

Construcción de Electroodos de Plata / Cloruro de Plata para Medición de Potenciales Eléctricos en Estructuras Sumergidas

Agama Mosquera Alejandro David⁽¹⁾, Julián Peña Estrella⁽²⁾
Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción⁽¹⁾⁽²⁾
Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)⁽¹⁾⁽²⁾
Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral⁽¹⁾⁽²⁾
Apartado 09-01-5863. Guayaquil, Ecuador⁽¹⁾⁽²⁾
dagama@espol.edu.ec⁽¹⁾, jpena@espol.edu.ec⁽²⁾

Resumen

En este proyecto se logró construir en el laboratorio de materiales un electrodo experimental plata/cloruro de plata para medición de potenciales eléctricos en estructuras sumergidas. Utilizando un procedimiento experimental llamado electrolisis se formo sobre el electrodo, específicamente en la rejilla del electrodo experimental una capa fina de cloruro de plata. A continuación se realizó los cálculos pertinentes de la masa de cloruro de plata que se formo durante el proceso de electrolisis aplicando las leyes de Faraday. Seguidamente utilizando una simulación instalada en el laboratorio se toman los valores de potenciales eléctricos sobre una placa de Acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar y protegida catódicamente con un ánodo de zinc. Se comparan las lecturas de dichos potenciales eléctricos utilizando un voltímetro, el electrodo patrón y el electrodo experimental de plata cloruro de plata construido, para así poder determinar su grado de exactitud y error. Seguidamente se realizó el correspondiente análisis estadístico de los potenciales registrados para los días 1, 5, 10 y 15 utilizando el diagrama de Gauss. Y por último se determino el error porcentual respecto a la media tomando un total de 30 mediciones para cada electrodo, desde el día 1 hasta el día 15 que se realizo el monitoreo sobre la estructura sumergida

Palabras claves: *Electrolisis, electrodo, celda galvanica, celda electrolítica, ánodos de sacrificio, protección catódica.*

Abstract

This project was build in the laboratory materials an experimental electrode silver/silver chloride for measurement of electrical potential in submerged structures. Using an experimental procedure called electrolysis was formed on the electrode, specifically to the pilot electrode grille a thin layer of silver chloride. Next was the relevant calculations the mass of silver chloride that was formed during the electrolysis process by applying the laws of Faraday. Then using a simulation installed in the lab are taken the values of electrical potential on a plate of steel ASTM A-588 submerged in seawater and cathodically protected by a zinc anode. Compares the readings of these electrical potential using a voltmeter of high impedance, the electrode pattern and the pilot silver electrode built silver chloride, to be able to determine its degree of accuracy and error. Then was the corresponding statistical analysis of potential registered for day 1, 5, 10 and 15 using the diagram of Gauss. And finally was determined relative to the mean percentage error taking a total of 30 measurements for each electrode, from day 1 until day 15 I do the monitoring on the submerged structure.

Key words: electrolysis, Galvanic cell, electrode, anodes, electrolytic cell of sacrifice, cathodic protection.

1. Introducción

En la actualidad es muy importante llevar un correcto control de los niveles de corrosión para reducir costos por paradas o trabajos correctivos en estructuras sumergidas total o parcialmente en agua de mar tales como: El casco de un buque, la hélice, así como en tanques, tuberías marinas, e intercambiadores de calor, en estructuras, compuertas, plataformas marinas. Por este motivo es necesario utilizar algún tipo de protección contra la corrosión, esto se puede realizar por medio de diferentes métodos para así garantizar una vida útil prolongada de cada elemento o estructura.

El acero ha sido el metal base para la construcción de estructuras en el mar como las plataformas, las boyas, las tuberías submarinas, superficies de cascos de buques y embarcaciones, los pilotes, etc. cuyo diseño, construcción y protección contra la corrosión ha sido el objetivo de importantes investigaciones en el mundo.

La evolución en la utilización de estructuras de acero en el mar está íntimamente ligada al descubrimiento de yacimientos de petróleo o de gas y al nacimiento y desarrollo de las técnicas de protección contra la corrosión. La protección catódica es imprescindible para el mantenimiento de estas estructuras dada la agresividad del medio en el que están sumergidas. De aquí la importancia de controlar el buen funcionamiento de la protección catódica de las instalaciones marinas, por este motivo se desea construir un electrodo de referencia para medir potenciales eléctricos con el fin de poder evaluar los niveles de protección o corrosión para las diferentes estructuras de acero sumergidas en agua de mar.

