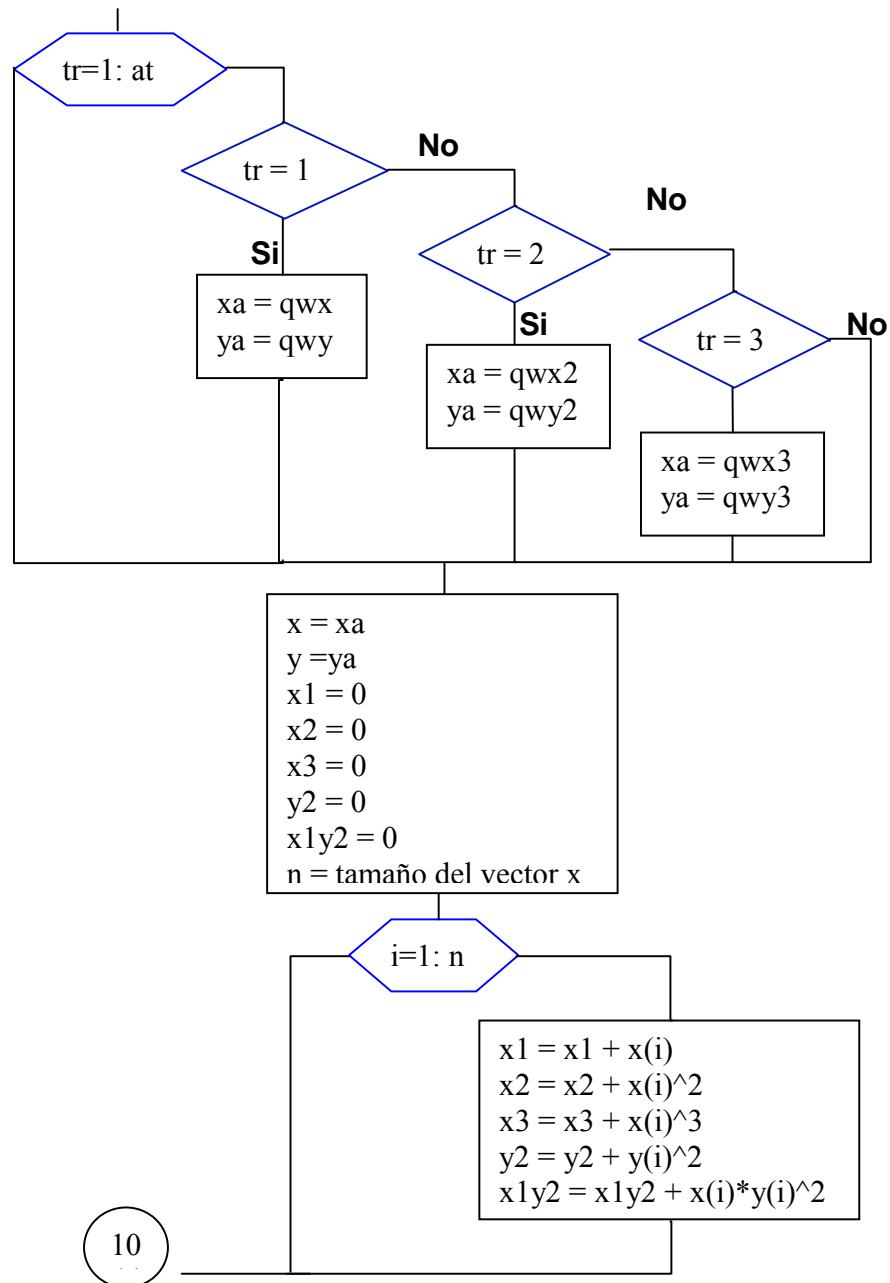


Figura 30. Implementación de la regresión circular. Fuente: Autor del proyecto.

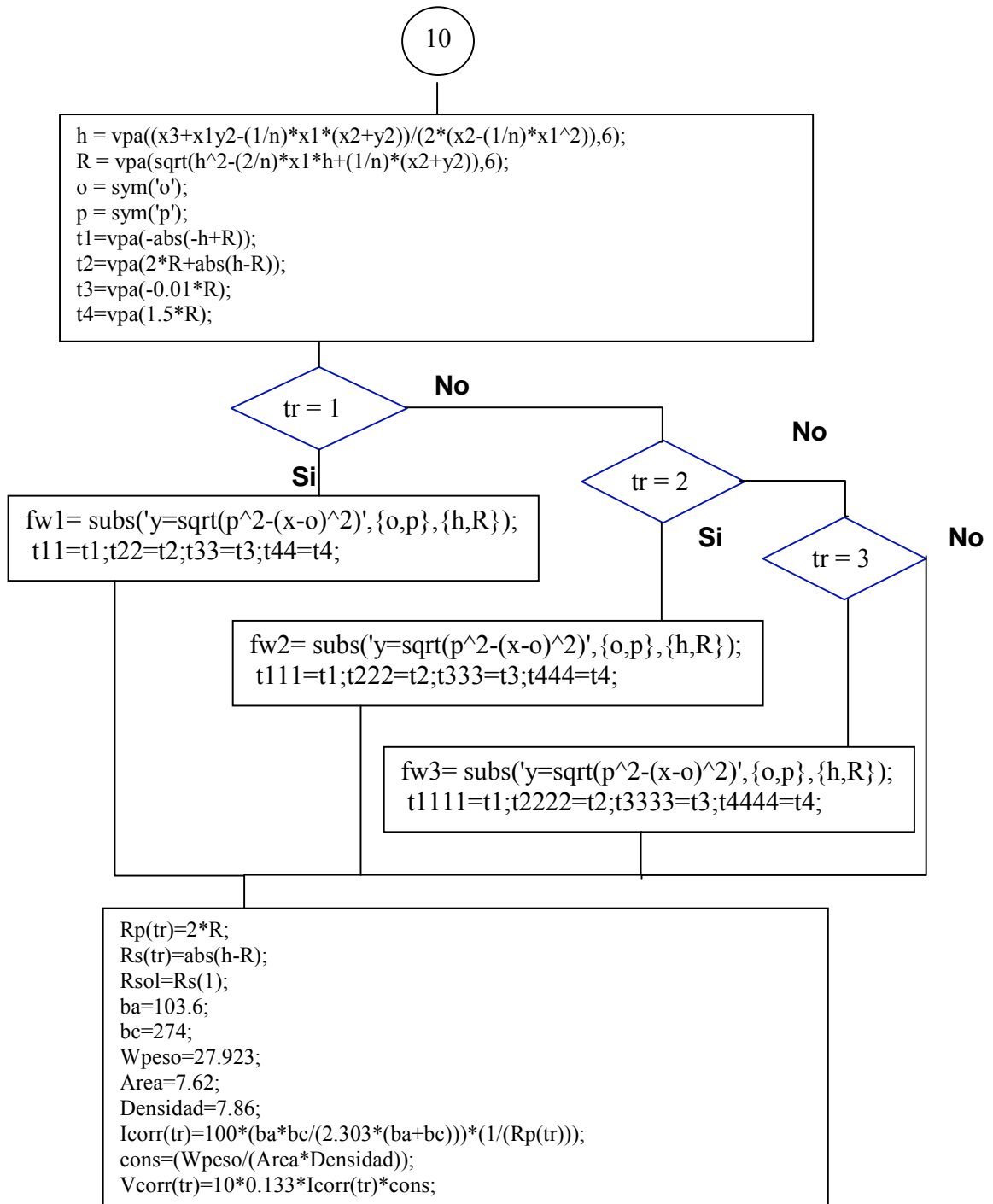


Figura 30. (Continuación).

Código en Matlab (Anexo H).

### 3. DISEÑO DE LA INTERFAZ

La interfaz gráfica se diseñó a partir de opiniones y especificaciones hechas por diferentes usuarios de los equipos antes mencionados en la C.I.C.

Al tener presente que nuestro primer paso es la adquisición de los datos, y el cual se presenta como un archivo de Excel (.xls), la interfaz recuerda que se tiene que tener en cuenta la hoja específica en donde se encuentran, por esta razón encontraremos algunas veces en la ejecución del software, un error que nos hará saber acerca de la existencia o no de los datos en la hoja del archivo. Conociendo esta precaución, el usuario podrá llamar el archivo pulsando el botón “Cargar archivo”, y así conseguir todas las gráficas posibles para los datos medidos o experimentales y los obtenidos por el algoritmo a partir de E.I.S, como también los parámetros a conocer en el circuito equivalente ( $R_s$  y  $R_p$ ).

Se comenzará por exponer los diferentes botones, cajas de texto o funciones determinadas por los mismos para la elaboración de cada proceso, con su respectivo código en Matlab.

En la figura 31 se muestra la interfaz inicial cuando ejecutamos el software, la cual nos muestra en su parte izquierda la obtención de gráficas para los datos experimentales e igualmente en la derecha para los obtenidos mediante el algoritmo propuesto por E.I.S con sus respectivos ejes gráficos.

Entre los ejes gráficos se encuentran dos botones, Hold on y Hold off. Estos le proporcionan al usuario visualizar y comparar los datos experimentales con los obtenidos, logrando observar, por ejemplo, si el diagrama de Nyquist que se obtuvo forma parte del experimental, y así poder concluir si funcionó o no el algoritmo.

Por último tenemos un togglebutton entre los dos procesos que tiene como nombre Cto. Equivalente. Como su nombre lo indica, aquí el usuario encontrará el valor de los elementos del circuito equivalente necesarios para obtener la densidad de corriente y la velocidad de corrosión.

