

**DISEÑO DE UN MODELO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DE
VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS
POTENCIOSTÁTICAS**

**CLARA TATIANA CAÑÓN PERDOMO
LAURA ESPERANZA FUENTES SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA
2020**

**DISEÑO DE UN MODELO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DE
VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS
POTENCIOSTÁTICAS**

**CLARA TATIANA CAÑÓN PERDOMO
LAURA ESPERANZA FUENTES SÁNCHEZ**

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniera Electrónica

DIRECTOR

Rodolfo Villamizar Mejía

PhD. Tecnologías de la Información

CO-DIRECTOR

Alfredo Gualdrón Gamarra

MSc. Ingeniería Electrónica

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA**

2020

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso, a nuestra familia que son los pilares de nuestra educación, a nuestro Director y Co-Director por su liderazgo y guía en este proyecto, y a nuestros amigos cercanos, que sus ánimos siempre seguirán siendo apoyos fundamentales.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 OBJETIVO	17
1.1.1 Objetivo General.	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	17
1.2.1 Celda electroquímica y celda de corrosión.	18
1.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	19
1.3.1 Coeficientes de Tafel.	20
1.3.2 Resistencia de Polarización Lineal (LPR).	21
1.3.3 Electroquímica de frecuencia modulada (EFM).	23
1.4 POTENCIOSTATO	27
1.5 CELDAS DUMMY	27
2. PROPUESTA MÓDELO ELECTRÓNICO.....	29
2.1 ESQUEMÁTICO POTENCIOSTATO	29
2.1.1 Circuito de tensión.	30
2.1.2 Circuito de sensado de corriente.	31
2.1.3 Adecuación de señal.....	33
2.1.4 Selección de integrados.....	35
2.1.5 Suministro de energía.....	36
3. SIMULACIÓN ELECTRÓNICA DEL MODELO	38
3.1 CELDA DUMMY	40
3.2 MEDICION DE TRES ELECTRODOS	41
3.3 MEDICIÓN DE CORRIENTE	41
3.4 ETAPA DE ALIMENTACIÓN	48

4. CÓDIGOS IMPLEMENTADOS	52
4.1 INTERFAZ GRÁFICA.....	52
4.2 GENERACIÓN SEÑAL DE EXCITACIÓN	56
4.3 LECTURA DE DATOS	57
4.3.1 Conversor Digital Analógico (DAC).....	59
4.3.2 Conversor Analógico Digital (ADC).....	60
4.3.3 Protocolo de comunicación.....	61
4.3.3.1 Descripción Protocolo I2C.....	61
4.3.3.2 Control del potenciómetro.....	61
4.3.4 Conexión al puerto serial.....	62
5. EXPERIMENTACIÓN	63
5.1 PRUEBA LPR	65
5.2 PRUEBA EFM.....	66
6. DISEÑO DE LA TARJETA DE CIRCUITO IMPRESO	69
7. CONCLUSIONES	72
8. RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de una celda de corrosión electroquímica	19
Figura 2. Aproximación de la Tangente a la curva de polarización.....	22
Figura 3. Aproximación de la señal de perturbación de dos ondas sinusoidales de diferentes frecuencias.....	26
Figura 4. Sistema de tres electrodos; Electrodo de trabajo (WE) (1), Electrodo auxiliar (CE) (2), y el Electrodo de referencia (RE) (3).....	28
Figura 5. Diagrama circuito general de un potencióstato.....	29
Figura 6. Circuito de control de tensión.....	30
Figura 7. Circuito de sensado de corriente. Amplificador de transimpedancia.....	31
Figura 8. Etapa amplificadora adaptativa.....	32
Figura 9. Diagrama general del sistema	33
Figura 10. Diagrama etapa de adecuación de la señal de salida del potencióstato.....	34
Figura 11. Circuito conversor de fuente sencilla a fuente dual el cual alimenta al sistema.....	36
Figura 12. Esquemático del potencióstato	38
Figura 13. Tensión en V_{celda} y V_{in}	39
Figura 14. Valores seleccionados para la simulación 1.	39
Figura 15. Circuito Electrónico equivalente a la Celda Dummy.	40
Figura 16. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 100 [\Omega]$	42
Figura 17. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	43
Figura 18. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 1 [k\Omega]$	43
Figura 19. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	44
Figura 20. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 10 [k\Omega]$	44
Figura 21. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	45

Figura 22. <i>icorr</i> y <i>Visense</i> para $R_{celda} = 100 [k\Omega]$	45
Figura 23. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	46
Figura 24. <i>icorr</i> y <i>Visense</i> para $R_{celda} = 1 [M\Omega]$	46
Figura 25. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	47
Figura 26. <i>icorr</i> y <i>Visense</i> para $R_{celda} = 10 [M\Omega]$	47
Figura 27. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]	48
Figura 28. Etapa de alimentación. Compuesta por el conversor de fuente sencilla a dual y los reguladores.....	49
Figura 29. Alimentación dual del sistema.....	50
Figura 30. Tensión de referencia.	51
Figura 31. Diagrama propuesto equivalente a la serie de procesos que ejecuta el algoritmo en el modelo electrónico.	52
Figura 32. Interfaz gráfica del menú principal para el potencióstato.	53
Figura 33. Interfaz gráfica para la técnica electroquímica LPR.....	54
Figura 34. Interfaz gráfica para la técnica electroquímica EFM.	55
Figura 35. Comunicación Serial del microcontrolador.....	57
Figura 36. Representación de una celda electroquímica como una caja negra, con una excitación lineal a la entrada y su respectiva respuesta, correspondiente a la técnica de polarización anódica.	64
Figura 37. Diagrama de la conexión de un potencióstato con la celda dummy para los ensayos de corrosión.	65
Figura 38. Tangente generada en el microcontrolador: Técnica Electroquímica LPR. Voltaje Aplicado vs Tiempo. (V vs T)	66
Figura 39. Principio de la Técnica EFM	67
Figura 40. Huella de la PCB.....	70
Figura 41. Huella 3D de la PCB.....	70
Figura 42. Indicación electrodos.	83
Figura 43. Técnicas Electroquímicas Potenciostaticas	84
Figura 44. Interfaz LPR y EFM para la introducción de los datos.	85

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Rangos de operación del potencióstato dependiendo de la Resistencia de celda.	41
Tabla 2 Parámetros iniciales LPR	65
Tabla 3 Parámetros iniciales EFM	67
Tabla 4 Principales especificaciones de la tarjeta TIVA™ C SERIES TM4C123G LAUNCHPAD (TARJETA DE EVALUACIÓN)	77
Tabla 5 Principales especificaciones del convertidor D/A MCP4725	78
Tabla 6 Características y especificaciones técnicas del diseño.	80
Tabla 7 Precios de los componentes electrónicos que componen al potencióstato.....	81

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Descripción de la instrumentación electrónica que compone el sistema.	77
Anexo B. Repositorio de los códigos desarrollados en el software en GitLab.com.....	79
Anexo C. Características y especificaciones técnicas del diseño propuesto.	80
Anexo D. Tabla de presupuesto para la implementación del modelo electrónico funcional.....	81
Anexo E. Documento PDF con el diseño PCB.....	82
Anexo F. Manual de instrucciones para el uso del prototipo.....	83

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO DE UN MODELO ELECTRÓNICO PARA LA MEDICIÓN DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS POTENCIOSTÁTICAS*

AUTORES: CLARA TATIANA CAÑÓN PERDOMO
LAURA ESPERANZA FUENTES SANCHEZ**

PALABRAS CLAVE: CORROSIÓN, TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS, POTENCIOSTATO.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión es el proceso de degradación de un metal por la interacción con el medio en el cual se encuentra expuesto. Su efecto en la industria colombiana llega a costar alrededor del 4% del producto interno bruto (PIB)¹. Es por esto, que este sector necesita reducir el presupuesto de corrosión mediante su detección temprana.

Una forma de obtener datos oportunos y precisos sobre la corrosión es mediante el uso de técnicas electroquímicas. Las técnicas electroquímicas se basan en la ley de electrolisis de Faraday que permiten hallar la densidad de corriente de intercambio que indica la intensidad del proceso corrosivo en un electrodo de prueba, y a partir de esta información es posible estimar la velocidad de corrosión de un metal.

Es por esto, que se desarrolla un potenciostato que permita evaluar la velocidad de corrosión. Se plantea un diseño basado en un microcontrolador que implemente las técnicas potenciostáticas; Resistencia a la Polarización Lineal (*LPR*, del Inglés *Linear Polarization Resistance*) y Electroquímica de Frecuencia Modulada (*EFM*, del Inglés *Electrochemical Frequency Modulation*); siendo la primera técnica (*LPR*) la más utilizada en la industria y se encuentra estandarizada por la ASTM(G59), es de fácil implementación e interpretación y a su vez se considera como una técnica no-destructiva permitiendo el monitoreo continuo; la segunda técnica (*EFM*) permite hallar la corriente de corrosión, analizando las componentes armónicas de la corriente de respuesta, aporta información para la detección de la corrosión localizada y también es considerada una técnica no-destructiva².

En este proyecto se diseña y se simula un modelo electrónico funcional portable para que pueda ser producido y utilizado en laboratorios, catalogándose como sistema embebido de bajo costo siendo viable como alternativa de instrumentación, autónomo, y fácil instalación, permitiendo así un constante monitoreo en un punto de interés.

* Proyecto de grado

** Facultad De Ingenierías Físico Mecánicas Escuela De Ingenierías Eléctrica, Electrónica Y Telecomunicaciones Director: Rodolfo Villamizar Mejía PhD. Tecnologías de la Información Co-Director Alfredo Gualdrón Gamarra MSc. Ingeniería Electrónica

¹ UNIVERSIA. "Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de los materiales". Colombia. 2013 Recuperado el 8 de Agosto de 2019, de <https://noticias.universia.net.co/actualidad/noticia/2013/08/29/1045848/mas-26-mil-millones-pesos-pierde-industria-colombiana-debido-corrosion-materiales.html>

² MORA M, A. W. Aplicación de la Técnica de Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM) para mediciones de Corrosión en Concretos. Revista Colombiana de Física, 41(2), 355-357. doi:10.22517/23447214.5119

ABSTRACT

TITLE: DESIGN OF AN ELECTRONIC DEVICE TO MEASUREMENT CORROSION VELOCITY BY POTENTIOSTATIC ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*

AUTHORS: CLARA TATIANA CAÑÓN PERDOMO
LAURA ESPERANZA FUENTES SANCHEZ **

KEYWORDS: CORROSION, ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES, POTENTIOSTATIC.

DESCRIPTION:

Corrosion is the process of degradation of a metal by interaction with the medium in which it is exposed. Its effect on the Colombian industry costs approximately 4% of gross domestic product (GDP)³. Therefore, this sector requires an early detection method so that it can reduce the corrosion budget. In order to obtain accurate data, it is necessary to use electrochemical potentiostatic techniques.

These techniques are based on Faraday's electrolysis - finding the density of the interchangeable current which indicates the intensity of the corrosive process on a testing electrode. This information can be used to estimate the corrosion rate of a metal.

Based on this reason, a potentiostat is developed to test the corrosive behavior. The design is based on a microcontroller that implements the potentiostatic techniques: the Linear Polarization Resistance (LPR) and the Electrochemical Frequency Modulation (EFM). The first one, the LPR, is the most commonly used and standardized by the ASTM (G59), and also the easiest to implement and interpret and is considered a non-destructive technique, allowing a continuous control. The second one, the EFM, finds the corrosive current by analyzing the harmonic components of the current response, giving out information to detect the local corrosion. EFM, is also considered as a non-destructive technique⁴.

The purpose of this project is to design and simulate a portable, functional and electronic model that could be introduced and used in laboratories, taking place as a low-cost embedded system. This system would take place as autonomous instrumentation, with an easy installation for constant monitoring as an interest point.

* Proyecto de grado

** Facultad De Ingenierías Físico Mecánicas Escuela De Ingenierías Eléctrica, Electrónica Y Telecomunicaciones Director: Rodolfo Villamizar Mejía PhD. Tecnologías de la Información Co-Director Alfredo Gualdrón Gamarra MSc. Ingeniería Electrónica

³ Universia. (2013). "Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de los materiales". Colombia. Recuperado el 8 de Agosto de 2019, de <https://noticias.universia.net.co/actualidad/noticia/2013/08/29/1045848/mas-26-mil-millones-pesos-pierde-industria-colombiana-debido-corrosion-materiales.html>

⁴ Mora M, A. W. Aplicación de la Técnica de Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM) para mediciones de Corrosión en Concretos. Revista Colombiana de Física, 41(2), 355-357. doi:10.22517/23447214.5119

INTRODUCCIÓN

La corrosión tiene un profundo impacto en las infraestructuras y equipos al nivel mundial, observándose principalmente en el deterioro de equipos generando posibles tragedias ambientales y hasta pérdidas económicas⁵. Es por esto, que se debe desarrollar modelos electrónicos que optimizan los métodos que miden la velocidad de corrosión.

Como una herramienta para su análisis, están las técnicas electroquímicas, ya que estas permiten en un lapso corto de tiempo realizar una estimación de la velocidad de corrosión de un sistema al modificar las características de las señales de tensión con corriente eléctrica^{6,7,8}. Las principales técnicas son la resistencia de polarización (LPR) la cual ha tenido una gran aceptación en la industria por su fácil implementación, las curvas de polarización potencio-dinámica las cuales han sido de mayor investigación; y la técnica de la Electroquímica de Frecuencia Modulada (EFM), la cual consiste en excitar el sistema, bajo corrosión con una señal de tensión biarmónica, y se analiza la respuesta de la corriente eléctrica en el dominio de la frecuencia⁹.

Es por esto que este trabajo de pregrado propone un sistema portable y autónomo de bajo costo. El usuario tendrá la libertad de modificar los parámetros de las señales a través de la interfaz gráfica que tiene el sistema. Las señales de excitación

⁵ NEIL THOMPSON, M. Y. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. *Corrosion Reviews*, 25(3-4), 2007 5169-80.

⁶ BOSCH RIK-WOUTER, B. W. Introduction to different electrochemical corrosion monitoring techniques. *Corrosion monitoring in nuclear systems: research and applications*(2), 5-31.

⁷ ROBERT KELLY, J. S. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker Inc. 2003

⁸ BABOIAN R, H. H. Chapter 7 - *Electrochemical Tests* (Second ed.). West Conshohocken: ASTM International. 2005

⁹ ROBERT KELLY, J. S. Op. Cit.

para las dos técnicas principales (LPR y EFM) serán generadas por el microcontrolador 2TM4C123GH6PM de Texas Instruments que busca acoplarse al diseño del potencióstato propuesto por las autoras, para la simulación de la etapa de medición de la corriente de respuesta de la celda electroquímica.

Finalmente se realiza un análisis de las mediciones obtenidas de las celdas dummy a partir de la simulación del esquemático, permitiendo hallar la densidad de corriente de intercambio que indica la intensidad del proceso corrosivo en un electrodo de prueba, y a partir de esta información es posible estimar la velocidad de corrosión de un metal.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo General. Diseñar y simular un modelo electrónico funcional que permita realizar técnicas electroquímicas potencioestáticas para su uso en la investigación de métodos de medición de velocidad de corrosión generalizada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Diseñar un modelo electrónico funcional basado en microcontrolador, que incluya una etapa de generación de señal y otra para la medición de la corriente de respuesta de una celda electroquímica.
- Simular los circuitos de generación de señal y la etapa de medición de la corriente de respuesta de una celda dummy.
- Analizar la simulación para cada etapa que compone el circuito, con base a las técnicas electroquímicas potencioestáticas.
- Desarrollar la interfaz que manipula la generación de las señales y permite la visualización de las técnicas electroquímicas en una computadora.
- Diseñar en software la PCB implementable del potencioestato.

1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión es la degradación de un material (usualmente un metal) o el deterioro de sus propiedades físicas o químicas, como resultado de la reacción

electroquímica entre éste y el medio el que se encuentra expuesto¹⁰. Este proceso puede causar daños en equipos y procesos industriales¹¹.

La corrosión electroquímica se puede clasificar por su forma en dos grandes grupos; la corrosión uniforme (o generalizada) y la corrosión localizada¹². Siendo la corrosión uniforme la que ataca en igual proporción toda la superficie expuesta al medio corrosivo teniendo un efecto homogéneo. Éste tipo de corrosión tiende a ser muy predecible y sin mayor riesgo. Mientras que la corrosión localizada es de difícil detección, ya que ocurre en áreas aisladas de la superficie expuesta y se propaga hacia el interior del material¹³.

1.2.1 Celda electroquímica y celda de corrosión. Una celda electroquímica está conformada por dos o más conductores eléctricos (conocidos como electrodos) en contacto con un conductor iónico (conocido como electrolito). El electrodo donde ocurren las reacciones de reducción se le llama cátodo, y de manera similar, se le llama ánodo al electrodo donde ocurren las reacciones de oxidación¹⁴.