Una vez realizado este trabajo de construir un electrodo de referencia experimental para medición de potenciales eléctricos en estructuras sumergidas en agua de mar. Este electrodo nos servirá para poder evaluar los diferentes tipos de sistemas de protección catódica. Además dicho electrodo experimental se podrá utilizar para futuras prácticas de laboratorio para realizar el monitoreo del sistema de protección catódica instalado en el laboratorio de materiales.

1.1. Objetivo

El objetivo general es construir en el laboratorio de materiales un electrodo de referencia experimental Plata/Cloruro de Plata para medición de potenciales eléctricos en estructuras sumergidas. Objetivos específicos son: Determinar el grado de exactitud y error del electrodo experimental al compararlo con un electrodo patrón. Determinar su grado de confiabilidad al realizar un monitoreo del

sistema instalado en el laboratorio de materiales para una placa de acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar y protegida catódicamente con un ánodo de zinc, A continuación se tomarán 30 lecturas de potenciales eléctricos para cada electrodo y se realizará un análisis estadístico para los días 1, 5, 10 y 15 utilizando las graficas de Gauss, por último un monitoreo a partir del día 1 al día 15 del error porcentual respecto a la media de 30 mediciones de potenciales eléctricos tanto para el electrodo patrón como para el electrodo experimental

2. Construcción Experimental de Electrodo de Plata/Cloruro de Plata por Medio de Electrolisis.

2.1. Metodología del Proceso de Electrolisis

En el presente capítulo se realiza un procedimiento de laboratorio llamado electrolisis el cual es un método de separación de los elementos que forman un compuesto aplicando electricidad. Consiste en llevar a cabo una reacción química no espontánea en la que la fuerza impulsora externa es la corriente eléctrica.

s. 2.1.1. Electrodeposición por Oxidación

La preparación de un electrodo de plata-cloruro de plata se puede llevar a cabo por oxidación de un hilo de plata en ácido clorhídrico, aplicando una diferencia de potencial de 9 Voltios hasta que se observa la formación de una capa fina oscura de cloruro de plata $\text{AgCl}_{(s)}$ sobre el alambre de plata aproximadamente al haber transcurrido entre 8 a 10 minutos.

Las reacciones al llevar a cabo este procedimiento experimental son las siguientes:

Oxidación:



Reducción:



Suma:



s. 2.1.2. Materiales y Equipos Utilizados

1. Generador de Corriente Continua serie B33381ESPOL
2. Varilla o alambre de plata (con rejilla soldada).
3. Varillas de Acero inoxidable

4. Solución de Ácido Clorhídrico 0.1 M (500 ml)
5. Barra de Cobre $\phi = 8$ mm
6. Solución de Cloruro de Potasio 0.3 M (100 ml)
7. Vaso de Precipitado (250 ml)
8. Soporte base para Varillas de Acero Inoxidable y alambre de plata.
9. Barra redonda de Teflón (blanco) D= 3.2 cm L= 25 cm
10. Cloruro de Plata construido en el laboratorio de Ciencias Químicas I.C.Q ESPOL
11. Barra redonda de PVC (rojo) D=3.1cm L= 15 cm.

A continuación se detallan los materiales y equipos utilizados para construir el electrodo experimental de Plata/Cloruro de Plata por medio de un procedimiento experimental llamado electrolisis en el laboratorio de materiales

2.2. Control del Proceso

Para llevar un correcto control del proceso es necesario conocer las variables y condiciones requeridas para no cometer ningún error o algún tipo de desviación no deseada.

2.3. Construcción del Electrodo Experimental

El electrodo de referencia de plata cloruro de plata para medición de potenciales (electrodo portátil) está formado por una varilla de plata pura, dentro de una formación cristalina de Cloruro de Plata (AgCl).

Procedimiento:

1. Se arma el electrodo junto con el cuerpo del electrodo en la base plástica de teflón, realice el procedimiento de soldadura de la varilla o alambre de plata antes de realizar el proceso de electrolisis y antes de aplicar la resina Epoxy en el cuerpo del electrodo. Ver figura 1



Figura 1. Soldadura del alambre de plata al esparago.

2. Se aplica la resina Epoxy desde la parte inferior del agujero, por donde sale el alambre de plata, apliqué una rotación del alambre para que la resina pueda fluir más rápidamente sin que se forme gotas y se vaya adhiriendo en las paredes, luego volteé el electrodo y apliqué la resina desde la parte superior, donde se encuentra el esparago de cobre. Añadir sobre la soldadura del esparago resina Epoxy y comience a enroscar el espárrago en sentido horario dentro del porta electrodo para evitar que queden burbujas de aire dentro del electrodo evitar filtraciones y proteger la soldadura la cual es una aleación de plata y cobre. Deje secar la resina Epoxy por un lapso de 12 horas. Ver figura 2.