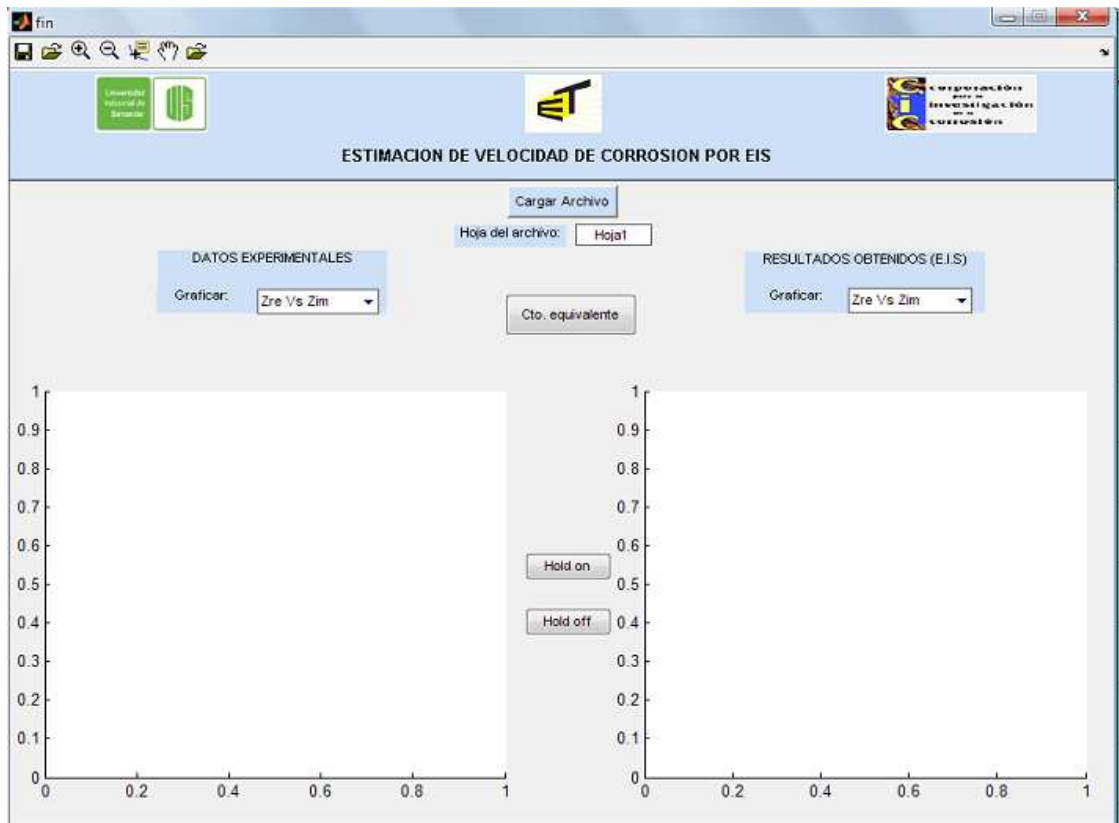


Figura 31. Interfaz de ejecución del software. Fuente: Autor del proyecto.

### 3.1. CAJA DE TEXTO “HOJA DEL ARCHIVO”

Como se planteó anteriormente, esta caja de texto estará disponible para que el usuario digite la hoja del archivo en donde se encuentren los datos a analizar. Por default, la hoja que se escogerá será la “Hoja1”. Como recomendación, para cuando asignen nombres a las hojas del archivo, háganlo de esta forma: Hoja1,

Hoja2, Hoja3. De esta forma solo es necesario cambiar el número de la hoja en la caja de texto.

En la interfaz, esta caja de texto de entrada se nombró como edit1.

Código en Matllab (Anexo I).

### 3.2. BOTÓN “CARGAR ARCHIVO”

Este botón le permitirá al usuario agregar el archivo que desea analizar. Cuando se accesa a este botón, aparece una ventana de abertura de archivo (fig. 32), en donde se busca el requerido y presionando abrir, o simplemente la tecla Enter sobre el archivo, el software lo carga y lo procesa de acuerdo al algoritmo descrito en el capítulo anterior.

Si al presionar este botón, la decisión es volver o no cargar ningún archivo, solo se presiona cancelar y el programa retorna al análisis previo. Igualmente cuando reiteramos en el botón, se encontrará que los ejes gráficos se reinician a la posición inicial, no obstante, el análisis hecho no procede de igual forma, dando cabida a que el software solo procese los datos cuando se escoja nuevamente otro archivo.

Cuando los datos son procesados, el software advierte que ha finalizado este ciclo a través de un mensaje que dice: “Archivos cargados”. Si este mensaje no aparece, quiere decir que el software encontró algún problema y no pudo finalizar el proceso de análisis de datos.

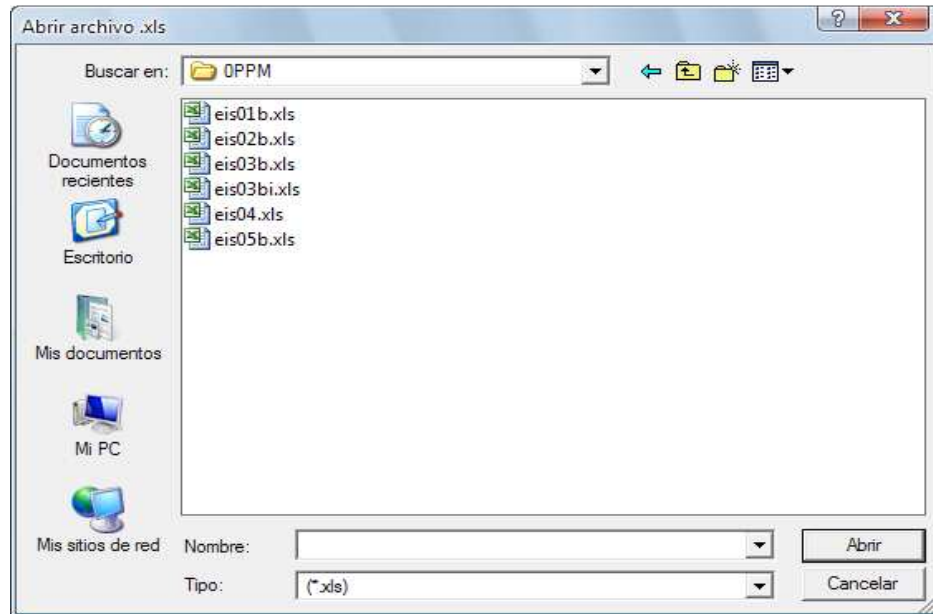


Figura 32. Ejecución del botón “Cargar archivo”. Fuente: Autor del proyecto.

Código en Matlab (Anexo J).

### 3.3. VISUALIZACIÓN DEL ARCHIVO EN PROCESO

Cuando el usuario realiza diversos análisis de datos, generalmente tiende a no recordar cuál de ellos está ejecutando, así que el software le muestra el archivo analizado. Esta es la función que cumple la caja de texto de salida, llamada en el programa como “archivo” y un ejemplo de ello se encuentra en la figura 33.

Esta función se iguala al nombre del archivo en la ejecución del botón “Cargar archivo” utilizando el siguiente código:

```
ad=filename;
set(handles.archivo,'string',ad);
```

Código en Matlab:

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function archivo_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

### 3.4. OPCIÓN GRAFICAR EN LOS DATOS EXPERIMENTALES Y OBTENIDOS POR E.I.S

La opción graficar para los datos experimentales, presenta todas las formas en las cuales se pueden visualizar los datos, y para los obtenidos por el software solo permite visualizar las regresiones hechas para el sistema.

Como se mostró en el capítulo 1, los gráficos para los datos experimentales pueden ser:

- Parte imaginaria de  $Z$  Vs Parte real de  $Z$  ( $Z''$  Vs  $Z'$ ).
- Magnitud de  $Z$  Vs frecuencia ( $|Z|$  Vs  $f$ ).
- Fase Vs Frecuencia ( $\varphi$  Vs  $f$ ).
- Parte real de  $Z$  Vs frecuencia ( $Z'$  Vs  $f$ ).
- Parte imaginaria de  $Z$  Vs frecuencia ( $Z''$  Vs  $f$ ).

Todos estas representaciones se muestran en el software, inmersos en un pop up menú, el cual grafica el escogido por el usuario las veces que él quiera (figura (33)).

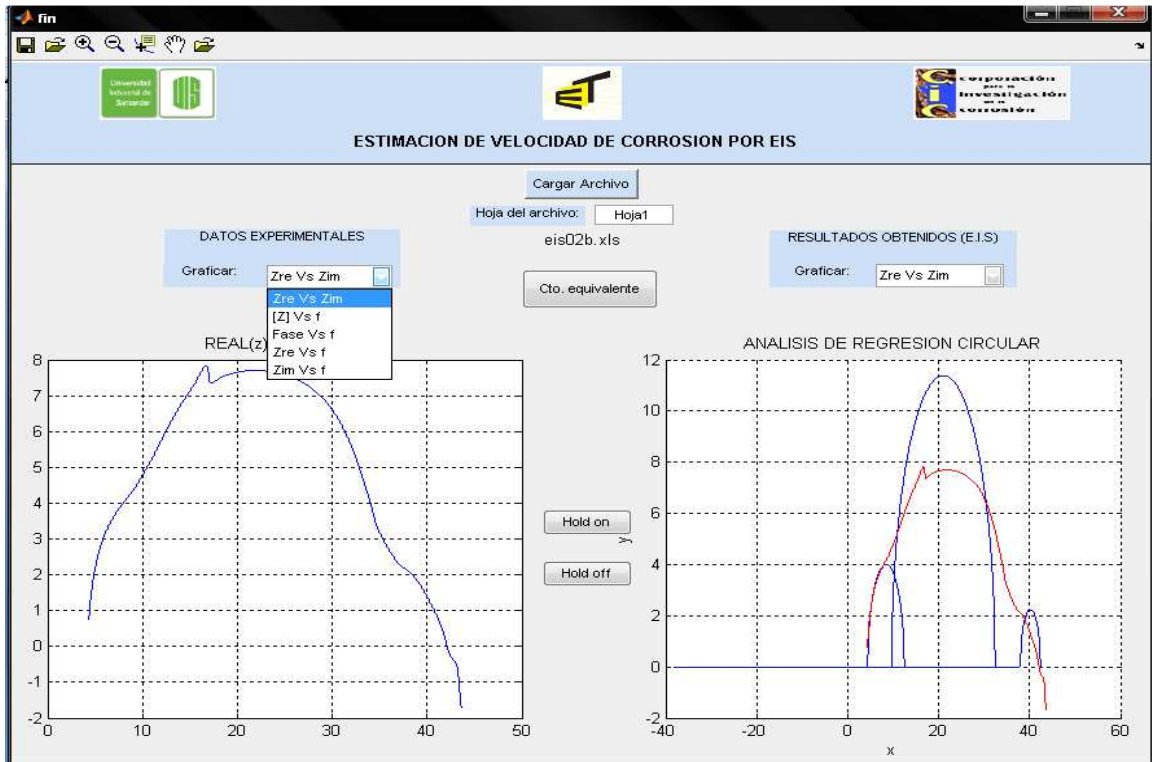


Figura 33. Visualización del diagrama de Nyquist para los datos experimentales y resultados obtenidos por E.I.S. Fuente: Autor del proyecto.