Una celda de corrosión, es una celda electroquímica que cumple las siguientes condiciones: que exista un ánodo, un cátodo y que estos estén conectados por un camino eléctrico y un camino iónico¹⁵.

¹⁰ SALAZAR, J. Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (nota técnica). Tecnología en Marcha, 28(3), Julio de 2015 127-136.

¹¹ UNIVERSIA. "Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de los materiales". Colombia. 2013 Recuperado el 8 de Agosto de 2019, de <https://noticias.universia.net.co/actualidad/noticia/2013/08/29/1045848/mas-26-mil-millones-pesos-pierde-industria-colombiana-debido-corrosion-materiales.html>

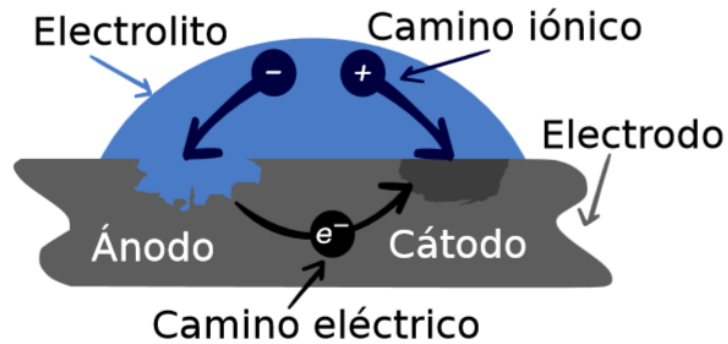
¹² JOSE GALVELE, G. D. Degradación de materiales I - Corrosión (Primera ed.). Buenos Aires, Argentina: Jorge Baudino Ediciones. 2007

¹³ GUALDRON, A. Estimación de la velocidad de corrosión generalizada y detección de la corrosión localizada basado en el análisis de distorsión armónica. Universidad Industrial de Santander, 2019 18.

¹⁴ DOMÉNECH-CARBÓ, A. *Electrochemical dictionary by allen j. bard, györgy inzelt, fritz scholz (edz). Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, Marzo de 2013 909-910.

¹⁵ R., D. J. (2000). Corrosion, understanding the basics. (A. International, Ed.) Ohio: Materials Park.

Figura 1. Diagrama de una celda de corrosión electroquímica



Fuente: Estimación de la velocidad de corrosión generalizada y detección de la corrosión localizada basado en el análisis de distorsión armónica. Figura 1: Diagrama de una celda de corrosión electroquímica. Colombia: MsC Alfredo Gualdrón, Universidad Industrial de Santander, 2019. p. 18 [Consultado: 19 de agosto de 2019].

1.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La velocidad de corrosión es conocida como un indicador cuantitativo de la pérdida de material por unidad de tiempo, expresado en términos de pérdida de masa (en gramos por metro cuadrado día) o velocidad de penetración (en milímetros por año)¹⁶. La velocidad de corrosión uniforme puede calcularse con la ecuación (1):

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (1)$$

Donde, CR es la velocidad de corrosión (del inglés *corrosion rate*), expresada en milímetros por año, K_1 es una constante de conversión de unidades ($3,27 \times 10^{-3}, mm \cdot \frac{g}{\mu A} \cdot cm \cdot año$), i_{corr} es la densidad de corriente de intercambio, obtenida a partir de las técnicas electroquímicas, ρ es la densidad del material en

¹⁶ BABOIAN R, H. H. Chapter 7 - Electrochemical Tests (Second ed.). West Conshohocken: ASTM International. 2005

g/cm^3 y EW es el peso equivalente del material, considerado como constante adimensional para efectos del cálculo¹⁷.

Las técnicas electroquímicas son las medidas que relacionan la velocidad de reacción química y la corriente eléctrica bajo condiciones de tensión y corriente controladas, permitiendo la extracción de información de los procesos que suceden en la celda electroquímica¹⁸.

Las dos técnicas a utilizar para validar la simulación del prototipo son: La Resistencia de Polarización Lineal (LPR por sus siglas en inglés) y la Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM por sus siglas en inglés).

1.3.1 Coeficientes de Tafel. La ecuación de Butler-Volmer permite modelar la velocidad de un proceso electroquímico, donde el único paso controlante es el potencial de activación del electrodo¹⁹.

Sí la concentración de los reactivos y de los productos en el electrolito es uniforme, la ecuación de Butler-Volmer es:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta_a}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta_c}{b_c}\right) \right] \quad (2)$$

Donde i es la densidad de corriente de respuesta del sistema, η_a y η_c son el sobrepotencial del ánodo y cátodo respectivamente aplicado a la celda; i_{corr} es la corriente de corrosión. Y b_a y b_c , son los coeficientes de Tafel:

¹⁷19A, M. V. Annual Book of ASTM standard section 3 (Vols. II -G4-01). West Conshohocken: ASTM International. 2014

¹⁸ ROBERT KELLY, J. S. Op. Cit.

¹⁹ GENESCÁ, J. (Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión.

$$b_a = \frac{RT}{\alpha\eta F} \qquad b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)\eta F} \qquad (3)$$

Los coeficientes de Tafel b_a y b_c , dependen del mecanismo de las reacciones que tiene lugar en los electrodos, y pueden interpretarse como constantes de que representan la dinámica del modelo. Estos coeficientes son necesarios para el cálculo de la corriente de corrosión en la técnica LPR (del inglés *Linear Polarization Resistance*).

1.3.2 Resistencia de Polarización Lineal (LPR). LPR (del inglés *Linear Polarization Resistance*) o Resistencia de Polarización Lineal, es un método para el monitoreo de la corrosión que permite la medición de la velocidad de corrosión de forma continua. Consiste en aplicar un sobrepotencial lineal cercano al potencial de estado estable de la celda, donde el comportamiento se asume lineal para esta región y la pendiente potencial-densidad de corriente se entiende como la resistencia de la celda (R_p).

Esta técnica aplica la ecuación de Butler-Volmer para la variación de la corriente con el potencial en el estado estacionario:

$$i(\eta) = i_{corr} \left(\exp^{\frac{\eta}{b_a}} - \exp^{\frac{\eta}{b_c}} \right) \qquad (4)$$

Donde η (sobrepotencial) es igual a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión, es decir, $\eta = E - E_{corr}$, b_a y b_c son las pendientes de Tafel e i_{corr} la corriente de corrosión.

A partir de esta ecuación se define la Resistencia de Polarización R_p como la tangente de la curva E vs i en E_{corr} :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad (5)$$

Se deriva la ecuación para obtener una relación entre la constante de proporcionalidad y la Resistencia de Polarización como se observa a continuación:

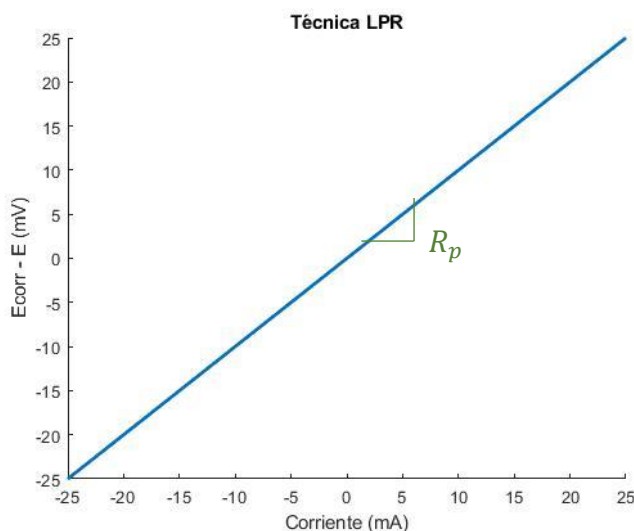
$$\begin{aligned} \frac{di}{d\eta} &= \frac{1}{R_p} = i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \\ i_{corr} &= \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \end{aligned} \quad (6)$$

La ecuación (6) muestra que la corriente de corrosión es inversamente proporcional a la Resistencia de Polarización. La constante de proporcionalidad B depende del mecanismo de las reacciones anódicas y catódicas al potencial de corrosión; es decir, corresponde a una constante de resistencia a la polarización empírica que se relaciona con las pendientes de Tafel b_a y b_c .

Finalmente, si se conoce las pendientes de Tafel, la corriente de corrosión puede calcularse a partir de las ecuaciones (5) y (6).

Figura 2. Aproximación de la Tangente a la curva de polarización.

Figura 1.



De la figura (2) se puede observar la recta de Tafel aplicado a una curva de polarización estacionaria teórica, según la ecuación (4).

1.3.3 Electroquímica de frecuencia modulada (EFM). La técnica electroquímica conocida como Electroquímica de Frecuencia Modulada o EFM, se basa en la aplicación de la suma de dos señales de voltaje sinusoidales de igual amplitud y diferente frecuencia que al aplicarlas a una celda electroquímica se realiza un análisis de las componentes armónicas y de productos de intermodulación en la corriente eléctrica de respuesta²⁰.

El sistema es excitado con dos frecuencias, y su respuesta no-lineal se observa en el dominio de la frecuencia, teniendo componentes armónicas a frecuencias múltiplos de las fundamentales y productos de intermodulación²¹. Los datos se obtienen en el dominio de la frecuencia para la medida de las frecuencias fundamentales aplicadas.

²⁰ BOSCH RIK-WOUTER, B. W. Introduction to different electrochemical corrosion monitoring techniques. Corrosion monitoring in nuclear systems: research and applications(2), 5-31.

²¹ BOSCH, R.-W., & W.F., B. (). Instantaneous corrosion rate measurement with small-amplitude potential intermodulation techniques. Corrosion, 52(3), 1996 201-12.

La corrosión al ser un proceso naturalmente no-lineal, su fundamentación matemática se basa en la ecuación de Butler-Volmer (4), dada por

$$i(\eta_s) = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta_s}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta_s}{\beta_c}\right) \right] \quad (7)$$

Donde η_s , es el sobre-potencial en la superficie del electrodo, β_a y β_c , son los coeficientes de Tafel anódico y catódico. Donde i (la corriente) es la variable dependiente y como independiente el sobrepotencial (η_s), correspondiente al potencial extra que se agrega a partir del potencial de reposo. E i_{corr} es la corriente de corrosión²².

La señal del sobrepotencial se describe en la siguiente ecuación:

$$\eta_s = U(\sin(\omega_1 t) + \sin(\omega_2 t)) \quad (8)$$

Donde U es la amplitud de la señal de tensión biarmónica, ω_n la frecuencia angular de cada sinusoidal y t el tiempo establecido.

El sobrepotencial aplicado a la celda, es igual a la señal de tensión biarmónica de amplitud U con respecto a dos frecuencias de perturbación, ω_1 y ω_2 .

Al sustituir el sobrepotencial dado en la ecuación (8) en la ecuación (7), se obtiene:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{U_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a}\right) \exp\left(\frac{U_0 \sin \omega_2 t}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{U_0 \sin \omega_1 t}{\beta_c}\right) \exp\left(-\frac{U_0 \sin \omega_2 t}{\beta_c}\right) \right] \quad (9)$$

²² GUALDRON, A. Estimación de la velocidad de corrosión generalizada y detección de la corrosión localizada basado en el análisis de distorsión armónica. Universidad Industrial de Santander, 2019 18.

Para realizar la expansión al tercer orden, se utiliza la serie de Taylor, y a través de métodos matemáticos se puede obtener las componentes armónicas y los productos de intermodulación.

$$i_{\omega_1}=i_{\omega_2}=i_{corr} \left(\frac{U_0}{\beta_a} + \frac{U_0}{\beta_c} \right) \quad (10)$$

$$i_{2\omega_1}=i_{2\omega_2}=\frac{1}{4}i_{corr} \left(\left(\frac{U_0}{\beta_a} \right)^2 - \left(\frac{U_0}{\beta_c} \right)^2 \right) \quad (11)$$

$$i_{3\omega_1}=i_{3\omega_2}=\frac{1}{24}i_{corr} \left(\left(\frac{U_0}{\beta_a} \right)^3 + \left(\frac{U_0}{\beta_c} \right)^3 \right) \quad (12)$$

Por tanto, al solucionar estas ecuaciones, para los respectivos parámetros i_{corr} , β_a y β_c , y asumiendo que $\omega_2 > \omega_1$ y $\beta_a < \beta_c$;

$$i_{corr} = \frac{i_{\omega_1, \omega_2}^2}{2 \sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (13)$$

$$\beta_a = \frac{U i_{\omega_1, \omega_2}}{i_{\omega_1 \pm \omega_2} + \sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (14)$$

$$\beta_c = \frac{U i_{\omega_1, \omega_2}}{i_{\omega_1 \pm \omega_2} + \sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (15)$$

La expresión general de tal función excitada con una sola componente armónica, permite obtener sólo las siguientes ecuaciones (dadas por Mézasos y Lengyel)²³:

²³ B., L. M. Application of harmonic analysis in the measuring technique of corrosion (Vol. 141). Seoul, Korea: J. Electrochem. Soc. 1994

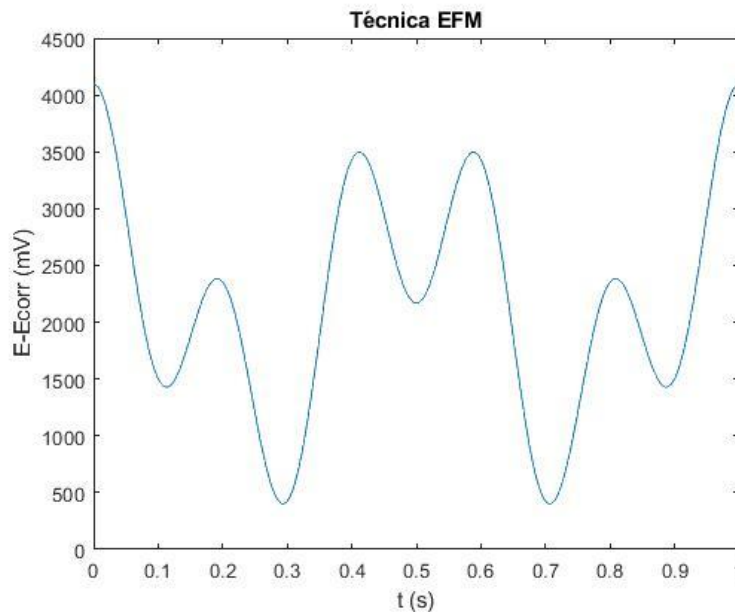
$$i_{corr} = \frac{i_{\omega}^2}{\sqrt{48}\sqrt{2i_{\omega}|i_{3\omega}|} - i_{2\omega}} \quad (16)$$

$$\beta_a = \frac{1}{2U} \left(\frac{i_{\omega}}{i_{corr}} + 4 \frac{i_{2\omega}}{i_{\omega}} \right) \quad (17)$$

$$\beta_c = \frac{1}{2U} \left(\frac{i_{\omega}}{i_{corr}} - 4 \frac{i_{2\omega}}{i_{\omega}} \right) \quad (18)$$

Con esto, al aplicar las señales de excitación, se mide la corriente de respuesta para calcular los parámetros cinéticos de la ecuación (7). Ya obtenido el valor de la corriente de corrosión, se despeja la magnitud de cada componente armónica y el producto de intermodulación. Se aplican las ecuaciones (13), (14), y (15) para las señales biarmónicas, y las ecuaciones (16), (17), y (18) para las señales con una sola componente armónica.

Figura 3. Aproximación de la señal de perturbación de dos ondas sinusoidales de diferentes frecuencias.



De la figura (3) se puede observar las componentes armónicas de la suma de dos señales sinusoidales de diferente frecuencia, según la ecuación (9).

1.4 POTENCIOSTATO

El potencióstato se puede definir como un circuito de energía controlada, que ajusta la caída del potencial a través de un dipolo activo o pasivo al valor deseado. Mide la caída de potencial aplicada forzando las corrientes a través del dipolo, manteniéndose constante hasta que el valor aplicado y el valor deseado sean iguales.

Para los sistemas electroquímicos, el interés radica en la cinética de los electrodos individuales, lo que significa un control eléctrico de la interfaz electrodo/electrolito. Es decir, se necesita un dispositivo adicional para la medición del potencial electrolítico, conocido como el electrodo de referencia.