Figura 2. Aplicación de la resina Epoxy

3. Se limpia el electrodo antes del proceso de electrolisis, debe sumergir la varilla de plata junto con la rejilla de plata por algunos segundos en ácido nítrico (diluido), se saca y se lava posteriormente con abundante agua destilada y se deja secar al aire.

4. Existen 2 alternativas para realizar la electrolisis para la formación del cloruro de plata sobre la rejilla de plata:

Caso A sumergir completamente la rejilla de plata, Figura 2.3 a)

Caso B sumergir parcialmente la rejilla de plata Figura 2.3 b).

Por simplicidad elegimos el **caso B** ya que si existe contacto con la soldadura que posee el electrodo en la rejilla de plata se formarán los siguientes compuestos: Cloruro de Cobre y el Cloruro de Zinc, al sumergir la rejilla como se muestra en la Figura 3a), si solo se sumerge la rejilla de plata parcialmente Figura 3b) se formará únicamente el Cloruro de Plata en un 80 a 85 % del Volumen de la rejilla de plata sumergida. Ver figura 3.

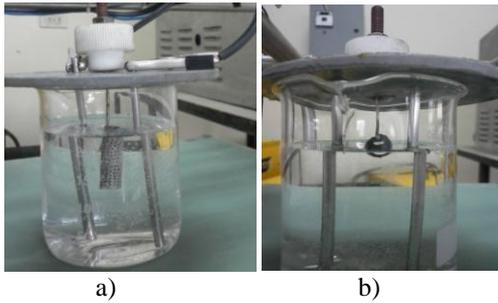


Figura 3. Rejilla de Plata sumergida
a) Sumergida 100% b) Sumergida 80-85%

5. Dentro de un vaso de precipitado de 250 ml añadir Ácido clorhídrico (diluido) 0.1 M, coloque en la base las 2 varillas de Acero Inoxidable a continuación, se sumerge el electrodo de plata ya ensamblado dentro de su porta electrodo, como puede verse en la figura 3 a) o b) solo la rejilla donde se quiere formar la capa fina de cloruro de plata debe encontrarse sumergida. A continuación conecte el polo positivo del generador DC al esparrago del electrodo y los polos negativos (2) del generador DC a las varillas de Acero Inoxidable (2).

6. Antes de activar el switch de encendido o paso de corriente hacia el ánodo y cátodo de la celda electrolítica. Seleccione el Voltaje 9V por medio del potenciómetro para realizar el proceso de electrolisis, Ver Figura 4



Figura 4. Selección del voltaje de operación

7. A continuación se verifica la conexión de los cables eléctricos que no exista contacto entre el polo positivo y negativo, es decir entre el ánodo y cátodo ya que se podría producir un corto y daño en el equipo.

8. Se Activa el switch encendido y tome el tiempo que tarda en formarse la capa oscura fina de cloruro de plata sobre el electrodo positivo de varilla o alambre de plata junto con la rejilla. Ver figura 5

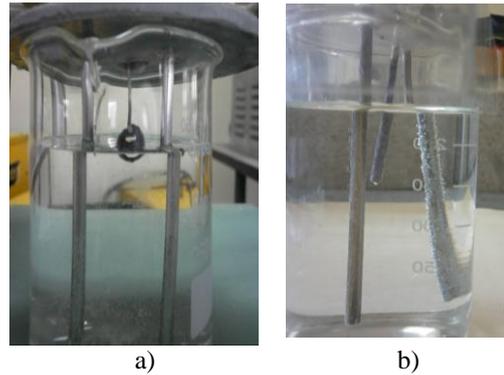


Figura 5. Electrolisis para la formación del cloruro de plata
a) Rejilla de Plata b) Varilla de plata

9. Seguidamente se observa la reacción de oxidación de la varilla o rejilla de plata dentro de la celda electrolítica y así mismo la formación de una capa fina oscura de cloruro de plata en ambos casos figura 6 a) y b), luego se apaga el generador de corriente continua.