Para generar las gráficas con el pop up menú, se siguió con el siguiente código en Matlab, considerando que el de los datos experimentales es el popupmenu1 y el de los obtenidos por E.I.S es el popupmenu2:

Código en Matlab (Anexo K).

### 3.5. BOTONES HOLD ON Y HOLD OFF

Los botones llamados Hold on (mantener sostenimiento) y Hold off (quitar sostenimiento), son funciones hechas básicamente para comparar los datos experimentales con los obtenidos, especialmente, como en este caso, cuando se

desea visualizar que tramo del diagrama de Nyquist estamos analizando al obtener un circuito equivalente (Figura 34).

Cuando se presiona hold on, la curva obtenida por E.I.S (color rojo) se mantendrá en la misma gráfica con su representación semejante de los datos experimentales (azul). De igual forma cuando se presiona Hold off, la gráfica de los datos experimentales es suprimida quedando así solo la de los resultados obtenidos.

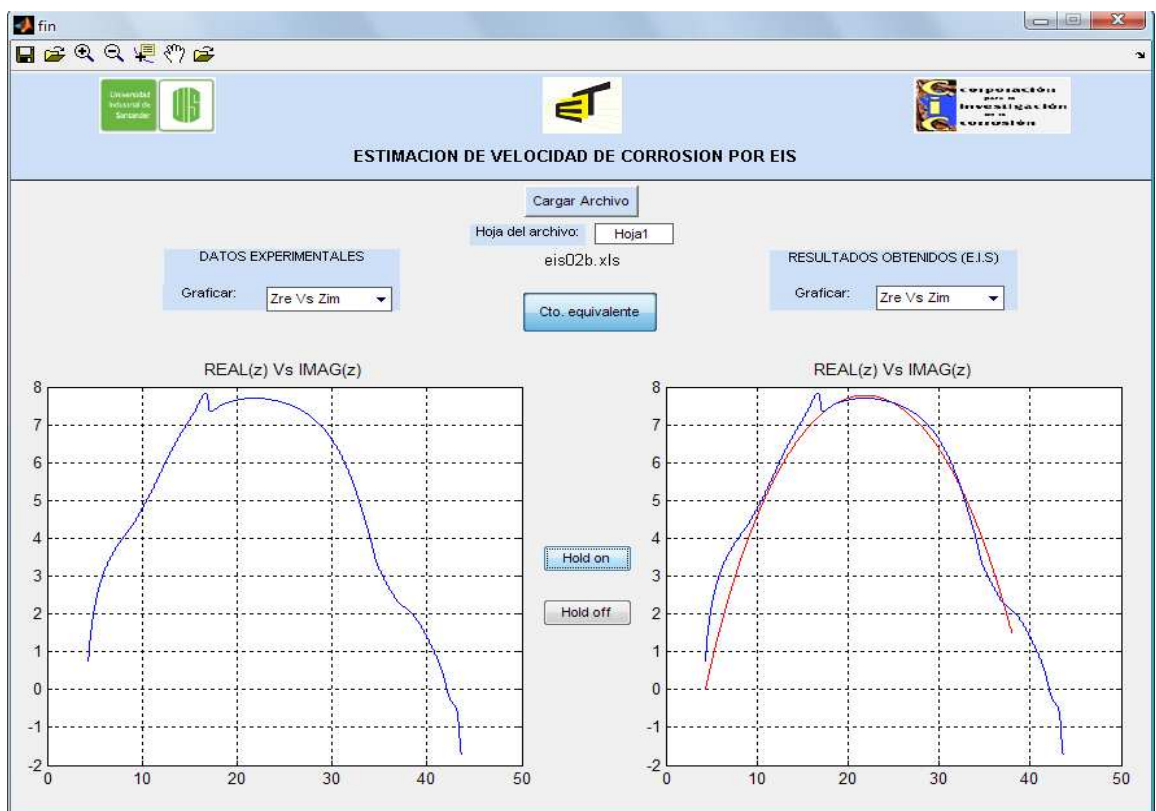


Figura 34. Función de los botones hold on y hold off. Fuente: Autor del proyecto.

Para generar las gráficas con estos botones, se siguió con el siguiente código en Matlab, considerando que el de hold on es el pushbutton2 y el de hold off es el pushbutton3.

Código en Matlab (Anexo L).

### 3.6. BOTÓN “CTO. EQUIVALENTE”

Para mostrar los valores recogidos por el software, se habilitó un botón en el cual se visualizan tanto los parámetros necesarios para los cálculos ( $R_p$  y  $R_s$  en Ohms), como la estimación de la densidad de corriente y de la velocidad de corrosión.

Cuando obtenemos más de una resistencia de polarización, el cuadro de información al cual se accede cuando presionamos este botón, mostrará todas las existentes o halladas; y cuando la medición muestra un sistema netamente difusivo, este cuadro nos mostrará el siguiente mensaje: “EL SISTEMA REPRESENTA UN PROCESO DIFUSIVO O EL DIAGRAMA DE NYQUIST NO REPRESENTA UN SISTEMA LOGICO Y NO SE PRESENTARÁ UN CIRCUITO EQUIVALENTE”.

Las unidades que muestran la corriente y la velocidad de corrosión son de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y mpy (milipulgadas por año) respectivamente.

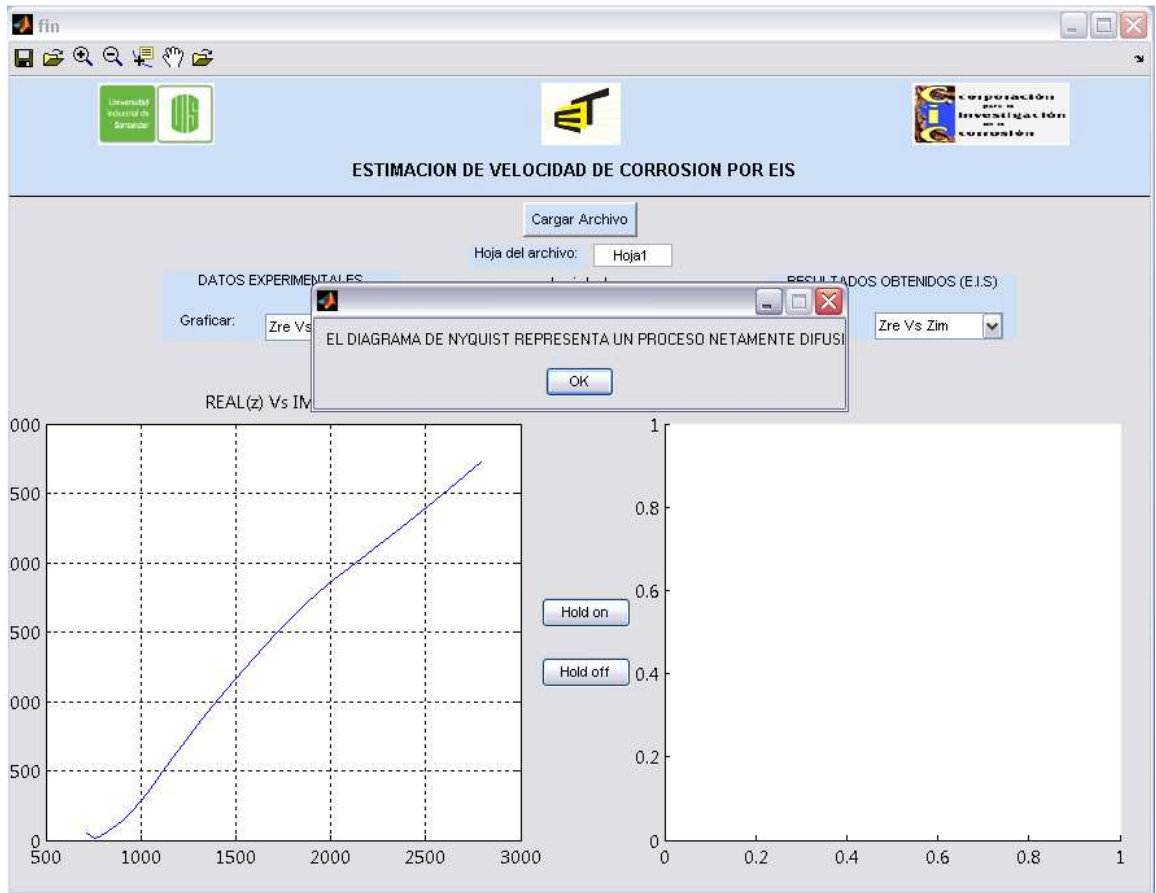


Figura 35. Muestra del botón Cto. Equivalente para un sistema netamente difusivo. Fuente: Autor del proyecto.

Código en Matlab (Anexo M).