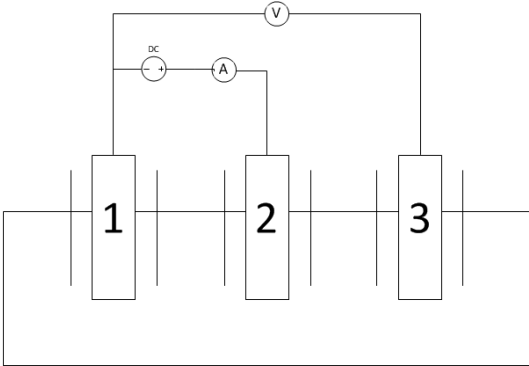
1.5 CELDAS DUMMY

Los sensores electroquímicos utilizan técnicas de medición de tres electrodos, el cual interactúan con el software a través del potencióstato. El sistema de tres electrodos se conforma por el electrodo de trabajo (WE, del inglés *Working Electrode*), el electrodo de referencia (RE, del inglés *Reference Electrode*) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE, del inglés *Counter Electrode*). En la figura (4) se puede observar el sistema de electrodos.

El electrodo de trabajo aplica el potencial deseado al electrolito de forma controlada y facilita la transferencia de carga hacia y desde el analito. El electrodo de referencia actúa como una referencia que mide y controla el potencial del electrodo de trabajo

y por este nunca hay flujo de corriente. El electrodo auxiliar entrega toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.

Figura 4. Sistema de tres electrodos; Electrodo de trabajo (WE) (1), Electrodo auxiliar (CE) (2), y el Electrodo de referencia (RE) (3).



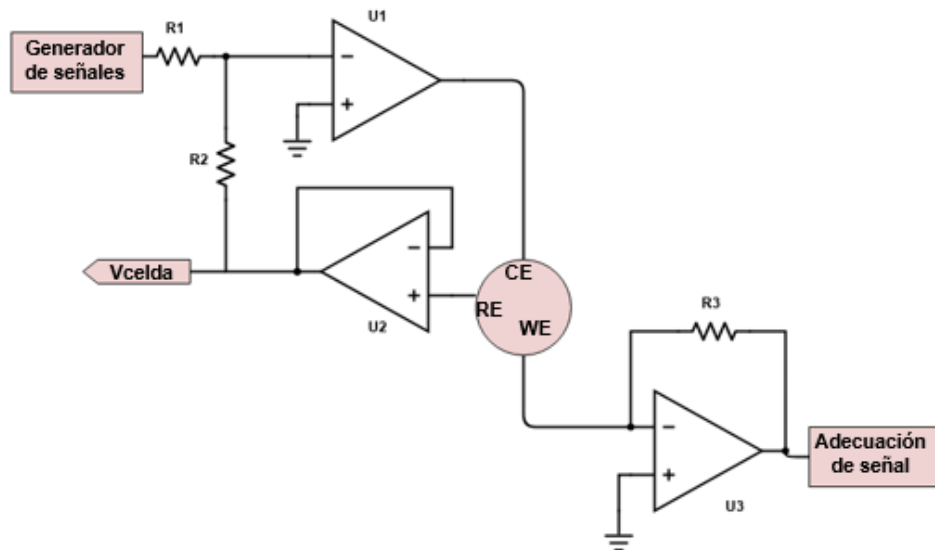
2. PROPUESTA MÓDELO ELECTRÓNICO

Teniendo en cuenta el marco teórico, se realiza el diseño y desarrollo de hardware de un potencióstato de código abierto para realizar mediciones electroquímicas el cual está diseñado para funcionar con la tarjeta de evaluación TIVA C LAUNCHPAD TMC123G. Un diseño completo debe tener los mecanismos necesarios para la obtención de los datos más precisos posible, se debe capturar la dinámica del proceso y su análisis teórico. Además, ser capaz de permitir el cálculo teórico de la impedancia.

2.1 ESQUEMÁTICO POTENCIOSTATO

El esquema se rige a partir de un análisis realizado a cada etapa que compone el circuito del potencióstato. En la figura (5) se observa el esquemático general conformado por el circuito de control de tensión y el circuito de sensado de corriente.

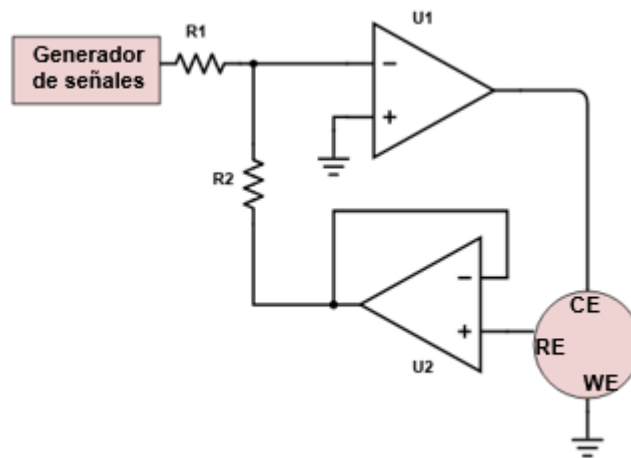
Figura 5. Diagrama circuito general de un potencióstato.



Su principio de funcionalidad se basa en mantener constante la tensión entre dos electrodos, el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE), ante las posibles variaciones de corriente y/o de la impedancia dada por la celda dummy.

2.1.1 Circuito de tensión. En la figura (6) se puede observar el diagrama esquemático más simple de un potenciostato, siendo el lazo de realimentación negativa, la clave del sistema de control conformado por amplificadores operacionales.

Figura 6. Circuito de control de tensión.



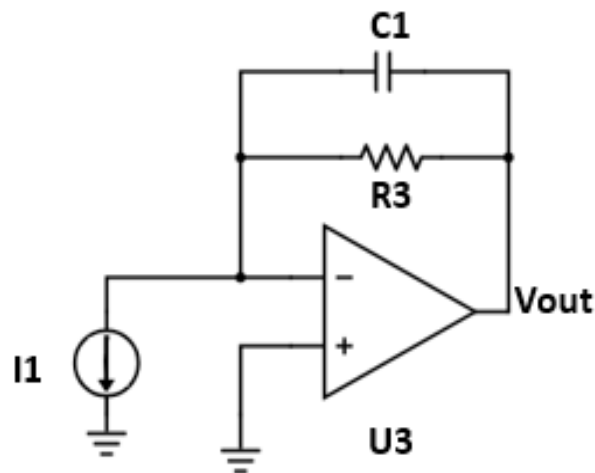
La función del opam U2 es informar sobre la diferencia de tensión entre el electrodo de referencia RE y el electrodo de trabajo WE. En este circuito el electrodo de trabajo está conectado a tierra. Esta configuración se llama seguidor de tensión o buffer, que genera a la salida la misma tensión que llegue a su entrada, independientemente de la carga que se le acopla, realimentando el voltaje presente en RE y evitando que se realimente corriente que afecte la medición.

La corriente realimentada del opam U2 es restada con la corriente de control generada, con el fin de que sean lo más parecidas posibles, para esto R1 y R2 tienen que ser idénticas. La comparación es usada para ajustar el voltaje del

electrodo de control CE, quien inyecta una corriente entre los electrodos de referencia y trabajo, consiguiendo que las tensiones entre estos se igualen a la señal generada.

2.1.2 Circuito de sensado de corriente. El producto del potencial aplicado en el electrodo de trabajo (WE), permite la medición de la corriente empleando un amplificador de transimpedancia, ya que estos dispositivos toman la señal de corriente y la transforman en una señal de tensión.

Figura 7. Circuito de sensado de corriente. Amplificador de transimpedancia.



La relación voltaje-corriente se calcula a partir de su resistencia de retroalimentación, que genera una caída de tensión proporcional a la corriente que circula a través de ella. Esta configuración preserva la integridad del circuito, ya que no agrega ninguna resistencia adicional a la línea de medición, debido a que la tierra virtual generada en la entrada inversora del OPAM aísla la resistencia R_3 del circuito que se desea medir.

Para obtener el valor de la resistencia de retroalimentación (R_3), se utiliza la siguiente ecuación:

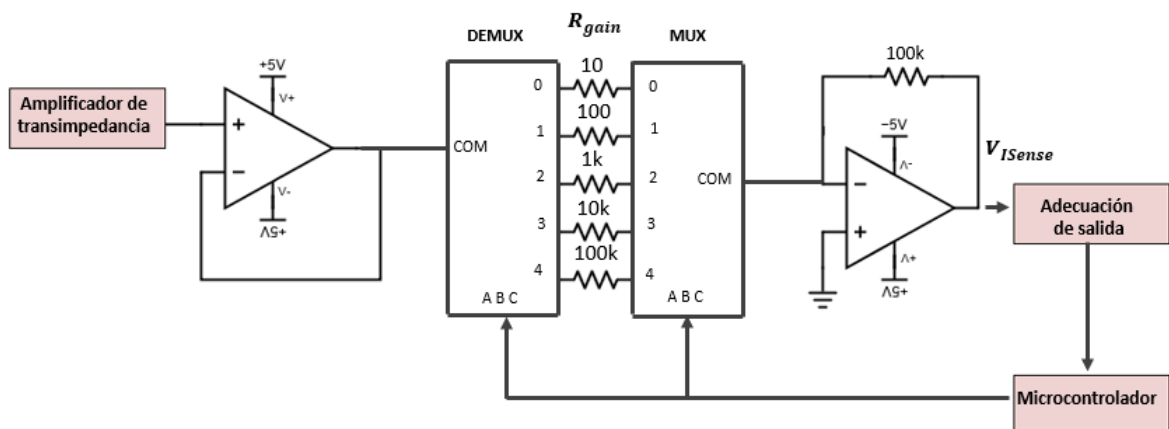
$$R_3 = \frac{V_{Omax} - V_{Omin}}{I_{max}} = \frac{5 - (-5)}{100m} = 100\Omega \quad (19)$$

Donde V_{Omax} y V_{Omin} son las tensiones de salida máximas que genera el opam U3, se asume que estos voltajes equivalen a los voltajes de polarización del OPAM; e I_{max} es la corriente máxima que puede suministrar.

De esta forma, se detecta la corriente en el analito a medida que hay variación de voltaje entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE).

Al asumir que el voltaje del amplificador de transimpedancia, pueda tener valores del orden de los voltios hasta el orden de micro-voltios, se diseña una etapa de amplificación adaptativa, que decida la ganancia del amplificador para ajustar la salida al orden de los voltios. Para obtener una mayor resolución.

Figura 8. Etapa amplificadora adaptativa

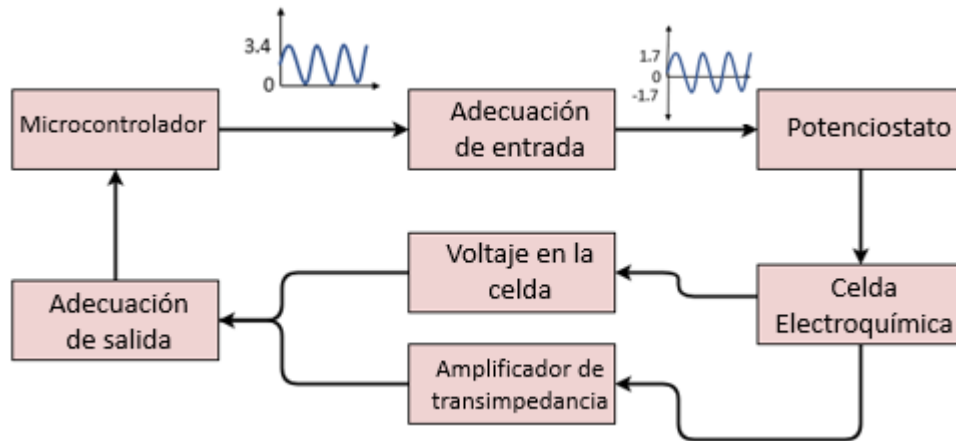


En la figura (8), se observa el esquema del circuito de amplificación adaptativa diseñado. Este sistema consiste en un buffer que recibe el voltaje del amplificador de transimpedancia seguida de un amplificador con resistencia de amplificación seleccionable R_{gain} . Para conseguir la selección de resistencia adaptativa, la salida

del buffer se conecta a un demultiplexor con varias resistencias de diferentes valores conectadas a sus puertos, unidas respectivamente al mismo puerto de un multiplexor, para elegir únicamente un valor de resistencia que llegará al amplificador. Este valor es seleccionado por el microcontrolador buscando que el ADC (capítulo 4.3.2) lea voltajes del orden de los voltios.

2.1.3 Adecuación de señal. El siguiente diagrama expone de forma general las diferentes operaciones realizadas, para ajustar la señal tipo *single* generada por el microcontrolador a una forma dual requerida para llevar a cabo las pruebas.

Figura 9. Diagrama general del sistema

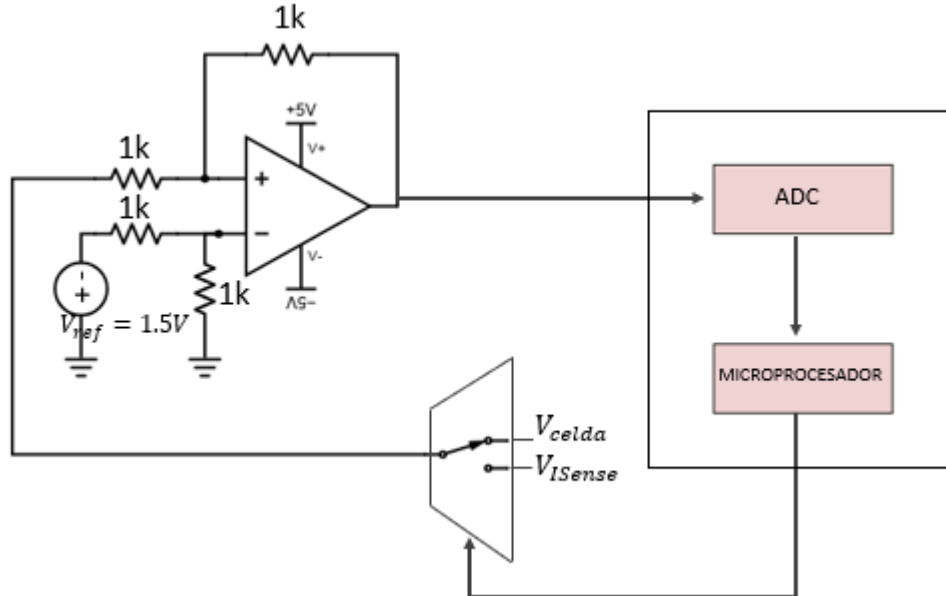


El microcontrolador implementado es la Tiva C series EK-TM4C123GXL de Texas Instruments, este dispositivo al no tener un DAC (capítulo 4.3.1) entre sus periféricos, se decide agregar al sistema un DAC externo (MCP4725) que se comunica con el microcontrolador mediante el protocolo I2C, generando una señal de 0 a 3.3 V con una resolución de 12 bits. Las señales calculadas por el microcontrolador se generan sobre un nivel de offset para que estén dentro del rango de salida del DAC.

La etapa de adecuación de entrada consiste en un circuito restador encargado de eliminar el nivel offset que se ha programado, resultando una señal dual con la que se puedan realizar las pruebas electroquímicas en el potencióstato.

La etapa de adecuación de salida es también, un circuito restador, que se encarga de subir la señal medida al nivel offset necesario, para que el ADC del microcontrolador pueda leer la información. El microcontrolador medirá dos señales de la celda electroquímica, sin embargo, se decide usar una sola etapa de adecuación de salida, para evitar extender el circuito incluyendo más restadores, que aumentan el consumo de potencia. Se acoplan las dos señales de salida a un único circuito restador por medio de un multiplexor que será cuidadosamente sincronizado por el microcontrolador. En la figura (10) se ilustra este acoplamiento.

Figura 10. Diagrama etapa de adecuación de la señal de salida del potencióstato.



2.1.4 Selección de integrados. Para la selección de los integrados se realizó un estudio de las hojas de datos de diferentes elementos, comparando cuatro características fundamentales, que sean elementos de suministro dual, que se puedan alimentar con 5[V], que su nivel de Voffset sea el menor posible y su empaquetado sea conveniente. Como resultado del estudio se decide trabajar con los MAX44251 y OPA189.