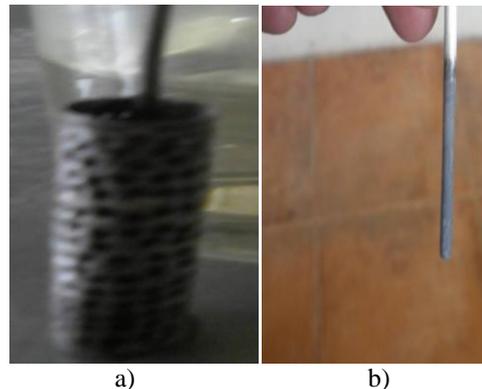


Figura 6. Formación capa oscura de Cloruro de Plata
a) Rejilla de Plata b) Varilla de Plata

10. La varilla o rejilla de plata se retira de la celda electrolítica y se lava con abundante agua destilada y se deja secar al aire libre.

11. Prepare la resina junto con el cloruro de plata fabricado en el laboratorio para adherirlo en las partes de la soldadura de la rejilla de plata, para así cubrir del 10 al 15 % restante que no se sumergió durante el procedimiento de electrolisis, es decir donde no se formó el cloruro de plata. Deje secar la resina por el lapso de 12 horas. Ver figura 7



Figura 7. Aplicación sobre la soldadura de resina Epoxy junto con el Cloruro de plata a) resina Epoxy y $\text{AgCl}_{(s)}$ b) Aplicación resina Epoxy y $\text{AgCl}_{(s)}$

12. Por último se almacena en una solución saturada de Cloruro de Potasio (KCl 0.3 M), para conservar la capa fina de cloruro de plata formada por el método de electrolisis.

3. Análisis de resultados.

En este capítulo se aplica la fórmula de Faraday para calcular la masa (m) de cloruro de plata que se formó durante el proceso de electrolisis.

A continuación se sumerge una placa de acero ASTM A-588 en agua de mar protegida catódicamente con un ánodo de zinc, se toman las lecturas de potenciales eléctricos con el electrodo patrón y con el electrodo experimental para mediante estas lecturas de potenciales eléctricos realizar un análisis estadístico.

Por último se calcula el error porcentual de las 30 mediciones para cada día para cada electrodo a partir del día 1 al 15 que se realizó el monitoreo con la ayuda del dispositivo instalado en el laboratorio, para medir los potenciales eléctricos de la placa de acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar.

Cálculo de masa formada de Cloruro de Plata durante la electrólisis:

Aplicando la ecuación de Faraday ubicada en el Apéndice G se determina la masa de Cloruro de Plata $\text{AgCl}_{(s)}$ que se forma durante la electrólisis:

Datos:

$$I = 0.5 \text{ A}$$

$$t = 600 \text{ s}$$

$$M_{\text{AgCl}_{(s)}} = 142.7 \text{ g}$$

$$n = 2$$

$$F = 96.500 \text{ C}$$

Ecuación de Faraday:

$$m = \frac{I t M}{n F} \quad (4)$$

Reemplazando en la ecuación de Faraday. [3].

$$m = \frac{0.5 \times 600 \times 142,7}{2 \times 96500}$$

$$m = \frac{42.810}{193.000}$$

$$m = 0.22 \text{ g}_{\text{AgCl}_{(s)}}$$

3.1. Criterio para elección de potenciales de corrosión vs patrón.

Aplice la Norma NACE RP-01-69, párrafo 6.2.2.1 pág. 13. 2002 [1].

3.2. Potenciales según velocidad de agua de mar y su salinidad.

Como referencia utilice la Tabla VIII y IX ubicada en el Apéndice I y J respectivamente para seleccionar el potencial eléctrico utilizado en agua de mar y conocer su grado de salinidad.

3.3. Mediciones de Potenciales con un Electrodo de Plata Cloruro de Plata Comercial versus Electrodo Construido en el Laboratorio.

Utilice el dispositivo instalado en el laboratorio (celda galvanica) la cual consiste en una placa de acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar y protegida catódicamente con un ánodo de zinc, para realizar las respectivas mediciones de potenciales eléctricos en estructuras sumergidas.

A partir de las medidas de potencial de la tabla 1 se calculan algunos indicadores estadísticos tales como: La media, la varianza y la desviación estándar.