## 4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON OTRO TIPO DE SOFTWARE

La utilización de los diferentes programas por parte del experto en corrosión es el siguiente: Cuando se realiza el estudio de la planta (sistema), y se hacen las medidas respectivas de la impedancia, el experto en corrosión a través del comportamiento que presenta el espectro y con base en el conocimiento del sistema que se está evaluando, determina un circuito equivalente. Este circuito es montado sobre software especializado que permite ajustar los datos a través del modelo circuital por medio de técnicas de minimización. Una vez los parámetros son obtenidos, la resistencia de polarización es utilizada para el cálculo de la velocidad de corrosión. Los demás parámetros dan información más completa del fenómeno que allí ocurre y permite inferir acerca de las causas del proceso corrosivo.

Los datos medidos para la obtención de la corriente y de la velocidad de corrosión que se utilizaron fueron los siguientes:

ELIMIN-OX	ACERO	Área (cm <sup>2</sup> )	We (g/gmol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Rp (Ω) (EIS)	icorr (μA/cm <sup>2</sup> )	VelCorr (mpy)
0	API 5LX60	7,62	27,923	7,86	103,6	274	14,71	221,907	137,596
30	API 5LX60	7,62	27,923	7,86	103,6	274	24,97	130,727	81,059
40	API 5LX60	7,62	27,923	7,86	103,6	274	32,7	99,824	61,897
50	API 5LX60	7,62	27,923	7,86	103,6	274	50,45	64,702	40,119

Tabla 2. Datos obtenidos de la planta en análisis, figura 36. Fuente: Autor del proyecto

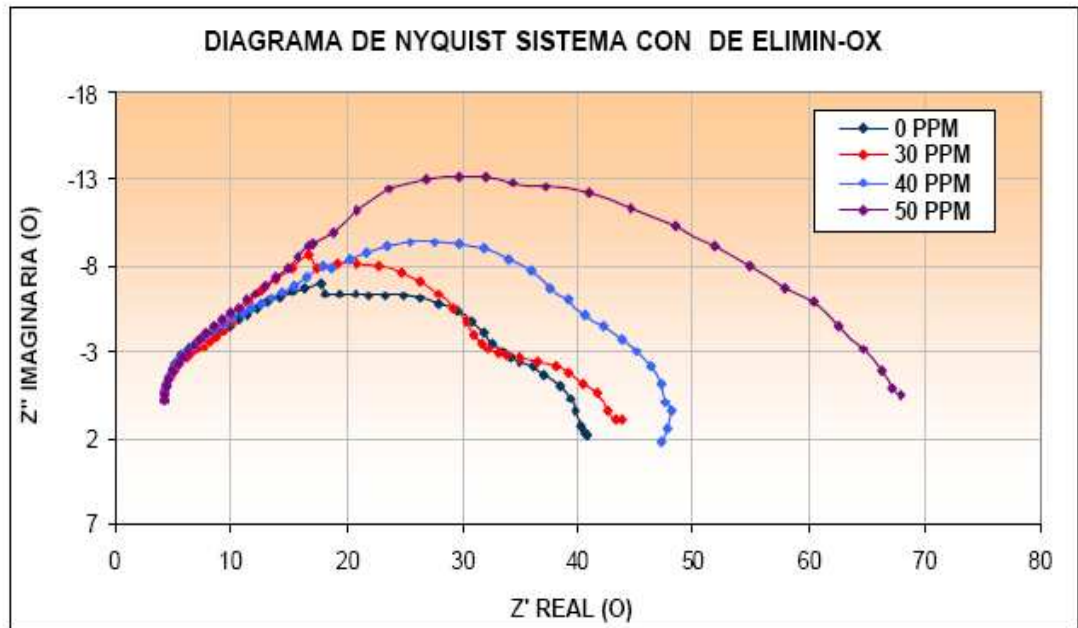


Figura 36. Diagramas de Nyquist para las diferentes medidas hechas en la planta. Fuente: Autor del proyecto.

Teniendo en cuenta que las gráficas en la figura 36 fueron hechas a partir de diferentes medidas dependientes del compuesto Elimin-ox<sup>11</sup>, es decir, se realizaron varias medidas para cada parte por millón de esta solución, se obtuvieron varios espectros para cada orden; escogiendo el que mejor se presentara en el diagrama de Nyquist, o el que mejor se ajustara a un circuito equivalente simple. De acuerdo con esto, los resultados obtenidos por el software pueden o no coincidir con el escogido por el experto en corrosión.

Para efectos de comparación, la secuencia de los diagramas de Nyquist será de menor a mayor en PPM, de acuerdo a la figura 36.

<sup>11</sup> Compuesto que controla las emisiones de CO sin aumentar las emisiones de NOx.

Resultados del software para el primer diagrama de Nyquist.

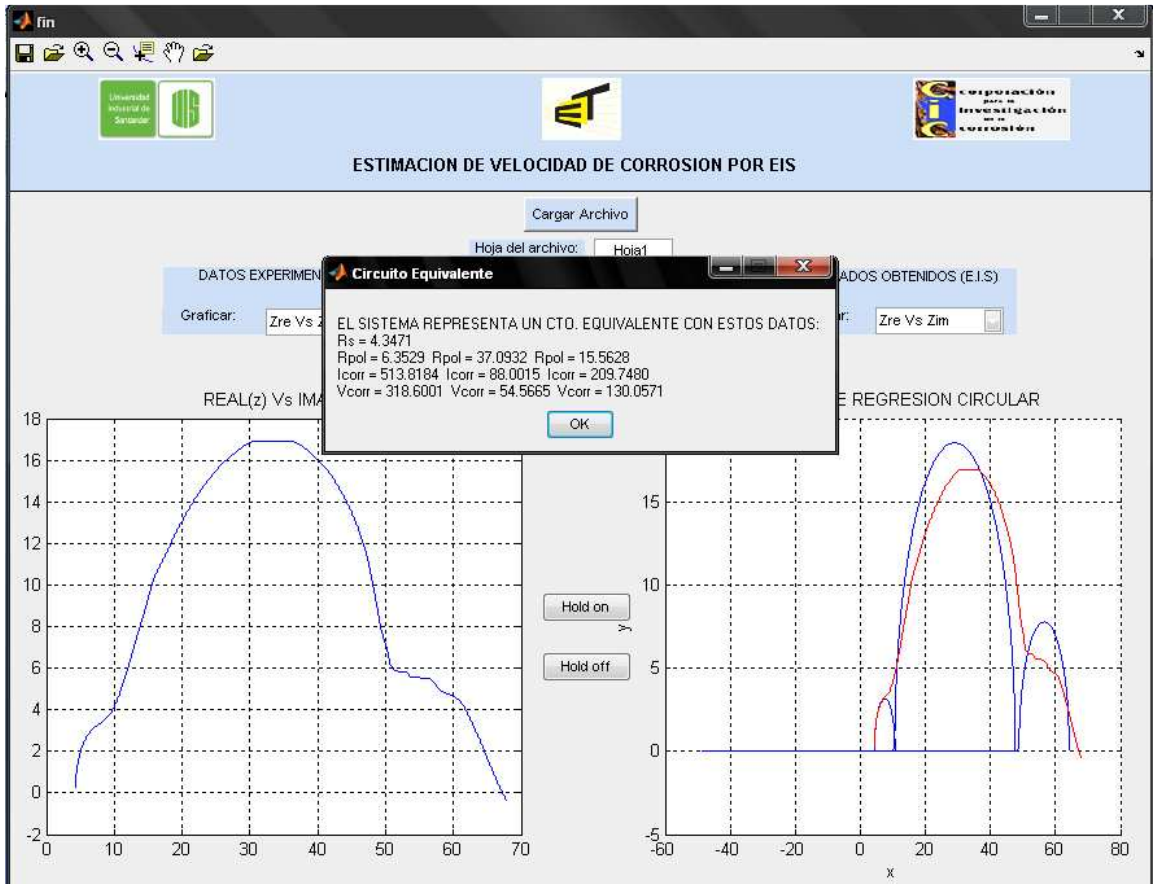


Figura 37. Resultado arrojado por el software para el primer diagrama de Nyquist. Fuente: Autor del proyecto

Como se puede observar en la figura 37, existen tres semicírculos de los cuales se han extraído sus valores de resistencia de polarización. En este caso, se hallan tres valores de velocidad de corrosión. El criterio de escogencia de la velocidad está a cargo del usuario, pero aquí podemos ver que el resultado para el tercer semicírculo (comenzando de izquierda a derecha) no puede ser despreciado, así que se opta por escoger la última  $R_p$ .

$$R_p = 15.5628 \text{ Ohms}$$

Resultados del software para el segundo diagrama de Nyquist.