A continuación, se presenta brevemente la descripción de cada uno de los parámetros de selección:

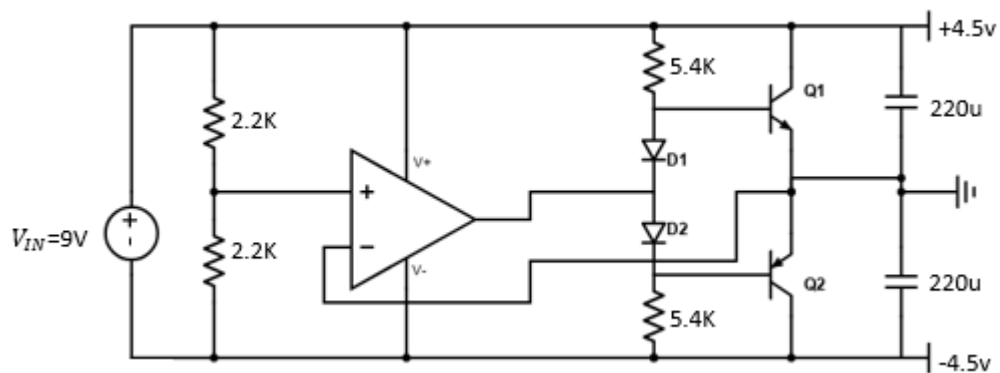
- Suministro Dual: Teniendo en cuenta que se realizarán pruebas con señales en variantes en el tiempo, que podrán tener valores positivos y negativos, para contemplar todo el ciclo de estas señales es indispensable utilizar integrados de suministro dual que oscilen desde el voltaje positivo al voltaje negativo, cubriendo el ciclo completo.
- Potencia: El circuito de alimentación dual diseñado, provee una polarización de 5V. Por lo tanto, se debe garantizar que todos los elementos que integran el circuito operen a este nivel de voltaje.
- Voffset: La medición del amplificador de transimpedancia, pierde exactitud cuando la corriente que fluye por el electrodo de trabajo, es suficientemente pequeña para que el voltaje generado sea del mismo orden del voltaje de offset (Voffset) a la salida del OPAM. Por esta razón, se elige un integrado cuyas especificaciones de Voffset fueran las más bajas que se pudieran encontrar en el comercio. Inicialmente, se decidió usar el MAX44251 que tiene un Voffset de tan solo 6uV. Sin embargo, se espera que para ciertos escenarios, las corrientes que fluyen por la celda bajen hasta el orden de 100nA, que para medirlas en el amplificador de transimpedancia debe generar un voltaje a la salida de 10uV para un valor de R_3 igual a 100 Ohm. Por lo tanto, se selecciona el OPA189 que tiene un Voffset de 0.4uV para todo el circuito de medición de corriente, y el

MAX44251 para el resto del sistema, debido a que solo pierde precisión en la medición de corriente y su precio es aproximadamente un tercio del precio del OPA189.

- **Empaquetado:** Para garantizar la implementación física del diseño del circuito, se realiza el desarrollo del diseño de una placa de circuito impreso PCB, ya que este permite la ejecución del prototipo que abarca una amplia normativa. En la implementación del montaje se deben soldar los integrados (SMD). Estos integrados, por su propia naturaleza son demasiados pequeños y necesitan de un equipo especializado para soldar, por tanto, para evitar inconvenientes al soldar, se recomienda el empaquetado sea SOT-23 y SOIC. Estos elementos tienen una medida de 3mm*1.60mm y con 5mm*4mm respectivamente.

2.1.5 Suministro de energía. El circuito completo se alimenta con una fuente externa de 9V. Sin embargo, los amplificadores del sistema necesitan alimentación dual, se requiere de un circuito que genere una fuente dual a partir de una sencilla.

Figura 11. Circuito conversor de fuente sencilla a fuente dual el cual alimenta al sistema.



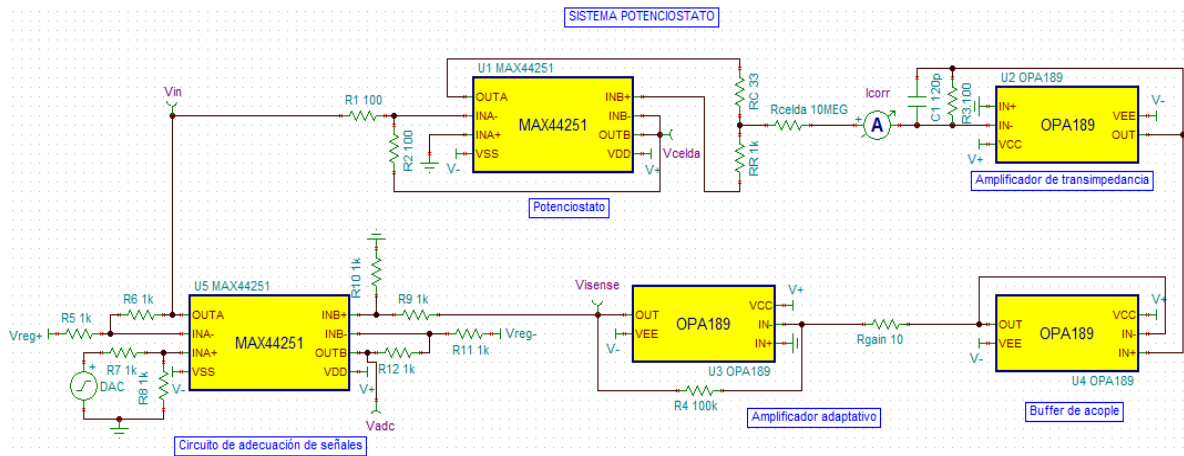
Como se observa en la figura (11), la fuente dual se genera a partir de la conexión de una fuente sencilla en conexión con un divisor de tensión para generar una caída

de tensión equivalente a la mitad de la fuente, seguida de una conexión buffer que mantiene la tensión en caso que la carga requiera más corriente. Generando una tierra virtual, resultando de esta forma un voltaje dual respecto a esta tierra virtual. Los diodos son una fuente de tensión de 0.6[V] garantizando que los transistores no operen, estando en triodo o corte, manteniendo la tensión colector emisor VCE de 4.5[V] respecto a la tierra virtual.

3. SIMULACIÓN ELECTRÓNICA DEL MODELO

El diseño desarrollado en este proyecto es validado a través de simulaciones, empleando la herramienta computacional Tina TI. Para las simulaciones se asume que la TIVA genera una señal triangular de amplitud 1V y frecuencia 50Hz.

Figura 12. Esquemático del potencióstato



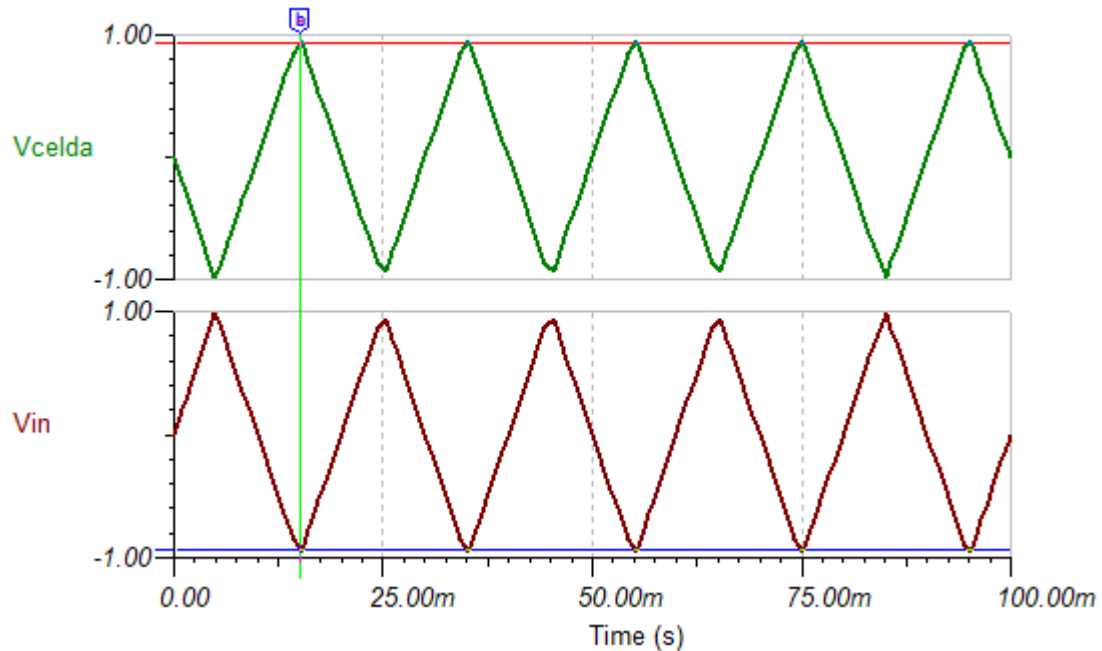
En la figura (12) se observa el esquema del sistema completo, las polarizaciones V_+ y V_- son de 5[V] y -5[V] respectivamente, y las tensiones V_{req+} y V_{req-} equivalen a 1.5[V] y 1.5[V] respectivamente.

Primero se verifica el funcionamiento básico del potencióstato. Este circuito debe mantener la relación entre el voltaje del electrodo de trabajo (WE) con respecto al voltaje (V_{celda}) del electrodo de referencia (RE).

Se desea asegurar que la corriente que ingresa al comparador del potencióstato, sea igual a la que genera el buffer del mismo. Como las resistencias R_1 y R_1 son del

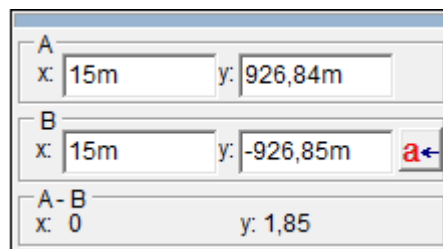
mismo valor, esta condición se valida al garantizar la relación entre V_{in} y V_{celda} sea igual a -1.

Figura 13. Tensión en V_{celda} y V_{in} .



En la figura (13) se observa los voltajes V_{celda} y V_{in} generados durante la simulación.

Figura 14. Valores seleccionados para la simulación 1.



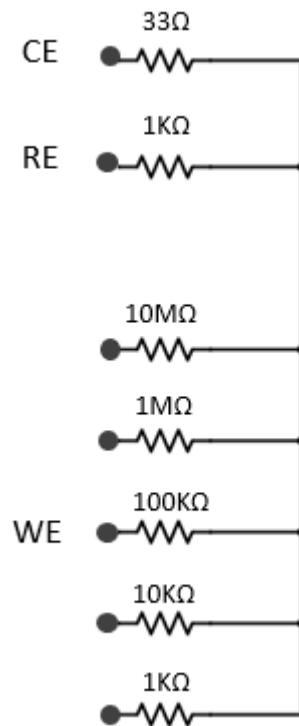
En la figura (14) se visualiza el valor de los cursores ubicados en un tiempo de 15[mS] para ambos voltajes. Al dividir los voltajes de los cursores el resultado es

aproximadamente -1. Por lo tanto, se comprueba que las corrientes que ingresan al nodo del comparador son iguales.

3.1 CELDA DUMMY

Para realizar la medición en el simulador de estos tres electrodos, se toma de referencia la celda dummy de la figura (15), utilizando los siguientes puntos de conexión:

Figura 15. Circuito Electrónico equivalente a la Celda Dummy.



Fuente: DummyCell_Files: Celda dummy comercial para calibración. Guía del usuario del sistema. Disponible en internet: www.nanoteq.com.ar/nanoteq/DummyCell_files/Teq4_Z%20Dummy%20Cell%20Descripcion.pdf

3.2 MEDICION DE TRES ELECTRODOS

Como se ve observa en la figura (15) se asumen variaciones para diferentes celdas, únicamente en la resistencia del electrodo de trabajo (WE). Cada variación en la resistencia de WE producirá una corriente en el electrodo diferente, donde la corriente dependerá en gran medida de la magnitud de dicha resistencia, presentando rangos de corrientes de decenas de miliamperios hasta llegar cientos de nanos amperios para los valores más grandes de resistencia. Teniendo en cuenta estas variaciones de corriente, se genera una tabla que relaciona los valores de resistencia de la celda, la corriente que pasa por la misma, el voltaje generado por el amplificador de transimpedancia para la medición, la resistencia seleccionada por el multiplexor para amplificar el voltaje medido y el voltaje que leerá el ADC del microcontrolador.

Tabla 1 Rangos de operación del potencioestado dependiendo de la Resistencia de celda.

R_{celda}	i_{corr}	V_t	R_{gain}	V_{isense}
10[MΩ]	100[nA]	10[μV]	10[Ω]	100[mV]
1[MΩ]	1[μA]	100[μV]	10[Ω]	1[V]
100[kΩ]	10[μA]	1[mV]	100[Ω]	1[V]
10[kΩ]	100[μA]	10[mV]	1[kΩ]	1[V]
1[kΩ]	1[mA]	100[mV]	10[kΩ]	1[V]
100[Ω]	10[mA]	1[V]	100[kΩ]	1[V]

3.3 MEDICIÓN DE CORRIENTE

A continuación observamos el resultado de la corriente i_{corr} sensada mediante el voltaje del amplificador de transimpedancia (figura (7)). Al comparar i_{corr} con el voltaje que resulta del sistema de amplificación adaptativa

V_{isense} (figura (10)) para las distintas configuraciones de las celdas. Se calcula el error porcentual relativo de las mediciones utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{corr} = \frac{i_{corr} - i_{sense}}{i_{corr}} * 100 \quad (20)$$

Donde i_{sense} es calculado a partir de:

$$i_{sense} = \frac{V_{isense}}{100k/R_{gain}} * R_3 \quad (21)$$

R_{gain} es la resistencia adaptativa que se observa en la Tabla 1, y R_3 la resistencia del amplificador de transimpedancia.

Resistencia en la celda de 100 [Ω]:

Figura 16. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 100 [\Omega]$.

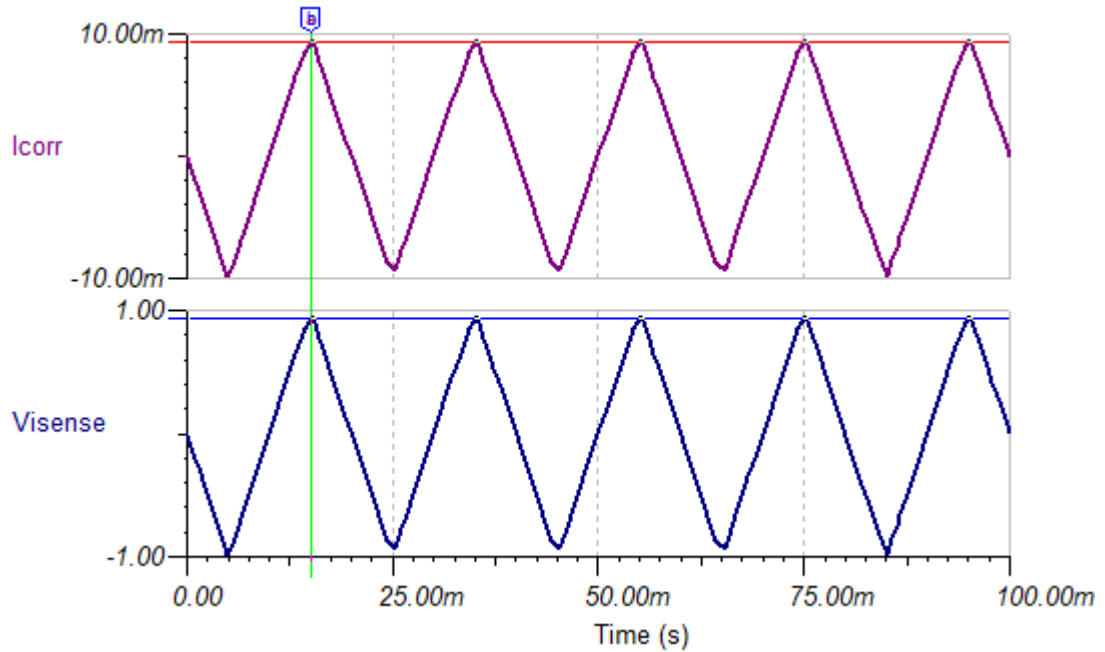
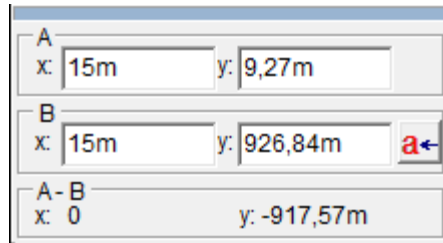


Figura 17. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]



La figura (16) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 100 [Ω]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (17) se puede calcular un error de medición relativo de 0.017%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

Resistencia en la celda de 1 [k Ω]:

Figura 18. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 1 [k\Omega]$.