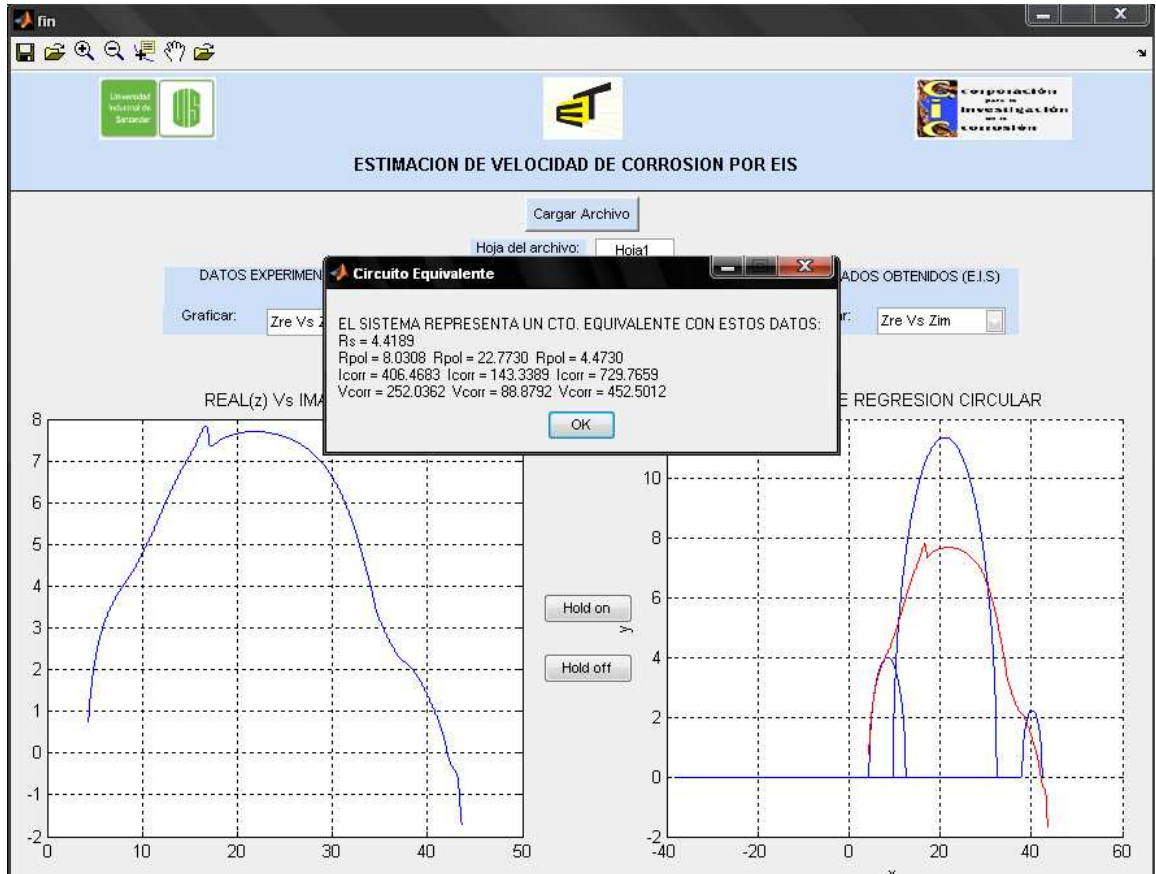


Figura 38. Resultado arrojado por el software para el segundo diagrama de Nyquist. Fuente: Autor del proyecto.

La figura 38 muestra, al igual que figura 37, la adquisición de tres valores de  $R_p$ , pero aquí podríamos descartar la última, ya que es un valor muy pequeño para este tipo de análisis, obteniendo una  $R_p = 22,7730$  Ohms.

Resultados del software para el tercer diagrama de Nyquist.

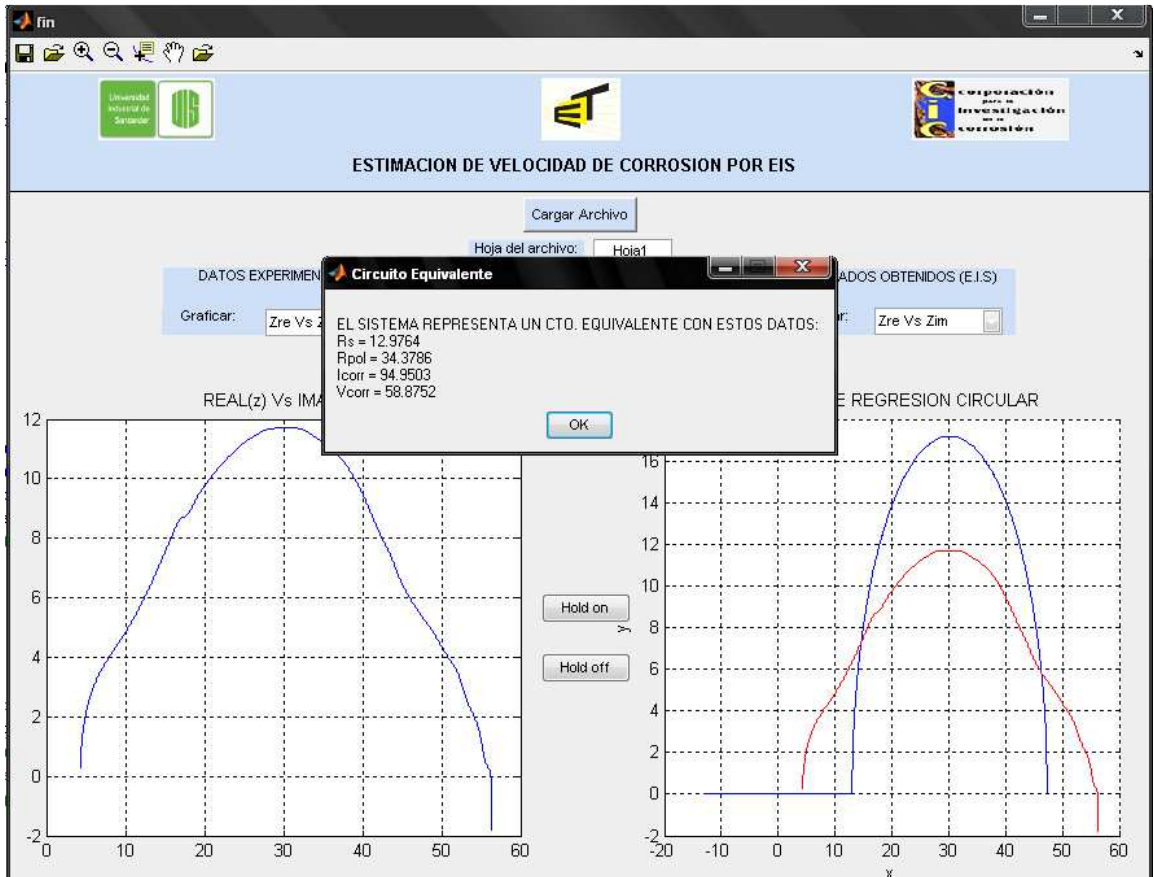


Figura 39. Resultado arrojado por el software para el tercer diagrama de Nyquist. Fuente: Autor del proyecto.

La figura 39 muestra la equivalencia de un solo circuito equivalente simple para el diagrama de Nyquist, con  $R_p = 34.3786$  Ohms.

Resultados del software para el cuarto diagrama de Nyquist.

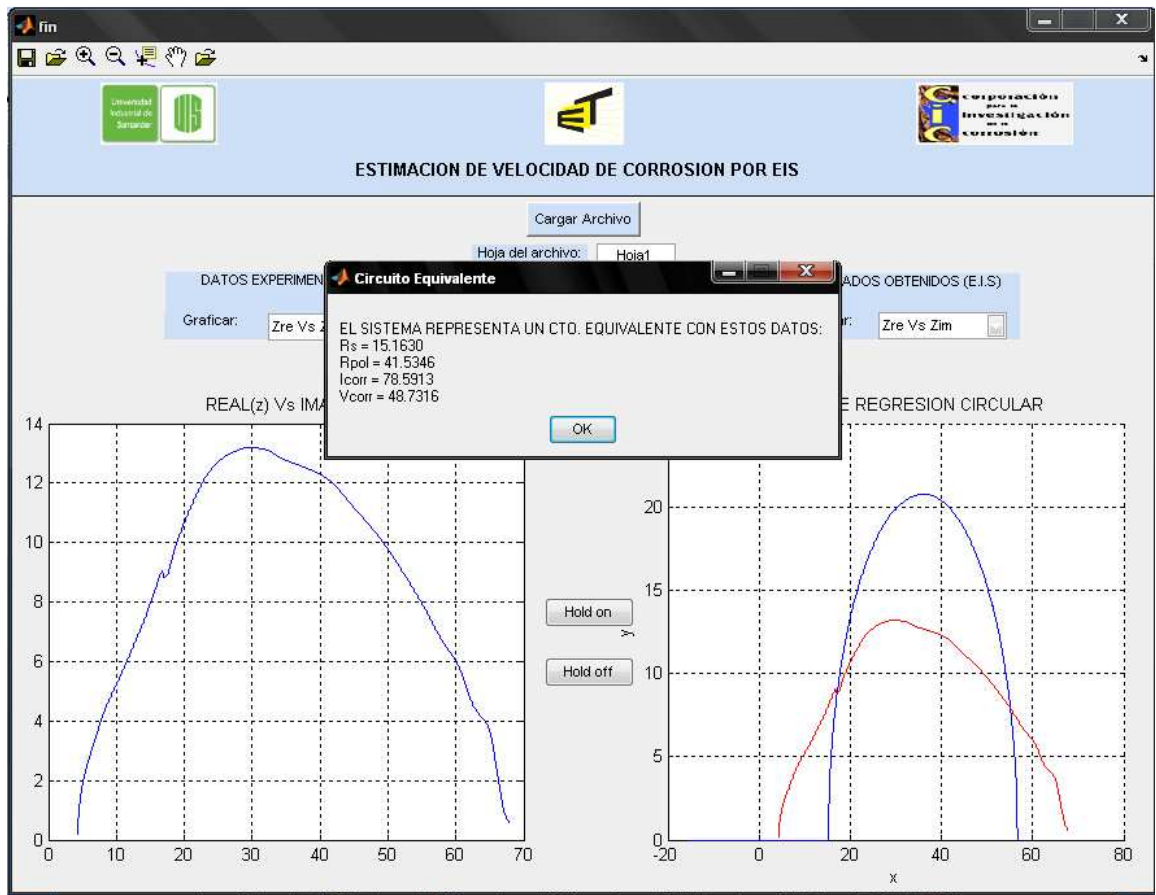


Figura 40. Resultado arrojado por el software para el cuarto diagrama de Nyquist. Fuente: Autor del proyecto.

La figura 40 al igual que la figura 39, muestran un solo circuito simple equivalente, esta vez con una  $R_p = 41.5346$

*Comparación de resultados:*

<b>Rp (<math>\Omega</math>) (Experto)</b>	<b>Rp (<math>\Omega</math>) (software)</b>	<b>Icorr (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>) (Experto)</b>	<b>Icorr (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>) (Software)</b>	<b>VelCorr (mpy) (Experto)</b>	<b>VelCorr (mpy) (Software)</b>	<b>Error de VelCorr (%)</b>
14,71	15.56	221,907	209.74	130,05	127,13	2,24529027
24,97	22.77	130,727	143.33	81,059	88,87	9,63619092
32,7	34.37	99,824	94.95	61,897	58,87	4,89038241
50,45	41.53	64,702	78.59	40,119	48,73	21,4636457

Tabla 3. Comparación de resultados.

## 5. OTRAS TAREAS REALIZADAS DURANTE LA PRÁCTICA

El cumplimiento de la práctica a cabalidad, contaba con efectuar un horario establecido por el tutor, en el cual se muestran todas las actividades programadas, lugar de ejecución y duración de las mismas e informes o entregables a la corporación.

<b>PROGRAMA DE PRÁCTICA EMPRESARIAL</b> <b>UEN DESARROLLO DE SOFTWARE Y TECNOLOGÍAS - LÍNEA TECNOLÓGICA</b> <b>ELECTRÓNICA</b>
--

Nombre Practicante: **JUAN ANDRÉS HERNÁNDEZ**

No.	ACTIVIDAD	ENTREGABLES(S)	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes
			1	2	3	4	5	6
1	EQ: Metodología y algoritmos para la estimación de la velocidad de corrosión en una celda electroquímica por medio del módulo de espectroscopía de impedancias.	1 - Manual de procedimiento para la medición de velocidades de corrosión. 2 - Algoritmos para el procesamiento de datos 3 - Base de datos con patrones de circuitos equivalentes usados en ELQCA						
2	SW: Software para la estimación de velocidades de corrosión, con base en el entregable anterior y pruebas en laboratorio.	1 - Informe de resultados de pruebas en laboratorio. 2 - Instalador, Código Fuente y documentación del Software						
3	ELE: Participación de actividades de la Línea Tecnológica Electrónica: Montaje de banco de pruebas, seguimiento a pruebas, actividades menores del laboratorio.	1 - Reporte de Actividades						

Tabla 4. Horario establecido para el cumplimiento de la práctica.

	LUN	MAR	MIÉ	JUE	VIE
ACTIVIDADES	SW	EQ	EQ	ELE	SW
			ELE		
LUGAR	CIMBIOS	CIC	CIC	CIC	CIMBIOS

Tabla 4. (Continuación).

Las actividades 1 y 2 propuestas, son las que se exponen en los primeros capítulos de este proyecto, y la actividad 3 se presentará a continuación de forma global, a causa de cláusulas de confidencialidad del convenio entre la CIC y la UIS.

Área Electrónica: en esta área se realizaron las siguientes actividades:

- Inventario de dispositivos electrónicos.
- Rediseño del circuito para el bastón del DCVG:  
Corrección del circuito original (tarjeta) del DCVG.
- Realización de gráficas de resultados del DATACOR:  
Gráficas que se obtuvieron de resultados obtenidos desde septiembre-2007 a febrero-2008 y febrero-2008 a Junio-2008 del DATACOR 3100; realizando el respectivo filtro de datos incoherentes.
- Selección del potenciómetro para el bastón del DCVG:  
Para complementar el rediseño total del circuito del bastón del DCVG se tuvo que escoger un potenciómetro de acuerdo a los parámetros establecidos por el nuevo diseño.
- Montaje de tarjeta serial-USB:

Soldada de los componentes para obtener la tarjeta de comunicación serial-USB.

- Montaje del circuito oscilador (MM74HCT04N):  
Soldada de los componentes para obtener la tarjeta de oscilación para la frecuencia establecida por el oscilador MM74HCT04N.

Por otra parte, debido a los cambios que surgieron en el proyecto, para agilizar la construcción del equipo analizador de respuesta en frecuencia, se realizaron las siguientes actividades bajo la supervisión del funcionario Samuel Jaimes.

- Montaje en protoboard del módulo de aplicación y sensado de señal:  
Montajes establecidos para los dispositivos previamente escogidos para el primer módulo de aplicación de la tarjeta, realizando las respectivas pruebas de funcionamiento, entre ellas el sensado de señal.
- Pruebas de funcionamiento con resistencias y capacitancias de valor conocido en el rango de frecuencias del dispositivo:  
Determinación del arreglo de capacitancias y resistencias necesario para las frecuencias de trabajo del equipo.
- Montaje en protoboard de filtros con frecuencia de corte programable:  
Montaje de filtros programables necesarios para la obtención de buenos resultados en los rangos de frecuencia de trabajo del equipo.
- Pruebas de operación de los filtros:  
Realización de pruebas de frecuencias de corte programable para los filtros anteriormente mencionados, diseñados para operación a baja frecuencia.
- Montaje del módulo para generación de pulsos de control y generación de

señales a bajas frecuencias:

Montaje del generador de pulsos de control para los filtros programables y obtención por medio de estos las señales a baja frecuencia.

- Participación activa en la corrección y ajustes a las topologías mencionadas.
- Colaboración en la selección de dispositivos electrónicos activos y pasivos.

En cada una de las etapas se han realizado pruebas y ajustes de las topologías para minimizar la probabilidad de fallas. Como parte de estas pruebas se llevó a cabo un montaje para realizar pruebas en un ambiente ruidoso simulado por un cilindro rotatorio.

Adicionalmente se participó en la implementación del equipo final (tarjeta EIS, tarjeta controladora) y realización de pruebas de los módulos.

## 6. CONCLUSIONES

- De acuerdo a la comparación de los resultados obtenidos por el software, con los descritos por el experto en corrosión, se puede concluir que el algoritmo utilizado procede en mejor forma cuando el sistema presenta en su diagrama de Nyquist más de un proceso de transferencia de carga predominante. Cuando se presentan comportamientos similares a una transferencia de carga sin serlo realmente, el software arroja resultados fiables debido a que el escoge los puntos en donde existe este fenómeno y no semejanzas o cuasi transferencia de carga.
- La utilización de varios, o un circuito equivalente simple para estimar la velocidad de corrosión, en vez de abarcar uno completo, es válido solo para diagramas de Nyquist que presentan procesos de transferencia de carga bien definidos. En el caso de presencia de ruidos en el espectro, el software tiene la capacidad de filtrar las imperfecciones, permitiendo la obtención de los parámetros.
- Los tipos de filtros utilizados para un mejor desempeño de la adquisición de los datos, produjeron resultados óptimos para la mayoría de los casos estudiados, obteniendo así errores del orden de menos del 10% en velocidad de corrosión, para casos con claros semicírculos y del 21% para sistemas no tan definidos. Hay que recalcar que la velocidad de corrosión no es parámetro que necesite una precisión exacta, por eso solo se habla en este proyecto de estimar un valor para su interpretación.
- Teniendo en cuenta que este proyecto se realizó bajo la modalidad de práctica empresarial, todas las actividades planeadas se llevaron de acuerdo a la logística propuesta por la corporación para la investigación de la corrosión, sin embargo, hubo modificaciones de tipo temporal, debido al

trabajo de apoyo realizado en la implementación de un medidor de espectro de impedancia, que hace parte del desarrollo de tecnología de la Corporación Para La Investigación De La Corrosión, enmarcada en la solución de problemas del sector industrial.

- Se pudo cumplir con los objetivos planteados en el plan de investigación, los cuales consistían en estimar el valor de la resistencia de polarización  $R_p$ , la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) autónomamente, representados a partir de circuitos equivalentes simples, a partir de datos suministrados por un equipo medidor de impedancias.
- La interfaz propuesta presenta un fácil manejo. Visualmente, le ofrece al usuario las herramientas para presentar un criterio oportuno de lo que sucede en el sistema en medición, realizando comparaciones de lo estimado por el algoritmo con los datos experimentales medidos.
- Las herramientas de interpolación y regresión, brindaron una alternativa eficiente y de fácil implementación para la generación de una nueva trama de datos que permitió una mejor determinación gráfica de los parámetros.
- Con la realización de esta práctica empresarial, se aplicaron muchos de los conceptos vistos en las diferentes materias del plan de estudio de la ingeniería electrónica, se adquirieron nuevas experiencias en el manejo de herramientas hardware y software, y se expandió un poco hacia otras ramas de estudio, relacionadas con efectos y reacciones electroquímicas.

## 7. RECOMENDACIONES

- Cuando se desea realizar estimaciones de velocidad de corrosión para otro sistema, es necesario cambiar el código fuente para los parámetros de  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ , peso equivalente, densidad y área. Una recomendación es presentar estos datos como valores de entrada en la interfaz, y así dejarla de una forma más general.
- La inicialización del algoritmo, muestra que el análisis comienza desde la lectura de datos de frecuencia, parte real de Z y parte imaginaria de Z. Se recomendaría hacerlo desde la misma captura de la onda de tensión y su respuesta en corriente, así se podría realizar un mejor método ya sea de interpolación, regresión o ajuste datos para que no presente incoherencias en el posterior diagrama de Nyquist.
- La toma de datos por parte del impedanciómetro tiene que hacerse de manera que se obtengan como mínimo 7 puntos por década, así los datos medidos no se verán expuestos a muchos errores durante un ajuste de datos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MENDOZA F. Juan, DURÁN R. Rubén, Genescá LL. Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas. Inst. Mexicano del petróleo. Facultad de química UNAM.
- [2] GAMRY Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2007 rev 5.
- [3] BUCHHEIT Rudolph G., SHOESMITH David W., KELLY Robert G. and SCULLY John R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker, Inc. USA 2003.
- [4] SCULLY J.R., SILVERMAN D.C., KENDIG M.W. (editores); Electrochemical Impedance, Analysis and Interpretation; ASTM, STP 1188; USA; 1993.
- [5] ORAZEM Mark E., TRIBOLLET Bernard. Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & sons, inc., publication. 2008. USA.
- [6] COGGER N.D., EVANS N.J.; An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Technical Report No. 006; Solartron Instruments; USA; 1996.
- [7] BARSOUKOV Evgenij, MACDONALD J. Ross. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & sons, inc. publication. 2005. USA.
- [8] LASIA A., Electrochemical Impedance Spectroscopy And its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.