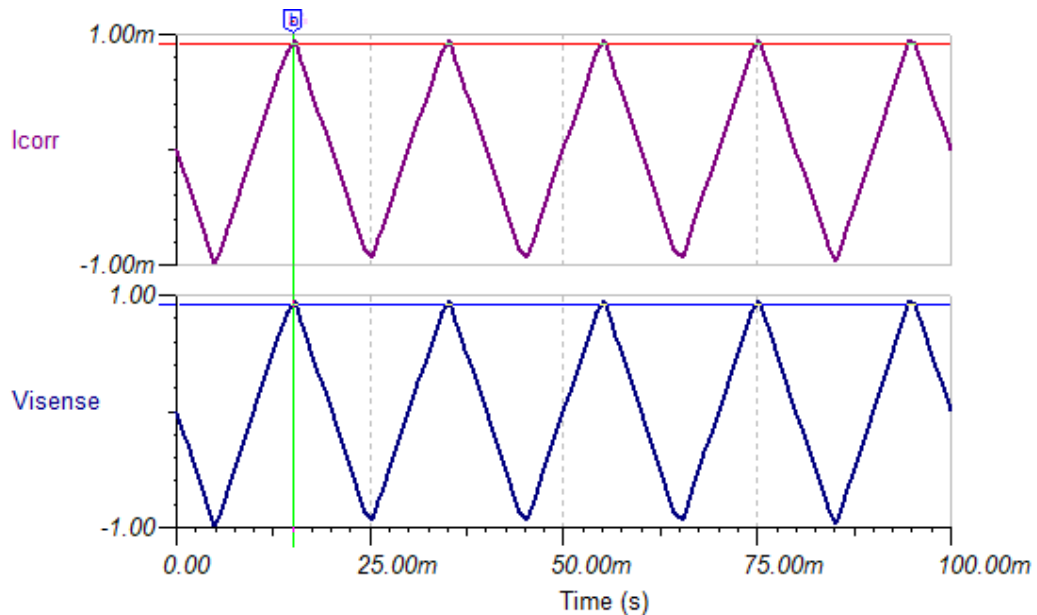
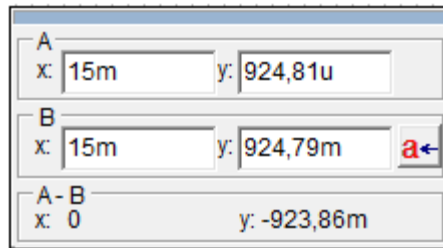


Figura 19. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]



La figura (18) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 1 [k Ω]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (19) se puede calcular un error de medición relativo de 0.002%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

Resistencia en la celda de 10 [k Ω]:

Figura 20. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 10$ [k Ω].

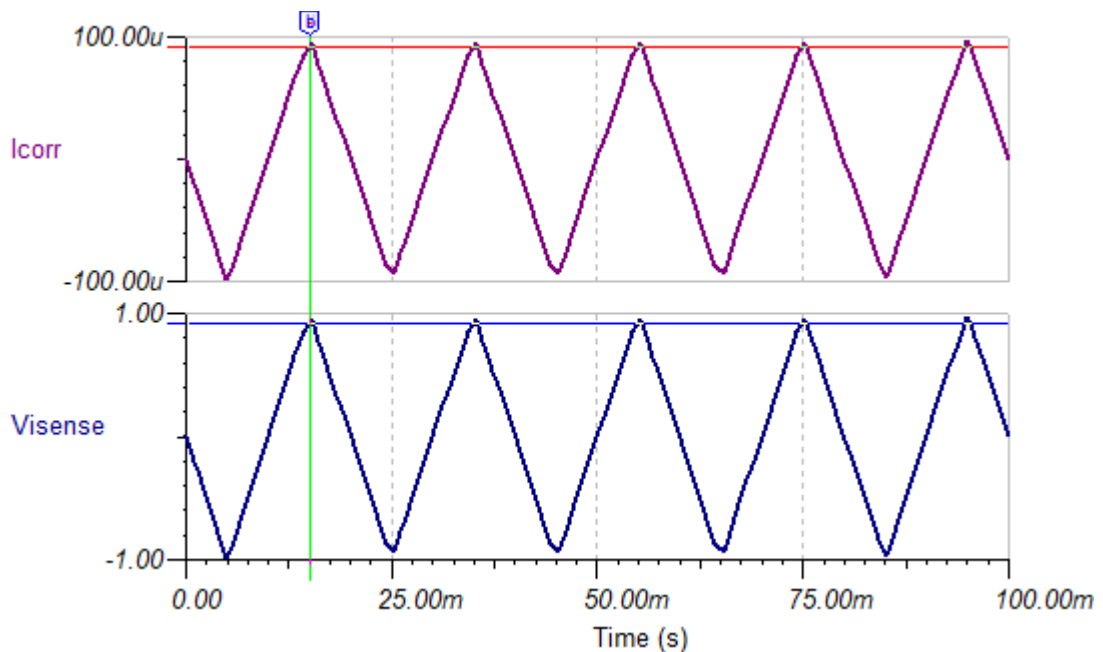
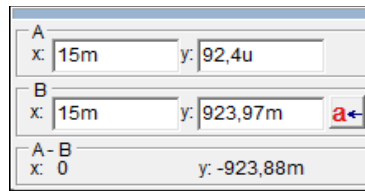


Figura 21. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]



La figura (20) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 10 [k Ω]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (21) se puede calcular un error de medición relativo de 0.003%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

Resistencia en la celda de 100 [k Ω]:

Figura 22. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 100 [k\Omega]$.

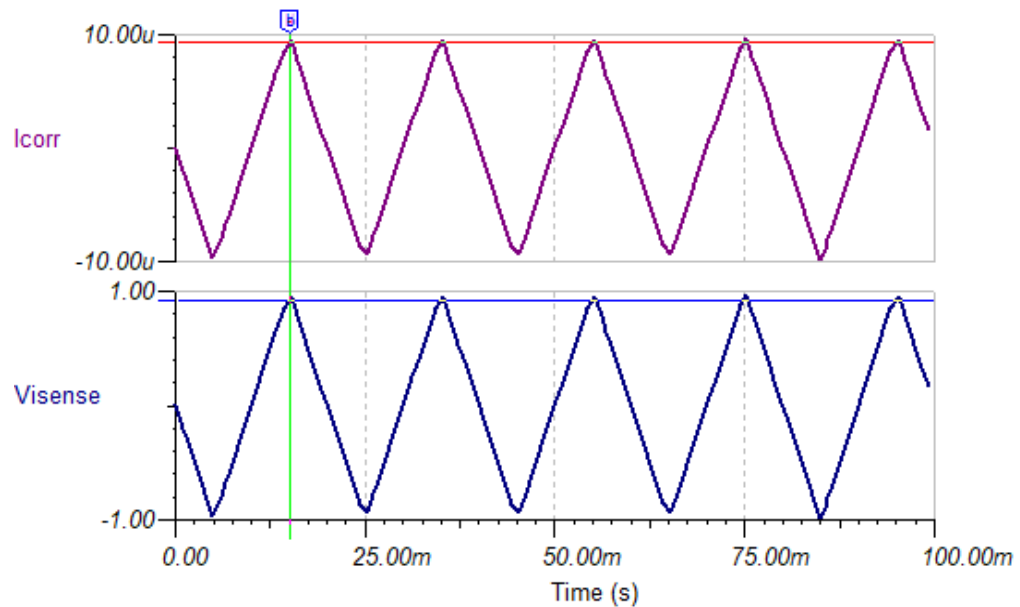
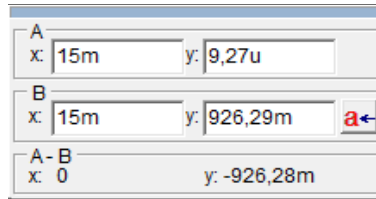


Figura 23. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]



La figura (22) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 100 [k Ω]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (23) se puede calcular un error de medición relativo de 0.076%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

Resistencia en la celda de 1 [M Ω]:

Figura 24. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 1$ [M Ω].

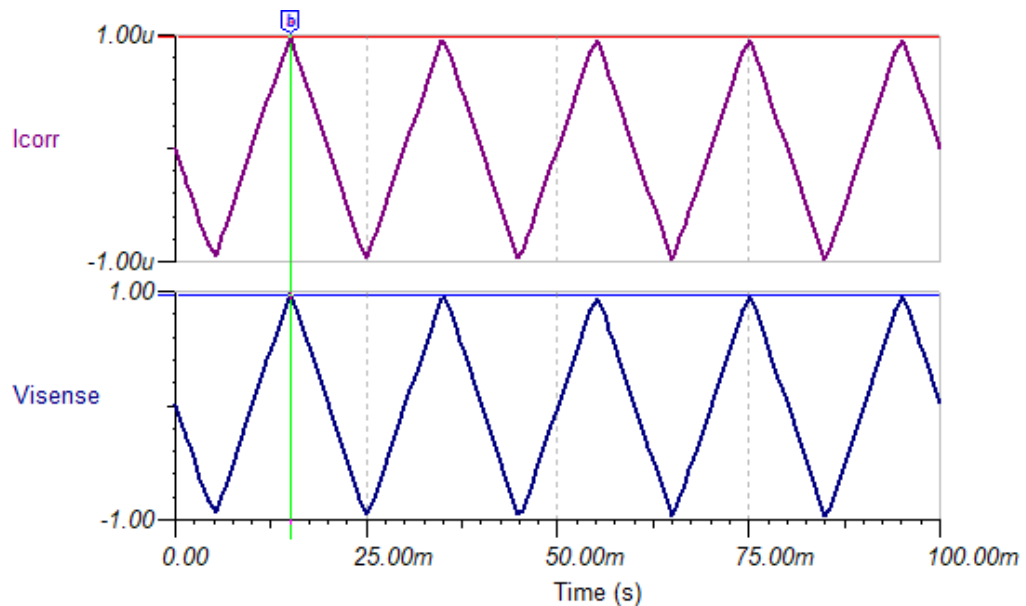
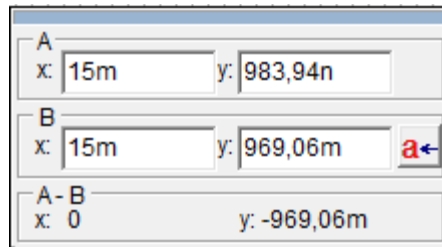


Figura 25. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]



La figura (24) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 1 [MΩ]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (25) se puede calcular un error de medición relativo de 1.502%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

Resistencia en la celda de 10 [MΩ]:

Figura 26. i_{corr} y V_{isense} para $R_{celda} = 10 [MΩ]$.

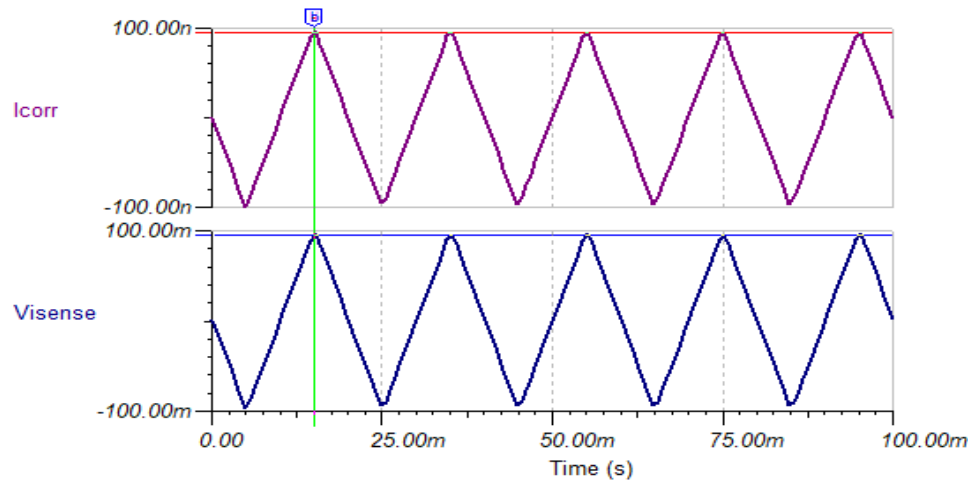
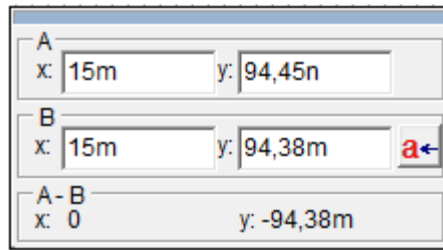


Figura 27. Valor de los cursores para un tiempo de 15 [mS]

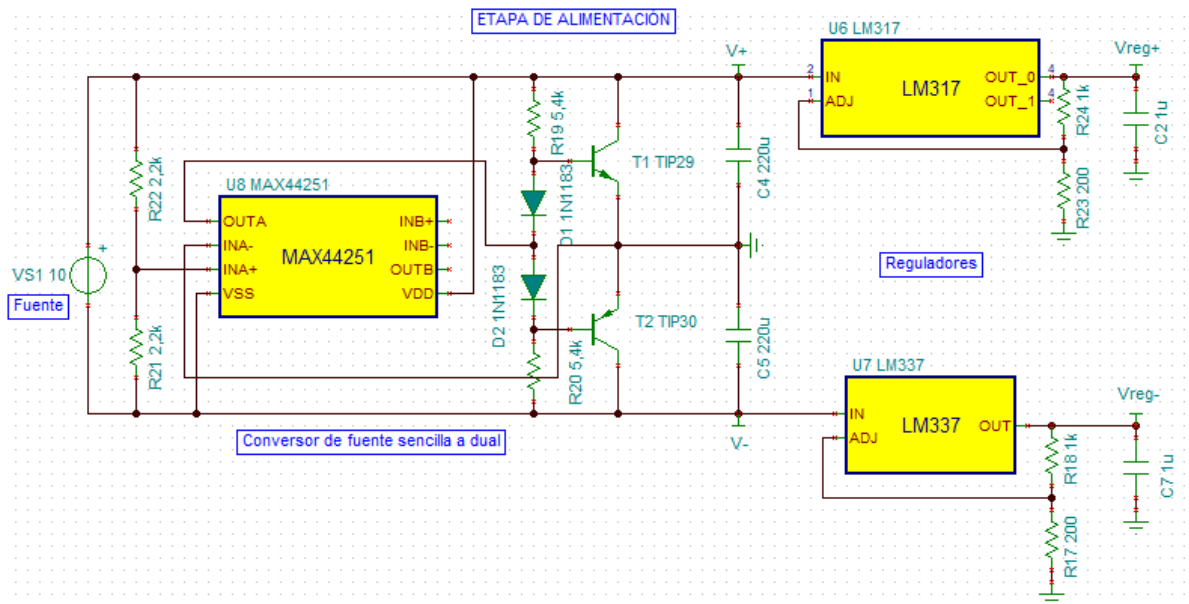


La figura (26) muestra la comparación de i_{corr} y el voltaje V_{isense} asumiendo una resistencia para (WE) de 10 [M Ω]. El voltaje V_{isense} medido está en el orden de los voltios como sugiere la tabla 1. En la figura (27) se puede calcular un error de medición relativo de 0.074%. Por lo tanto, se válida la medición en estas condiciones.

3.4 ETAPA DE ALIMENTACIÓN

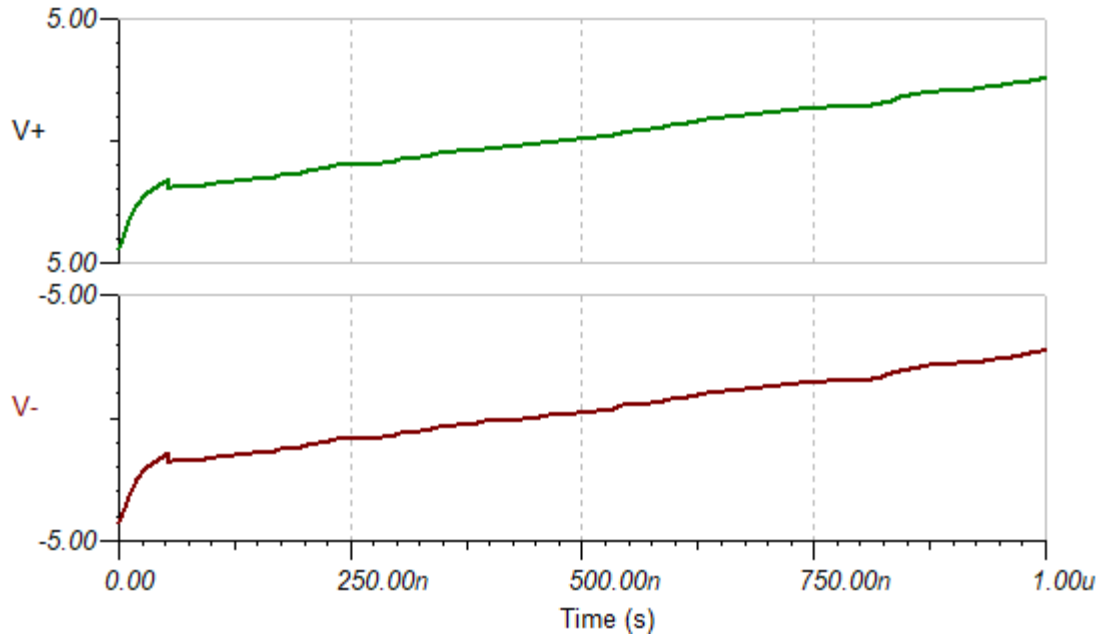
Teniendo en cuenta que el proyecto apunta a generar un diseño portable, que podría alimentarse a través de un sistema de baterías, un cargador etc. se considera el voltaje de entrada positivo, por tanto, se introduce al sistema un circuito capaz de tomar este voltaje positivo y generar una parte positiva y otra negativa (Ver figura 10), para la polarización correcta de todos los elementos del sistema.