[9] BARD Allen J., FAULKNER Larry R., Electrochemical Methods Fundamentals And Applications. John giley & sons, inc. publication. 2001. USA.

[10] BILURBINA ALTER Luis, LIESA MESTRES Francisco, IRIBARREN LACO José Ignacio. Corrosión y Protección. Ediciones UPC. 2003

[11] CARVAJAL BARBOSA Carlos F., ORTIZ JAIMES Alexander. Implementación de un sistema de adquisición y procesamiento de datos para una estructura básica de medidor de impedancia electroquímica. Tesis de grado. UIS. 2004

[12] Página de internet. Última visita abril 12 de 2009.  
<http://es.wikipedia.org/wiki/Corrosi%C3%B3n>

## ANEXOS

### Anexo A

#### Anexo A. Regresión circular<sup>12</sup>

Realizando un ajuste por el método de mínimos cuadrados, se puede determinar la ecuación para una circunferencia con centro en  $c(h,0)$  y radio  $R$  de la forma:

$$y^2 + (x_i - h)^2 = R^2$$

Mediante las expresiones:

$$R^2 = h^2 - h \cdot \left( \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) + \frac{1}{n} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{i=1}^n y_i^2 \right\}$$

$$h = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^3 + \sum_{i=1}^n x_i y_i^2 - \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right\} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{i=1}^n y_i^2 \right\}}{2 \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{2}{n} \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

Donde los vectores  $x$  y  $y$  representan el conjunto de datos de entrada y son de la forma:

$$x = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n]$$

$$y = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_i, \dots, y_n]$$

---

<sup>12</sup> Tomado de la referencia [11]

## Anexo B.

### Anexo B. Carga de datos (.xls) y obtención de otros parámetros de impedancia

```
[filename, pathname] = uigetfile('*.xls', 'Abrir archivo .xls');
sheet = get(handles.edit1, 'string');
ad=filename;
set(handles.archivo, 'string', ad);

f2 = xlsread([pathname filename], sheet, 'C10:C70');
z1a = xlsread([pathname filename], sheet, 'D10:D70');
z22 = xlsread([pathname filename], sheet, 'E10:E70');
z2a=-z22;
wa=2*pi*f2;
w2=w.^-0.5;
%-----
%ANALISIS DE IMPEDANCIA
%-----
pa=sqrt(z1a.^2+z2a.^2);
qa=(atan(z2a./z1a)).*180/pi;
n=length(z1a);
m=length(z2a);
```

## Anexo C.

### Anexo C. Arreglo de los datos experimentales

```
if f2(1)<f2(n)
    for sw=1:n
        f(sw)=f2(n-co);
        w(sw)=wa(n-co);
        z1(sw)=z1a(n-co);
        z2(sw)=z2a(n-co);

        p(sw)=pa(n-co);
        q(sw)=qa(n-co);
        co=co+1;
    end
```

```
elseif f2(1)>f2(n)
    f=f2; w=wa;z1=z1a;z2=z2a;p=pa;q=qa;
end
```

## Anexo D.

### Anexo D. Interpolación de los datos experimentales

```
if f(1)-f(n)>50e6
    dx=100;
    xx = z1(1):dx:z1(n);
    yy = interp1(z1,z2,xx,'pchip');
    ff = interp1(z1,f,xx,'pchip');
    ww = interp1(z1,w,xx,'pchip');
    pp = interp1(z1,p,xx,'pchip');
    qq = interp1(z1,q,xx,'pchip');
else
    dx=0.01;
    if abs(z1(2)-z1(1))<dx
        xx=z1(1):0.1:z1(n);
        yy=interp1q(z1',z2',xx');
        yy=yy';
        ff=interp1q(z1',f',xx');
        ff=ff';
        ww=2*pi*ff;
        pp=sqrt(xx.^2+yy.^2);
        qq=(atan(yy./xx)).*180/pi;
        ew=1;
    else
        xx = z1(1):dx:z1(n);
        yy = interp1(z1,z2,xx,'pchip');
        ff = interp1(z1,f,xx,'pchip');
        ww = interp1(z1,w,xx,'pchip');
        pp = interp1(z1,p,xx,'pchip');
        qq = interp1(z1,q,xx,'pchip');
        ew=0;
    end
end
```

## Anexo E.

### Anexo E. Determinación del coeficiente de correlación

```
Cco1=corrcoef(z1,z2);
Cco=corrcoef(xx,yy);
hn=length(xx);
hm=length(yy);
if Cco(2)>0.99 %es muy parecida a una linea recta
    msgbox({'EL DIAGRAMA DE NYQUIST REPRESENTA UN PROCESO
NETAMENTE DIFUSIVO'});
    jh1=0;
    ex=1;
    rezw=0;
    handles.rez=rezw;
    imzw=0;
    handles.imz=imzw;
    guidata(hObject,handles);
else
    ex=0;

end
```

## Anexo F.

### Anexo F. Determinación de los puntos críticos de la derivada.

```
cff=0;
for mux3=1:hdz-1
    yhh2(cff+1)=abs(dz2(mux3+1))-abs(dz2(mux3));
    if yhh2(cff+1)<0.0001
        vpx2ss(cff+1)=xx(mux3);
        vpy2ss(cff+1)=yy(mux3);
        wmaxvwss(cff+1)=ww(mux3);
        cff=cff+1;
    end
end

if exist('vpx2ss')==1
    for hgg=1:length(vpx2ss)-1
```

```

if vpx2ss(hgg+1)-vpx2ss(hgg)<0.06*(vpx2ss(hgg))
    vpx2tt(hgg)=vpx2ss(hgg+1);
    vpy2tt(hgg)=vpy2ss(hgg+1);
    wmaxvvt(hgg)=wmaxvws(hgg+1);
else
    break
end
end
qa=1;
if hgg < length(vpx2ss)-1
for hggg = hgg+1:length(vpx2ss)-1
    if vpx2ss(hggg+1)-vpx2ss(hggg)<0.186*(vpx2ss(hggg))
        vpx2ttt(qa)=vpx2ss(hggg+1);
        vpy2ttt(qa)=vpy2ss(hggg+1);
        wmaxvvttt(qa)=wmaxvws(hggg+1);
        qa=qa+1;
    else
        break
    end
end
end
qa2=1;
saw=exist('vpx2ttt');
if saw==1 & hggg < length(vpx2ss)-1
for hggg4 = hggg+1:length(vpx2ss)-1
    if vpx2ss(hggg4+1)-vpx2ss(hggg4)<0.06*(vpx2ss(hggg4))
        vpx2tttt(qa2)=vpx2ss(hggg4+1);
        vpy2tttt(qa2)=vpy2ss(hggg4+1);
        wmaxvvtttt(qa2)=wmaxvws(hggg4+1);
        qa2=qa2+1;
    else
        break
    end
end
end
qa3=1;
saw2=exist('vpx2tttt');
if saw2==1 & hggg4 < length(vpx2ss)-1
    for hggg5 = hggg4+1:length(vpx2ss)-1
        if vpx2ss(hggg5+1)-vpx2ss(hggg5)<0.1*(vpx2ss(hggg4))
            vpx2ttttt(qa3)=vpx2ss(hggg5+1);
            vpy2ttttt(qa3)=vpy2ss(hggg5+1);
            wmaxvvttttt(qa3)=wmaxvws(hggg5+1);
            qa3=qa3+1;
        end
    end
end

```

```
end
end
end
```

## Anexo G.

### Anexo G. Determinación de los vectores a los cuales se les va a realizar regresión circular

```
if exist('vpx2tt')==1
for cfh = 1:length(xx)
if xx(cfh)==max(vpx2tt)
break
else
qwx(cfh)=xx(cfh);
qwy(cfh)=yy(cfh);
qww(cfh)=ww(cfh);
end
end
sd=1;
sd2=1;sd2a=1;sd2b=1;
sd3=1;
if max(vpx2tt)<0.4*max(xx)
cfh=1;
else
cfh=cfh;
end
for cfh2= cfh:length(xx)
if exist('vpx2ttt')==1 & exist('vpx2tttt')==0 & exist('vpx2ttttt')==0
qwx2(sd2) = xx(cfh2);
qwy2(sd2) = yy(cfh2);
sd2=sd2+1;
else
if exist('vpx2ttt')==1 & exist('vpx2tttt')==1 & exist('vpx2ttttt')==0
if xx(cfh2)==min(vpx2tttt)
break
else
qwx2(sd2) = xx(cfh2);
qwy2(sd2) = yy(cfh2);
sd2=sd2+1;
end
end
```

```

else
    if exist('vpx2ttt')==1 & exist('vpx2tttt')==1 & exist('vpx2ttttt')==1
        if xx(cf2)==max(vpx2tttt)
            break
        else
            qwx2(sd)=xx(cf2);
            qwy2(sd)=yy(cf2);
            sd=sd+1;
        end
    end
end
end
end
end
if exist('qwx2')==1
if max(qwx2)<0.4*max(xx)
    cf2=1;
else
    cf2=cf2;
end
end
if cf2~=length(xx)
    for cf3=cf2:length(xx)
        qwx3(sd3) = xx(cf3);
        qwy3(sd3) = yy(cf3);
        sd3=sd3+1;
    end
end
end
if cf2==1
    aq=0;
    aq2=0;
    aq3=1;
    qwx=qwx3;
    qwy=qwy3;
else
    aq=exist('vpx2tt');
    aq2=exist('vpx2ttt');
    aq3=exist('vpx2tttt');
end
at=aq+aq2+aq3;

```

## Anexo H.

### Anexo H. Implementación de la regresión circular.

```
for tr=1:at
if tr==1
    xa=qwx;
    ya=qwy;
else if tr==2
    xa=qwx2;
    ya=qwy2;
else if tr==3
    xa=qwx3;
    ya=qwy3;
end
end
end
x=xa;
y=ya;
x1=0;
x2=0;
x3=0;
y2=0;
x1y2=0;
n=length(x);
for i=1:n
x1=x1+x(i);
x2=x2+x(i).^2;
x3=x3+x(i).^3;
y2=y2+y(i).^2;
x1y2=x1y2+x(i).*y(i)^2;
end
%CALCULO DEL RADIO [R] Y EL CENTRO [h] DE ACUERDO CON LA
REGRESION CIRCULAR
%DE MINIMOS CUADRADOS
h=vpa((x3+x1y2-(1/n)*x1*(x2+y2))/(2*(x2-(1/n)*x1^2)),6);
R=vpa(sqrt(h^2-(2/n)*x1*h+(1/n)*(x2+y2)),6);
o=sym('o');
p=sym('p');
%disp(' LA ECUACION DE LA CIRCUNFERENCIA ES =');
%subs('y^2+(x-o)^2=p^2',{o,p},{h,R})
t1=vpa(-abs(-h+R));
t2=vpa(2*R+abs(h-R));
t3=vpa(-0.01*R);
```

```

t4=vpa(1.5*R);
if tr==1
    fw1= subs('y=sqrt(p^2-(x-o)^2)',{o,p},{h,R});
    t11=t1;t22=t2;t33=t3;t44=t4;
else
    if tr==2
        t111=t1;t222=t2;t333=t3;t444=t4;
        fw2= subs('y=sqrt(p^2-(x-o)^2)',{o,p},{h,R});
    else
        if tr==3
            t1111=t1;t2222=t2;t3333=t3;t4444=t4;
            fw3= subs('y=sqrt(p^2-(x-o)^2)',{o,p},{h,R});
        end
    end
end
end
Rp(tr)=2*R;
Rs(tr)=abs(h-R);
Rsol=Rs(1);
ba=103.6;
bc=274;
Wpeso=27.923;
Area=7.62;
Densidad=7.86;
Icorr(tr)=100*(ba*bc/(2.303*(ba+bc)))*(1/(Rp(tr)));
cons=(Wpeso/(Area*Densidad));
Vcorr(tr)=10*0.133*Icorr(tr)*cons;
handles.icorr=Icorr;
handles.vcorr=Vcorr;
guidata(hObject,handles)
end

```

## Anexo I.

### Anexo I. Caja de texto “Hoja de archivo”

```

function edit1_Callback(hObject, eventdata, handles)
function edit1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
global z1 z2 rezw imzw f p q pp qq w
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
end

```

## Anexo J.

### Anexo J. Botón “Cargar archivo”

```
function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
axes(handles.axes4)
cla reset;
axes(handles.axes5)
cla reset;
clear global;
[filename, pathname] = uigetfile('*.xls', 'Abrir archivo .xls');
sheet = get(handles.edit1,'string');
ad=filename;
set(handles.archivo,'string',ad);
if filename~=0
.....Proceso de los datos (mostrados en el capítulo 3)
else
    return
end
```

## Anexo K.

### Anexo K. Opción graficar en los datos experimentales y obtenidos por E.I.S

```
% --- Executes on selection change in popupmenu1.
function popupmenu1_Callback(hObject, eventdata, handles)
global z1 z2 rezw imzw f p q pp qq w
%gets the selected option
xx=handles.xx;
yy=handles.yy;
ww=handles.ww;
ff=handles.ff;
switch get(handles.popupmenu1,'Value')
    case 1
        set(handles.axes4);axes(handles.axes4);plot(xx,yy);grid on;title('REAL(z) Vs
IMAG(z)');
    case 2
        set(handles.axes4);axes(handles.axes4);loglog(ff,pp);grid on;title(['z] Vs f');
```

```

    case 3
        set(handles.axes4);axes(handles.axes4);semilogx(ff,qq);grid on;title('FASE Vs
F');
    case 4
        set(handles.axes4);axes(handles.axes4);loglog(ff,xx);grid on;title('REAL(z) Vs
F');
    case 5
        set(handles.axes4);axes(handles.axes4);loglog(ff,yy);grid on;title('IMAG(z) Vs
F');
    otherwise
end

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function popupmenu1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on selection change in popupmenu2.
function popupmenu2_Callback(hObject, eventdata, handles)
global t11 t22 t33 t44 t111 t222 t333 t444 t1111 t2222 t3333 t4444 fw ex qwx qwx2
qwx3 fw1 fw2 fw3 tr
%gets the selected option
xx=handles.xx;
yy=handles.yy;
ww=handles.ww;
yy=handles.yy;
ff=handles.ff;
if ex==1
    switch get(handles.popupmenu2,'Value')
    case 1
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);
        [imagen tre]= imread('Dibujo.JPG');
        axis off;
        imshow(imagen,tre);
    otherwise
    end
else
switch get(handles.popupmenu2,'Value')
    case 1
        %set(handles.axes5);axes(handles.axes5);

        if tr==1
            set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

```

```

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);grid on
    title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
else
if tr==2
    set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);hold on;grid on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);
    title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR'); hold off;
else
if tr==3
    set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);hold on;

ezplot(fw3,[double(sym(t1111)),double(sym(t2222))],[double(sym(t3333)),double(s
ym(t4444))]);grid on;hold on;

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);hold on;
    set(handles.axes5);axes(handles.axes5); hold off;
    %hold off;
    title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
end
end
end
set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold off;
otherwise
end
end

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function popupmenu2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
end

```

## Anexo L.

### Anexo L. Botones Hold on y Hold off

```
% --- Executes on button press in pushbutton2.
function pushbutton2_Callback(hObject, eventdata, handles)
global pp qq ex ppp qqq tr t11 t22 t33 t44 t111 t222 t333 t444 t1111 t2222 t3333
t4444 fw qwx qwx2 qwx3 fw1 fw2 fw3
%gets the selected option
xx=handles.xx;
yy=handles.yy;
ww=handles.ww;
yy=handles.yy;
ff=handles.ff;
if ex==1
    switch get(handles.popupmenu2,'Value')
        case 1
            set(handles.axes5);axes(handles.axes5);
            [imagen tre]= imread('Dibujo.JPG');
            axis off;
            imshow(imagen,tre);
        otherwise
            end
    else
    switch get(handles.popupmenu2,'Value')
        case 1
            %set(handles.axes5);axes(handles.axes5);
            if tr==1
                set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);grid on;hold on;
            plot(xx,yy,'r');
            title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR'); hold off
        else
            if tr==2
                set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);hold on;grid on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);hold on;
            plot(xx,yy,'r');hold off;
```

```

        title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
    else
    if tr==3
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw3,[double(sym(t1111)),double(sym(t222))],[double(sym(t3333)),double(s
ym(t4444))]);hold on;

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44)
)];hold on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);hold on;
        plot(xx,yy,'r');grid on
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold off;
        title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
    end
    end
    end
    set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold off;
    %hold off;
    otherwise
end
end

% --- Executes on button press in pushbutton3.
function pushbutton3_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ex tr tr t11 t22 t33 t44 t111 t222 t333 t444 t1111 t2222 t3333 t4444 fw qwx
qwx2 qwx3 fw1 fw2 fw3
%gets the selected option
xx=handles.xx;
yy=handles.yy;
ww=handles.ww;
yy=handles.yy;
ff=handles.ff;
if ex==1
    switch get(handles.popupmenu2,'Value')
    case 1
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);
        [imagen tre]= imread('Dibujo.JPG');
        axis off;
        imshow(imagen,tre);
    otherwise
    end
else

```

```

switch get(handles.popupmenu2,'Value')
case 1
    %set(handles.axes5);axes(handles.axes5);
    if tr==1
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);grid on;
        title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
    else
    if tr==2
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);hold on;grid on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);
        title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
    else
    if tr==3
        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold on;

ezplot(fw3,[double(sym(t1111)),double(sym(t2222))],[double(sym(t3333)),double(s
ym(t4444))]);grid on;hold on;

ezplot(fw1,[double(sym(t11)),double(sym(t22))],[double(sym(t33)),double(sym(t44))
]);hold on;

ezplot(fw2,[double(sym(t111)),double(sym(t222))],[double(sym(t333)),double(sym(t
444))]);

        set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold off;
        title('ANALISIS DE REGRESION CIRCULAR');
    end
    end
    end
    set(handles.axes5);axes(handles.axes5);hold off;
    %hold off;

otherwise
end
end

```

## Anexo M.

### Anexo M. Botón “Cto. Equivalente”

```
% --- Executes on button press in togglebutton1.
function togglebutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ex Rsol Rp
if ex==1
msgbox({'EL SISTEMA REPRESENTA UN PROCESO DIFUSIVO ' 'O EL
DIAGRAMA DE NYQUIST NO REPRESENTA UN SISTEMA LOGICO' 'Y NO SE
PRESENTARÁ UN CIRCUITO EQUIVALENTE'});
else
%Rs=handles.rs;
%Rpol=handles.rpol;
lcorr=handles.icorr;
Vcorr=handles.vcorr;
msgboxText{1} = 'EL SISTEMA REPRESENTA UN CTO. EQUIVALENTE CON
ESTOS DATOS: ';
msgboxText{2} = sprintf('Rs = %0.4f ',Rsol);
msgboxText{3} = sprintf('Rpol = %0.4f ',Rp );
msgboxText{4} = sprintf('lcorr = %0.4f ',lcorr );
msgboxText{5} = sprintf('Vcorr = %0.4f ',Vcorr );
msgbox(msgboxText, 'Circuito Equivalente');
end
```