Figura 28. Etapa de alimentación. Compuesta por el convertor de fuente sencilla a dual y los reguladores



A partir del circuito de la figura (10), se genera el sistema convertor de fuente sencilla a dual, usando un integrado MAX44251 como OPAM, diodos 1N1183 y transistores TIP29 y TIP30. Todos estos elementos soportan los valores de tensión y corriente máximos de operación calculados para el sistema.

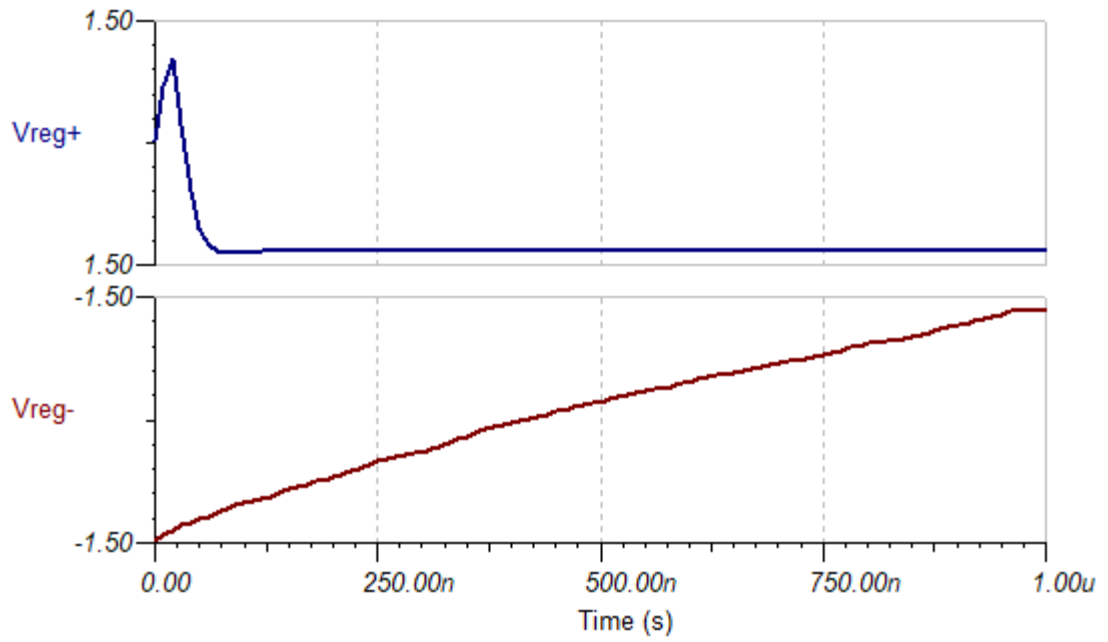
Figura 29. Alimentación dual del sistema



En la figura (29) se pueden observar las salidas duales V+ y V- generadas a partir de la fuente de alimentación de entrada. Asumiendo una fuente de alimentación de 10[V], se obtienen 2 salidas, una de 5[V] y otra de -5[V].

Teniendo en cuenta que los restadores de la etapa de ajuste de señales, requieren tensiones de referencia de 1.5[V] y -1.5[V], para quitar y agregar el offset programado en el microcontrolador, se agregan sistemas reguladores a la salida del convertidor de fuente sencilla a dual. El sistema de reguladores se hizo a partir de un regulador LM317 para la salida de 1.5[V] y un regulador Lm337 para la salida de -1.5[V].

Figura 30. Tensión de referencia.



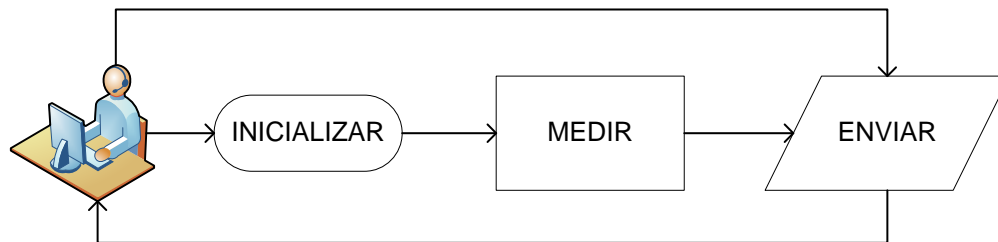
Finalmente, en la figura (30) se observa las salidas de voltaje de los respectivos reguladores.

4. CÓDIGOS IMPLEMENTADOS

4.1 INTERFAZ GRÁFICA

Para interacción y entendimiento con el usuario, se desarrolla una interfaz gráfica para la configuración de las señales analógicas y digitales del sistema. Su finalidad es observar los parámetros seleccionados, la señal de excitación y su análisis en los electrodos. Para esto se ha diseñado un programa en Python, que envía la información de configuración por un puerto serial a la tarjeta de evaluación TIVA C LAUNCHPAD TMC123G. En la siguiente figura se puede observar el diagrama de procesos general para ejecución del software.

Figura 31. Diagrama propuesto equivalente a la serie de procesos que ejecuta el algoritmo en el modelo electrónico.



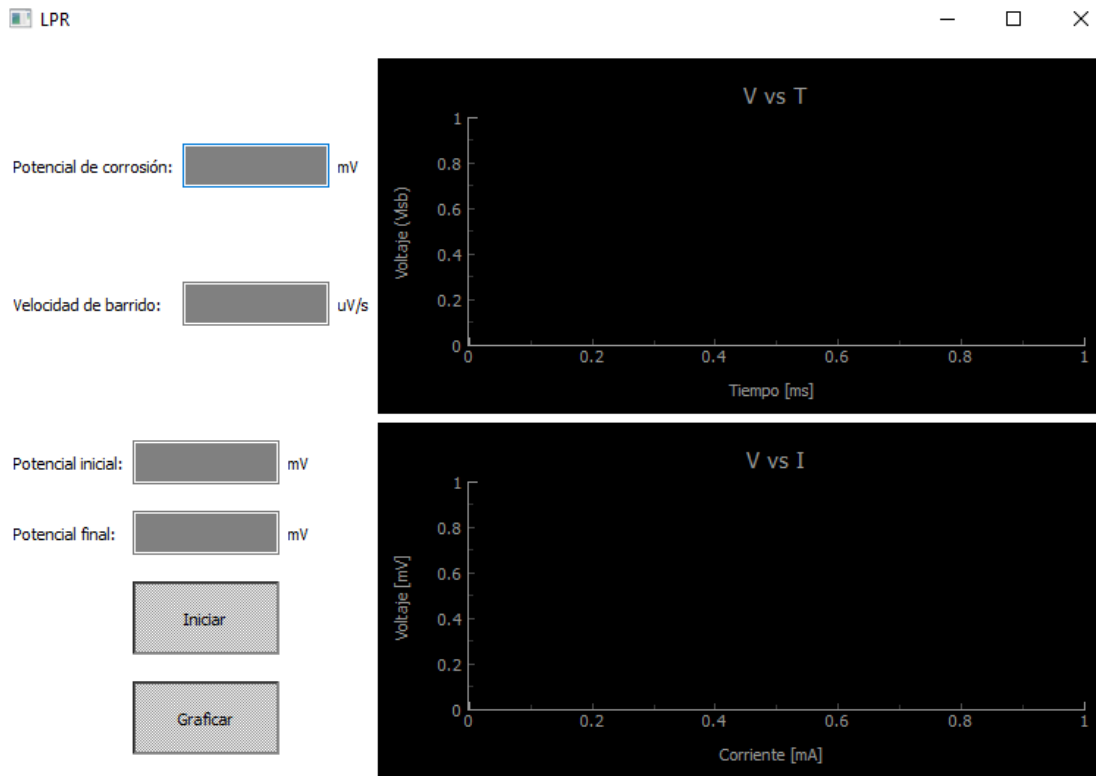
Al inicializar el software, la plataforma presenta el menú principal que se observa en la figura (32), cuenta con dos botones para la selección de cada técnica a implementar, es decir, el botón izquierdo permite ejecutar la ventana que abre la técnica LPR y el botón de la derecha ejecuta la ventana para visualizar la técnica EFM.

Figura 32. Interfaz gráfica del menú principal para el potenciostato.



La interfaz para la técnica potenciostática LPR, se puede observar en la figura (33).

Figura 33. Interfaz gráfica para la técnica electroquímica LPR.



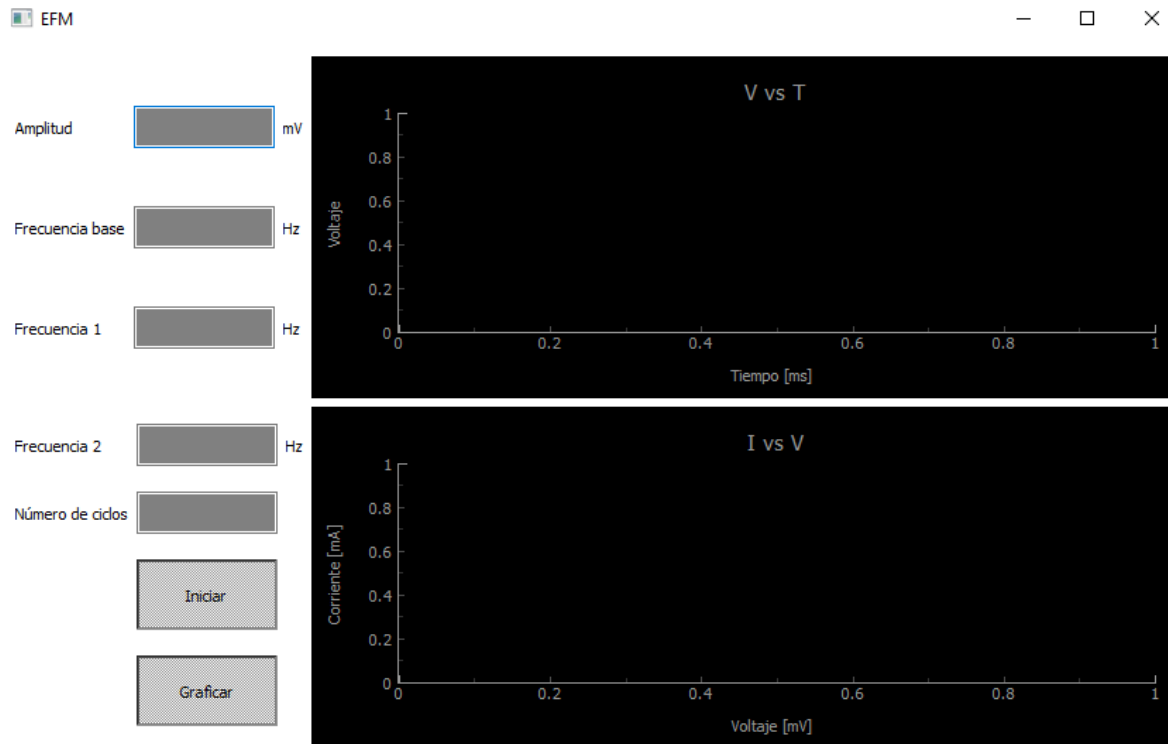
Al seleccionar LPR en el menú principal, despliega la interfaz presentada en la figura (33). Esta interfaz permite visualizar las siguientes opciones para el ingreso de las especificaciones de la técnica:

- *Potencial de corrosión [mV]*: Nivel DC o potencial de estado estable, para elementos pasivos que conforman una celda dummy, este potencial es igual a cero.
- *Velocidad de barrido [uV/s]*: La Velocidad de barrido la cual equivale a 166,7 [uV/s], en base al estándar ASTM G102.
- *Potencial Inicial [mV]*: El Potencial Inicial con la cual inicia la señal de excitación (límite inferior).
- *Potencial Final [mV]*: El Potencial Final con la cual finaliza la señal de excitación (límite superior).

Para inicializar la técnica se habilita la opción “Iniciar Prueba” y se procede a observar los datos que construyen la gráfica V vs I . A partir de esta gráfica, se calcula el valor de transferencia de la impedancia del circuito y se predice el valor de la corriente que se espera obtener de las celdas dummy para la técnica LPR.

La segunda técnica, EFM, despliega en consecuencia una interfaz similar donde se observa los datos requeridos para esta Técnica. Cada ítem tiene la opción de desplegar un rango de valores entre $[-1000$ y $1000]$ $[mV]$, permitiendo establecer los datos a visualizar.

Figura 34. Interfaz gráfica para la técnica electroquímica EFM.



La primera técnica EFM tiene las siguientes opciones para ingresar los datos:

- **Amplitud [mV]**: Esta opción permite seleccionar la Amplitud de la Señal Biarmónica con la cual se va a excitar el circuito.

- *Frecuencia Base*: La frecuencia fundamental con la cual es enviada la señal, equivalente a 0,1 [Hz].
- *Frecuencia 1 [Hz]*: Frecuencia de oscilación del primer componente sinusoidal.
- *Frecuencia 2 [Hz]*: Frecuencia de oscilación del segundo componente sinusoidal.
- *Número de ciclos*: Número de periodos de la onda de excitación.

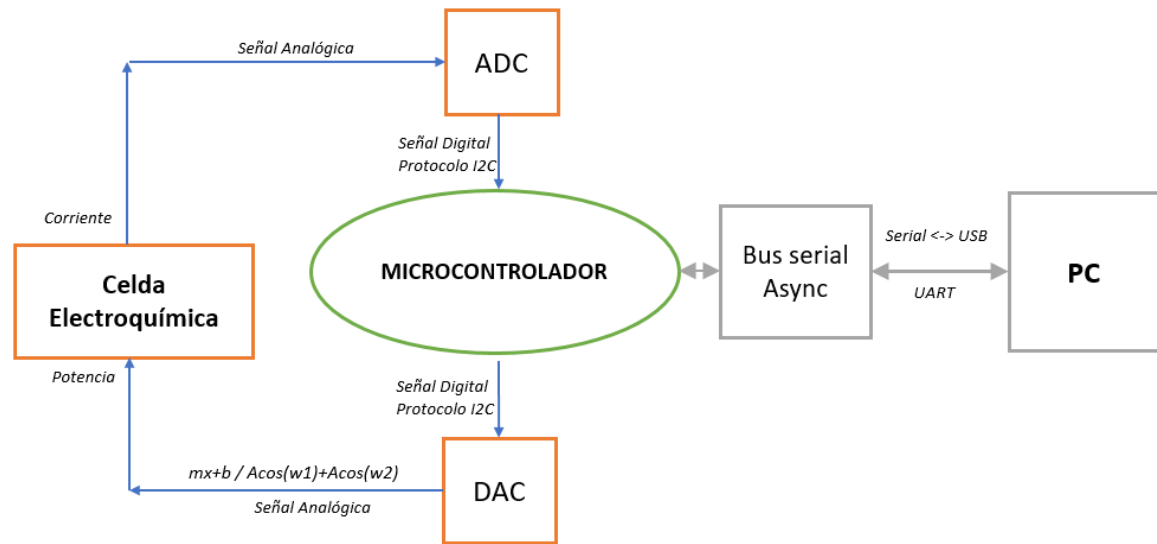
Para inicializar la técnica se selecciona “Iniciar Prueba” y se procede a observar los datos que construyen la gráfica V vs I, A partir de esta gráfica, se espera observar la corriente resultante y los armónicos en el dominio de la frecuencia para la medición de la señal.

4.2 GENERACIÓN SEÑAL DE EXCITACIÓN

Las señales de control se generan en el microcontrolador TMC123G, son enviadas al conversor digital-analógico MCP4725 de 12 bits de resolución que permita interpretar la técnica que requiere el instrumento de medición, se observa una pendiente ajustada a los parámetros establecidos por el usuario para LPR, y para la técnica EFM se observa la suma de dos sinusoidales con las especificaciones dadas.

A continuación, se observa un diagrama de la comunicación del microcontrolador para el procesamiento de señales; la dirección de las flechas de señal digital entre la computadora y el microcontrolador representan un flujo de datos bidireccional.

Figura 35. Comunicación Serial del microcontrolador



Los parámetros ingresados para cada técnica en la interfaz, son enviados a los registros de la tarjeta en formato hexadecimal. Una vez inicializado el barrido de frecuencia, se programa un retardo que permite terminar el procesamiento de la señal evitando que otra señal pueda ser procesada en el mismo intervalo de tiempo.

4.3 LECTURA DE DATOS

La ejecución de las técnicas potencioestáticas en la tarjeta de evaluación TIVA C LAUNCHPAD TMC123G, registra en tiempo real los datos de cada técnica permitiendo ser observada en el osciloscopio.

La interfaz recoge la información requerida en la prueba, para que *python* la recopile en un *string* y posteriormente sea enviado al microcontrolador.

El comando para LPR en el microcontrolador, es el siguiente:

LPR #1 #2 #3 #4 --> LPR 0 5000 2017 2079

En su respectivo orden, el microcontrolador lee el potencial de corrosión (#1), la velocidad de barrido (#2), el potencial inicial (#3) y el potencial final (#4); en valor base numérica. La conversión de voltaje a bits se explica en el capítulo 4.3.1.

Para la prueba de EFM, el microcontrolador también tiene un orden de recepción de datos en su comando, el cual es el siguiente:

EFM #1 #2 #3 #4 #5 --> EFM 25 0.1 2 5 4

En su respectivo orden, el microcontrolador lee la amplitud de la señal (el sobrepotencial) (#1), la frecuencia base (#2), la frecuencia 1 (#3), la frecuencia 2 (#4) y el número de ciclos (#5); en valor base numérica.

La conversión de voltaje a bits se explica en el capítulo 4.3.1.

En la plataforma Energía, se programó el microcontrolador de forma tal, que envía los datos por el puerto serial principal, cada trama de datos contiene información del potencial de entrada y los dos potenciales de salida que se miden, uno correspondiente al conversor corriente-voltaje, y el otro al potencial de la celda respecto al electrodo de referencia, identificados con las banderas IN, OUT1 y OUT2 respectivamente.

El programa escrito en Python se encarga de leer continuamente el puerto serial y convertir los paquetes de datos enviados por el microcontrolador en un vector de tres valores numéricos de tipo flotante haciendo las conversiones de unidades necesarias para obtener el potencial en mV y la corriente en mA. La información se transmite a una velocidad de 9600 baudios con una configuración 8N1, es decir 8 bits de datos, ninguno de paridad y uno de parada.

Debido a que el sistema de control no tiene la capacidad para trabajar señales analógicas, se requiere de un módulo DAC y ADC para interpretar estas señales y convertirlas en señales digitales.

4.3.1 Conversor Digital Analógico (DAC). Para este proyecto, se ha seleccionado el conversor digital análogo MCP4725 de Adafruit que permite visualizar las técnicas electroquímicas potencioestáticas generadas en el microcontrolador. Al tener una resolución de 12 bits, el valor de la señal analógica se expresa en señal digital para valores entre 0 y 4095. Su voltaje de operación se encuentra entre 0 y 3.3 [V], con un modo fast I2C de hasta 4.4Mbps, manteniendo actualizada el voltaje de salida a 200[KHz].

Los valores de los rangos de voltaje que se requieren en cada prueba se calcula su conversión de análogo a digital con la siguiente ecuación:

$$\text{Valor Digital} = (\text{Voltaje O/P} / \text{Voltaje de Referencia}) \times \text{Resolución} \quad (22)$$

Sin embargo, como su rango de operación se encuentra entre 0 y 3.3[V], se debe tener en cuenta un valor de voltaje dc, que permita observar la técnica centrada entre valores positivos y negativos; y este valor equivale a 1.65[V].

A continuación, se observa la línea de código en Python que realiza la conversión de base numérica.

```
def voltios2valorDAC(self, volt, vref=3.3, dc=1.65):  
    valorDAC = ((volt+dc)/vref)*(2**12)  
    return int(round(valorDAC, 0))
```

Por ende, para el cálculo de los límites de voltaje que se utiliza en LPR, el software interpreta la señal a través de la ecuación (22) agregando el valor dc:

$$\begin{aligned}\text{Voltaje O/P} &= (0,025+1.65/ 3.3) \times 4096 = 2079 \text{ Vlsb} \\ \text{Voltaje O/P} &= ((-1)*0,025+1.65/ 3.3) \times 4096 = 2017 \text{ Vlsb}\end{aligned}$$

Para el cálculo de la velocidad de barrido, se parte, que para esta prueba en 1 segundo debe transcurrir 166[uV/s], teniendo en cuenta que el paso es de 0,8[mV]; se realiza una regla de tres simple para determinar el tiempo en valor base numérica para su interpretación en el microcontrolador. En la siguiente ecuación observamos el valor final que debe tener este *delay*:

$$t = \frac{0,8mV(1s)}{0,166mV} = 4,819[s] \quad (23)$$

Lo que nos permite aproximar la velocidad de barrido a un valor t (tiempo) de 5 segundos.

La conversión de voltaje a valor bit se aplica de igual forma para la prueba EFM.

4.3.2 Conversor Analógico Digital (ADC). El ADC (Conversor Analógico Digital), le permite al microcontrolador la lectura de las señales analógicas que debería recibir del potenciómetro. El ADC que incorpora la TIVA C LAUNCHPAD transforma la señal analógica en una digital, con diferentes interfaces, teniendo una salida I2C paralela.

Este ADC tiene una referencia interna de 3[V] siendo el voltaje máximo que puede medir con respecto a la tierra (GND). Su resolución máxima es de 12 bits, teniendo

la capacidad de distinguir 4096 valores diferentes entre GND y la Referencia de 3[V], lo cual significa que cada valor es aproximadamente 0,73[mV].

La variación del voltaje entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), permite detectar la corriente en el analito. Este voltaje es el que se debe medir, y el circuito está diseñado para que sea amplificado y digitalizado por el ADC para su posible lectura en la computadora.

4.3.3 Protocolo de comunicación. A continuación, se presenta una descripción general del protocolo de comunicación I2C que utilizan los conversores DAC y ADC para el intercambio de datos digitales con la TIVA C LAUNCHPAD TMC123G, así como los registros del microcontrolador programados para configuración el dispositivo.

4.3.3.1 Descripción Protocolo I2C. El protocolo I2C (del inglés *Inter-Integrated Circuit*) se implementó como propuesta para establecer la comunicación entre la TIVA C LAUNCHPAD TMC123G y el diseño propuesto del potencióstato.

Este protocolo se ejecuta sobre un bus de datos serial el cual opera bajo la arquitectura Maestro/Esclavo, permitiendo al dispositivo maestro el control de varios dispositivos esclavos a través de dos líneas de comunicación; la línea de reloj serial (SCL) y la línea de datos serial (SDA)²⁴.

4.3.3.2 Control del potencióstato. El potencióstato tiene una salida analógica que representa la medición de la tensión en la celda dummy, tanto para la etapa de voltaje como para la etapa de corriente.

²⁴ PARET, D. El bus I2C. De la teoría a la práctica. Paraninfo. 1995 doi:84-283-2167-1

El ADC interpreta estas dos señales, para ser leídas posteriormente en el microcontrolador, directamente desde su puerto analógico identifica un registro establecido con el multiplexor que adecúa la señal, seleccionando una ganancia para cada tensión en el rango requerido por la técnica.

4.3.4 Conexión al puerto serial. Para realizar el control en el modelo electrónico y, (ver capítulo 4.1) lograr la posible medición de datos, se debe ejecutar la interfaz en la computadora que se comunica a través del protocolo UART (del inglés *Universal Asynchronous Receiver-Transmitter*) con el microcontrolador y esperar un lapso de tiempo dependiendo de la prueba, para que muestre finalmente la construcción de la señal de excitación que ingresa al Potenciostato.

5. EXPERIMENTACIÓN

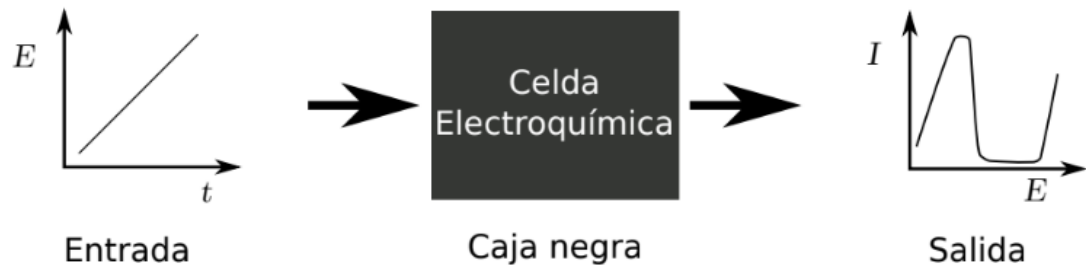
En este capítulo, disponemos del protocolo para la realización de un ensayo de corrosión electroquímico, el cual cuenta con tres elementos principales: un potencióstato, un sistema de adquisición de datos y un montaje de celda electroquímica.

Siguiendo la lógica de la Electrónica, con las técnicas electroquímicas se puede hacer una analogía al entenderse como la respuesta a la excitación de un sistema en una caja negra. Siendo así, la celda electroquímica se representa como un sistema cuyas propiedades y función de transferencia son desconocidas, por tanto se aplican señales de excitación conocidas a la entrada y se estudia la respuesta en la salida para poder ser hallada esta función²⁵.

La siguiente figura muestra el diagrama que relaciona la entrada con la salida, observando la técnica de polarización anódica:

²⁵ ORAZEM, M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. ECS-The Electrochemical Society. 2017

Figura 36. Representación de una celda electroquímica como una caja negra, con una excitación lineal a la entrada y su respectiva respuesta, correspondiente a la técnica de polarización anódica.



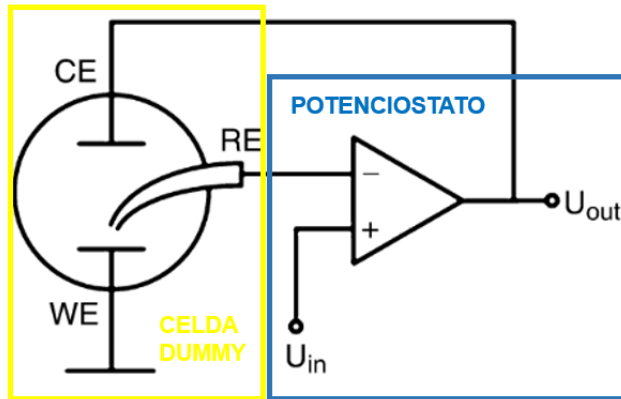
Fuente: Estimación de la velocidad de corrosión generalizada y detección de la corrosión localizada basado en el análisis de distorsión armónica. Figura 2: Representación de una celda electroquímica como una caja negra, con una excitación lineal a la entrada y su respectiva respuesta, correspondiente a la técnica de polarización anódica. Colombia: MsC Alfredo Gualdrón, Universidad Industrial de Santander, 2019. p. 18 [Consultado: 19 de agosto de 2019].

El montaje se debe realizar con una celda dummy, que simulan el electrolito en la solución de interés, el electrodo de trabajo (WE), el electrodo auxiliar (CE) y el electrodo de referencia (RE) tal y como se observa en la Figura 4, capítulo 3.1.

El potencióstato controla el potencial entre el WE y el RE, de acuerdo a la señal de excitación aplicada y a su vez mide la corriente que fluye entre el WE y el CE.

El siguiente diagrama ilustra la conexión del circuito del potencióstato con las celdas dummy que simulan ensayos de corrosión:

Figura 37. Diagrama de la conexión de un potencióstato con la celda dummy para los ensayos de corrosión.



5.1 PRUEBA LPR

Ésta técnica consiste en la aplicación de un potencial pequeño, se sugiere iniciar con una prueba de, un potencial inicial ($-25 [mV]$) y un potencial final ($25 [mV]$) para establecer los límites de la pendiente a generar. También se define el potencial de corrosión, que es un nivel DC o potencial de estado estable el cual es igual a $0 [mV]$ debido a que se utilizan celdas dummy que están compuestas por elementos pasivos.

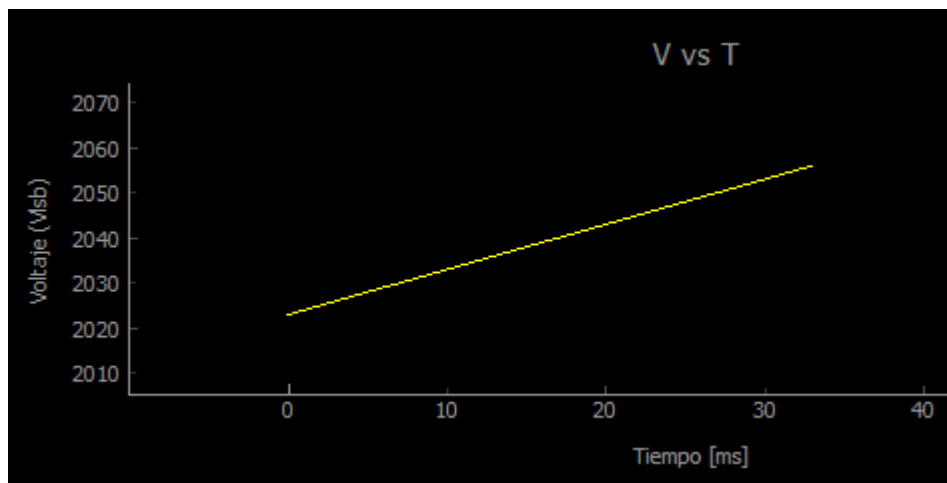
A continuación, se observa una tabla con los rangos de operación que puede seleccionar el usuario para generar la señal de excitación.

Tabla 2 Parámetros iniciales LPR

Técnica Resistencia a la Polarización (LPR)	
Potencial de Corrosión	0 [mV]
Potencial	$[-1000, 1000] [mV]$
Velocidad de Barrido	166 [uV/s]

Con el fin de obtener el valor de la Resistencia a la Polarización R_p y hallar la velocidad de corrosión del sistema, se debe observar el diferencial de voltaje aplicado entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. Estos datos construyen una tangente a la curva, similar a la recta que genera el microcontrolador la cual se ilustra en la siguiente figura:

Figura 38. Tangente generada en el microcontrolador: Técnica Electroquímica LPR. Voltaje Aplicado vs Tiempo. (V vs T)

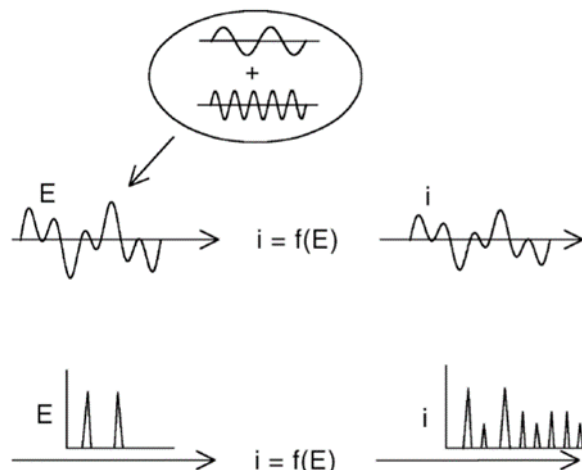


En la figura (38) observamos el rango seleccionado para la primera prueba LPR, que se encuentra entre -25 y 25 [mV], que equivale en valor en valor base numérica a 2017 y 2079 respectivamente, como se explicó en el capítulo 4.3.1.

5.2 PRUEBA EFM

Para la señal de excitación se propone la generación de la sinusoidal biarmónica de frecuencia 0,7 [Hz] y amplitud 1 [V], su principio se ilustra en la siguiente figura:

Figura 39. Principio de la Técnica EFM



Fuente: R. Bosch,* J. Hubrecht, W.F. Bogaerts, ** and B.C. Syrett. Modulación de frecuencia electroquímica: Una nueva técnica electroquímica para el monitoreo de corrosión en línea [online]. Electric Power Research Institute, 3412 Hillview Ave., Palo Alto, CA 94304. Corrosion Science Section. Corrosion-January 2001. p 60. (R Bosch, 2001) [Consultado: 30 de agosto del 2019].

A partir de este gráfico se puede entender el espectro de frecuencia de una respuesta de corriente EFM, que muestra las diferentes frecuencias armónicas y los productos de intermodulación.

A continuación, se observa una tabla con los rangos de operación que puede seleccionar el usuario para generar la señal de excitación.

Tabla 3 Parámetros iniciales EFM

Técnica Electroquímica de frecuencia modulada (EFM)	
Amplitud	0,1-3 [V]
Frecuencia Base	0,1 [Hz]
Frecuencia 1 y 2	0,2-0,5 [Hz]
Número de Ciclos	N

La selección de las frecuencias de 0,2 [Hz] y 0,5 Hz] (para una relación 2:5) se sugiere debido a que los armónicos y las frecuencias de intermodulación no

deberían influenciarse entre sí. En segundo lugar, la frecuencia debe ser lo más baja posible para evitar la influencia del comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica. Y tercero, la frecuencia debe ser lo más grande posible para reducir el tiempo necesario para realizar una medición. Los datos que construyen la gráfica son almacenados para posteriormente aplicar la transformada de Fourier y observar su respectiva distorsión armónica.

6. DISEÑO DE LA TARJETA DE CIRCUITO IMPRESO

La tarjeta de circuito impreso PCB (del inglés Printed Circuit Board), se diseñó en el software Circuit Maker de Altium, debido a la facilidad para realizar diseños en conjunto y mantener almacenada la información en la base de datos de Altium.

Para el diseño de la PCB se realizó una segregación de elementos, durante este procedimiento se catalogaron los integrados presentes en el circuito, para distribuirlos sobre la PCB. La primera división corresponde a los circuitos generadores de ruido, en segundo lugar, los circuitos sensibles al ruido.

El sistema desarrollado no es crítico, ya que es de baja potencia y no se compone de circuitos generadores de ruido como microprocesadores, osciladores, fuentes de alimentación conmutadas, DSPs (*Digital signal procesors*), etc. Con el objetivo de evitar la asociación de circuitos productores de interferencias, con circuitos sensibles a estas como los OPAMPs, se requiere de un diseño más intenso, evitando disponer los elementos mencionados sin ningún criterio sobre el circuito impreso.

Para el diseño de la PCB de este proyecto, se definen los planos de alimentación y tierra. Se colocan capacitores de desacoplo o de paso (*bypass*) para mitigar el ruido de alta frecuencia.

En el proceso de enrutamiento, se evita dejar ángulos de 90° entre pistas, se realizan puentes de conexión y se usan vías que interconectan las dos capas.

El esquemático general con las conexiones se encuentra anexada como documento PDF el cual genera el circuito. (Ver Anexo E)

A su vez, el Anexo E muestra un manual sencillo que muestra un paso a paso para la utilización del prototipo.

7. CONCLUSIONES

- Se diseñó un circuito de baja potencia con el objetivo de sensar valores de corriente hasta [nA] para emplear la técnica en celdas que presentan resistencias muy altas debido a las capas de corrosión, se observó que para este rango de corriente su relación a tensión llegaba hasta [10uV] por lo que se hizo necesario emplear un integrado con mejores prestaciones respecto al nivel de tensión de offset de [0.4uV] de forma que no altere significativamente la medición, obteniendo un error de medición relativo de 0.074% para el escenario más crítico.
- Al observar las señales analógicas que determinan la proporción de una señal PWM entre GND y Vcc, y a pesar que se aplique un filtro RC no se consigue una autentica señal analógica de tensión, por tanto se requiere de un módulo DAC, para que la señal tenga la capacidad de adoptar cualquier valor intermedio entre GND y Vcc, discretizada en 2^N niveles. Y de esta manera la resolución permite la correcta entrega de datos al potencióstato desde el microcontrolador.

8. RECOMENDACIONES

- Para realizar el control al nivel de voltaje de la señal analógica que debe ingresar al potenciómetro y eliminar componentes armónicas de alta frecuencia, se recomienda utilizar un filtro pasabajos con una frecuencia de corte de 30 Hz. Este filtro de primer orden evita la caída de voltaje de salida en la carga, ya que deja pasar señales con menor frecuencia a la frecuencia de corte, es decir, eliminando la frecuencia del PWM.
- Es importante implementar el modelo electrónico para conocer sus aplicaciones afines y dar retroalimentación a los autores con el fin de mitigar los posibles errores.
- Tener en cuenta la disposición de elementos electrónicos disponibles en el país, ya que diseños precisos requieren de elementos específicos, donde se necesitan algunas características con valores según su aplicación y muchos proyectos quedan limitados a importaciones.
- Para el diseño de circuitos impresos, se deben contemplar varios fenómenos como el *crosstalk*, que degrada la calidad de la señal. Este fenómeno puede generarse por las posibles capacidades parasitas compartidas entre circuitos, debido a componentes, pistas, etc. Que hacen la funcionalidad del equipo vulnerable a errores y fallos. Por eso se debe hacer un buen diseño que abarque desde la segregación de componentes, definición de planos de alimentación, definición de tierras, vías, etc.

BIBLIOGRAFÍA

BOSCH RIK-WOUTER, B. W. Introduction to different electrochemical corrosion monitoring techniques. Corrosion monitoring in nuclear systems: research and applications(2), 5-31.

CARRANZA, D. R. Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión. Instituto de tecnología. 2005

DOMÉNECH-CARBÓ, A. Electrochemical dictionary by allen j. bard, györgy inzelt, fritz scholz (edz). Journal of Solid State Electrochemistry, 17, 2013, Marzo 909-910.

GENESCÁ, J. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión.

GUALDRON, A. Estimación de la velocidad de corrosión generalizada y detección de la corrosión localizada basado en el análisis de distorsión armónica. Universidad Industrial de Santander, 2019 18.

HACK H. and SCULLY J., "Chapter 7-Electrochemical Tests," in Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition, ed. R. Baboian (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005), 107-130. Baboian R, H. H. (2005). Electrochemical Tests (Segunda ed.). West Conshohocken: ASTM International.

JOSE GALVELE, G. D. Degradación de materiales I - Corrosión (Primera ed.). Buenos Aires, Argentina: Jorge Baudino Ediciones. 2007

MÉSZÁROS L., G. M. Application of harmonic analysis in the measuring technique of corrosion (Vol. 141). Seoul, Korea: Journal of The Electrochemical Society. 1994

MAYER, V. Annual Book of ASTM standard section 3 (Vols. II -G4-01). Clearwater, FL, Estados Unidos de America: West Conshohocken: ASTM International. 2014

MEAS, Y. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. (C. d. Electroquímica, Ed.) CIDETEQ(76700), 16.

MORA M, A. W. Aplicación de la Técnica de Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM) para mediciones de Corrosión en Concretos. Revista Colombiana de Física, 41(2), 2009, Abril 355-357. doi:10.22517/23447214.5119

NEIL THOMPSON, M. Y. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. Corrosion Reviews, 25(3-4), 2007 5169-80.

ORAZEM, M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. ECS-The Electrochemical Society. 2017

PARET, D. El bus I2C. De la teoría a la práctica. Paraninfo. 1995 doi:84-283-2167-1

BOSCH R, J. H. Modulación de frecuencia electroquímica: Una nueva técnica para el monitoreo de corrosión en línea. (E. P. Institute, Ed.) Corrosion Science Section, 2001 60.

BOSCH R. W., W. F. Bogaerts, Instantaneous Corrosion Rate Measurement with Small-Amplitude Potential Intermodulation Techniques, CORROSION. 1996;52(3):204-212.

R., D. J. Corrosion, understanding the basics. (A. International, Ed.) Ohio: Materials Park. 2000

ROBERT KELLY, J. S. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. New York: Marcel Dekker Inc. 2003

SALAZAR, J. Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (nota técnica). Tecnología en Marcha, 28(3), 2015, Julio 127-136.

UNIVERSIA. "Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de los materiales". Colombia. 2013 Retrieved Agosto 8, 2019, from <https://noticias.universia.net.co/actualidad/noticia/2013/08/29/1045848/mas-26-mil-millones-pesos-pierde-industria-colombiana-debido-corrosion-materiales.html>

ANEXOS

Anexo A Descripción de la instrumentación electrónica que compone el sistema

- TARJETA TIVA™ C SERIES TM4C123G LAUNCHPAD (TARJETA DE EVALUACIÓN)

El kit de evaluación TM4C123G LaunchPad es una plataforma de evaluación de bajo costo para microcontroladores basados en ARM Cortex-M4F de Texas Instruments. El diseño del TM4C123G LaunchPad destaca el microcontrolador TM4C123GH6PM con una interfaz de dispositivo USB 2.0 y un módulo de hibernación. Su programación se realiza a través de la plataforma Energía de Texas Instruments la cual permite comunicarse con la tarjeta desde un computador, adquirir datos desde los periféricos o través de los pines GPIO, serial I2C o UART.

Tabla 4 Principales especificaciones de la tarjeta TIVA™ C SERIES TM4C123G LAUNCHPAD (TARJETA DE EVALUACIÓN)

Procesador	Procesador core ARM Cortex-M4F
	Reloj de la CPU: 80-MHz.
Memoria FLASH	256 KB single-cycle
Sistema SRAM	32 KB single-cycle SRAM
Acceso directo a memoria micro (μDMA)	ARM® PrimeCell® 32-channel configurable μ DMA controller
Conectividad	Conector de 40 pines para módulos tipo BoosterPack,
	USB 2.0 Host/Device/OTG + PHY, 12 canales ADC de 12 bits diferenciales. Hasta 16 salidas PWM. 1 Puerto JTAG

	2 Puertos CAN. 8 Puertos UART 6 Puerto I2C 4 Puertos SPI. 1 Puerto microUSB.
--	--

Fuente: Tiva™ C Series TM4C123G LaunchPad User's Guide: [en línea]. TEXAS INSTRUMENTS. Disponible en: <http://www.ti.com/lit/ug/spmu296/spmu296.pdf>

- **MÓDULO DAC (CONVERTIDOR DIGITAL ANALÓGICO)**

El MCP4725 es un convertidor de señales digitales a analógicas de un solo canal. Este puede ser controlado mediante el bus I2C del microcontrolador que se esté utilizando. El MCP4725 tiene una alta precisión debido a su resolución y puede ser útil en cualquier tipo de proyecto que requiera obtener una señal analógica.

Tabla 5 Principales especificaciones del convertidor D/A MCP4725

Resolución	12 bits
Voltaje de operación	2.7 V a 5.5 V
Comunicación	Interfaz serial I2CTM: 8 direcciones habilitadas
Salida análoga	Rango de voltaje: -0.3 V a VDD + 0.3 V (VDD=5 V)
Entradas y salidas digitales	Voltaje de salida en bajo: 0.4 V
	Voltaje de entrada en alto en los pines SDA Y SCL: 0.7 VDD (VDD=5 V)
	Voltaje de entrada en bajo en los pines SDA Y SCL: 0.3 VDD (VDD=5 V)
	Voltaje de salida en bajo: 0.4 V
Frecuencia del reloj	Para VDD: 2.7 V a 5.0 V: 100 kHz

Fuente: MICROCHIP. MCP4725 [en línea]. 12-Bit Digital-to-Analog Converter with EEPROM Memory in SOT-23-6. Disponible en: www.microchip.com

Anexo B. Repositorio de los códigos desarrollados en el software en GitLab.com.

Los códigos desarrollados se encuentran en:
<https://gitlab.com/potenciostatouis/codigostat>

Anexo C. Características y especificaciones técnicas del diseño propuesto.

Tabla 7 Características y especificaciones técnicas del diseño.

Controlado por:	Microprocesador
Modo:	Potenciostato
Operación:	Sistema de 3 electrodos
Rango de tensión	$\pm 1V$
Resolución de tensión	805mV
Rangos de corriente:	10mA, 1mA, 100uA, 10uA, 1uA, 100nA
Resolución de corriente:	8.05uA, 805nA, 80.5nA, 8.05nA, 805pA, 805pA
Velocidad de barrido:	166uV/s
Convertor A/D:	12 bits
Convertor D/A:	12 bits
Modo potenciostato:	<i>Linear polatization Resistance (LPR)</i> <i>Electrochemical Frequency Modulation (EFM)</i>
Interfase de conexión a PC:	USB
Conectores salida para celda:	3 (CE,RE,WE) bornera con terminaciones tipo caimán
Alimentación:	Alimentación externa 9v a 2A
Dimensiones:	56.642mm x 79.883mm

Anexo D. Tabla de presupuesto para la implementación del modelo electrónico funcional.

Tabla 6 Precios de los componentes electrónicos que componen al potenciostato

Elemento Electrónico	Unidad	Precio (USD)
EK-TM4C123GXL: Tiva™ C Series TM4C123G LaunchPad Evaluation Kit	1	\$12.99
DAC MCP4725	1	\$4.95
MAX44251	2	\$2.15
OPA189	3	\$1.09
Multiplexor 74VHC4051AFT	2	\$0.82
Regulador LM317	1	\$0.24
Regulador LM337	1	\$0.28
Resistencias SMD	31	\$0.42
Capacitores SMD	5	\$0.67
Transistores SMD TIP29/TIP30	2	\$0.48
Fuente externa	1	\$4.00
Importaciones y envío a Colombia	-	\$40.39
Subtotal	-	\$88.57
Impresión PCB + envío nacional	-	\$25.31
Total	-	\$113.47

Fuente: [en línea]. TEXAS INSTRUMENTS. Disponible en: <https://www.digikey.com/>; Impresión PCB [en línea]: <https://www.colcircuitos.com>

Anexo E. Documento PDF con el diseño PCB

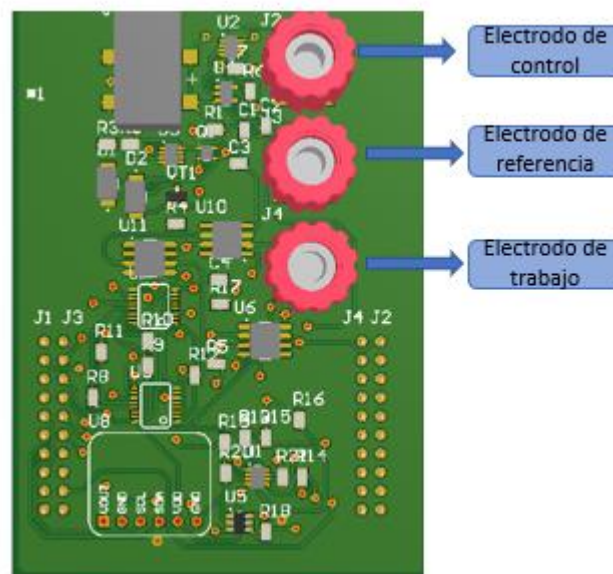
Ver documento adjunto.

Anexo F. Manual de instrucciones para el uso del prototipo

- MANUAL DE USUARIO:

1. Conecte los electrodos de acuerdo a sus etiquetas correspondientes (WE = Electrodo de trabajo, CE = Electrodo de control, RE = Electrodo de referencia) como se indica en la siguiente figura:

Figura 42. Indicación electrodos.



2. Energice la tarjeta con el cargador de 9V-2A al puerto *jack* y conecte la tarjeta de evaluación TIVA por su puerto micro USB al computador, para establecer la comunicación.

3. Inicie el programa haciendo clic en la aplicación ejecutable UISTAT.EXE

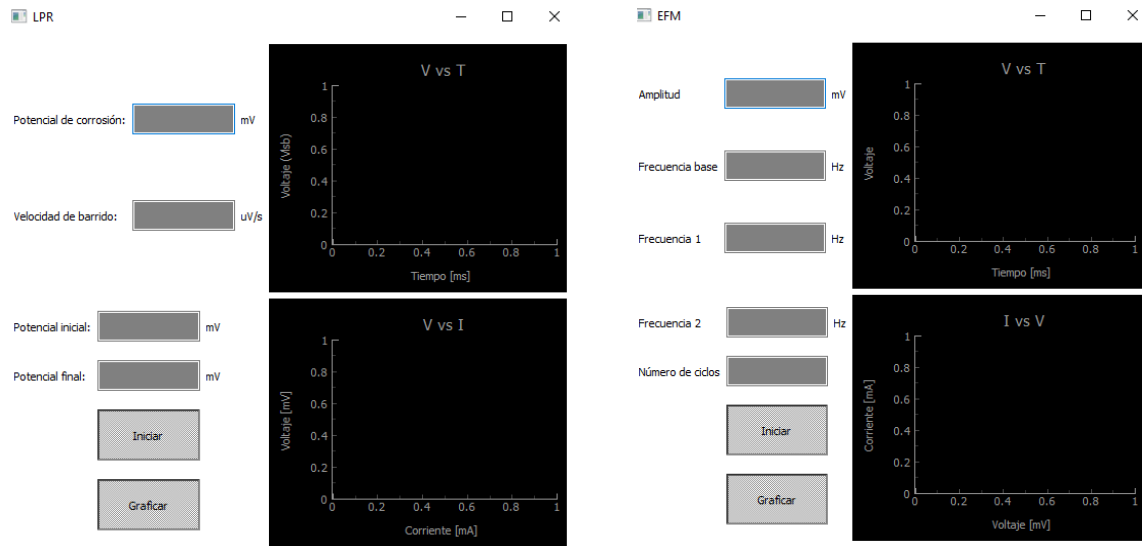
4. Seleccione la prueba que desea realizar, haciendo clic en el botón LPR para resistencia a la polarización lineal o en el botón EFM para modulación electroquímica de frecuencia, en la pantalla de interfaz que se muestra en la siguiente figura:

Figura 43. Técnicas Electroquímicas Potenciostáticas



4. Ingrese los datos correspondientes a la prueba seleccionada y para ejecutarla, haga clic en el botón iniciar.

Figura 44. Interfaz LPR y EFM para la introducción de los datos.



5. Espere que la prueba termine y al finalizar se le da clic en Graficar, y se genera automáticamente un archivo tipo xlsx que contiene los datos en mV/mA para su posterior calculo en las respectivas ecuaciones de velocidad de corrosión.