Donde:

La media (u) es:

$$u = \sum_{i=1}^n X_i \quad (5)$$

La Varianza (σ^2) es:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - u)^2}{n} \quad (6)$$

La Desviación Estándar (σ) es:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (7)$$

Y la función $F(x)$ de la Distribución Normal de Gauss es:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2 * \pi}} * e^{-\frac{(x-u)^2}{2*\sigma^2}} \quad (8)$$

3.4. Tabla comparativa de lectura de potenciales eléctricos.

Tabla 1. Tabla comparativa de lectura de potenciales eléctricos (Voltios)

Medición (Voltios)	Electrodo Plata Cloruro de Plata patrón día 1	Electrodo Plata Cloruro de Plata experimental día 1
1	-0.987	-0.981
2	-0.997	-0.995
3	-1	-1
4	-1.008	-1.006
5	-1.006	-1.008
6	-0.998	-0.997
7	-0.991	-0.989
8	-0.994	-0.99
9	-0.98	-0.96
10	-0.979	-0.98
11	-0.976	-0.977
12	-0.98	-0.95
13	-0.985	-0.983
14	-0.986	-0.986
15	-0.984	-0.984
16	-0.985	-0.985
17	-0.984	-0.982
18	-0.982	-0.981
19	-0.984	-0.983
20	-0.983	-0.982
21	-0.985	-0.985
22	-0.983	-0.981
23	-0.981	-0.983
24	-0.982	-0.982
25	-0.983	-0.983
26	-0.982	-0.979
27	-0.982	-0.984
28	-0.98	-0.975
29	-0.981	-0.98
30	-0.983	-0.981

Tabla 2. Valores estadísticos electrodo patrón día 1

Media u (Voltios)	Varianza (σ^2)	Desviación Estándar (σ)
-0.985	5.4693E-05	0.007395486

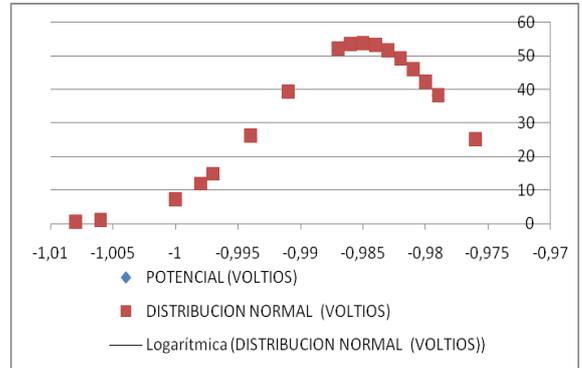


Figura 8. Distribución normal electrodo patrón día 1

Tabla 3. Valores estadísticos electrodo experimental día 1

Media u (Voltios)	Varianza (σ^2)	Desviación Estándar (σ)
-0.984	9.58386E-05	0.009789719

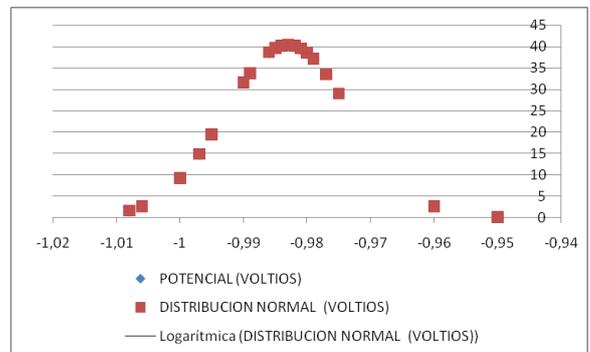


Figura 9. Distribución normal electrodo experimental día 1

3.5. Margen de exactitud y error en la medida de potenciales eléctricos.

Como se puede ver a continuación tanto en la figura 10 y 11 respectivamente, se toman en ambos casos la medida del potencial eléctrico en el mismo punto y como resultado se tiene la misma lectura.

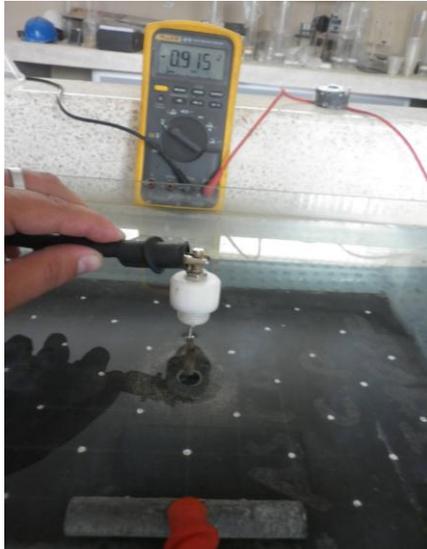


Figura 10. Potencial electrodo patrón



Figura 11. Potencial electrodo experimental.

Cálculo del error porcentual respecto a la media. Para las 30 primeras mediciones desde el día 1 hasta el día 15 para el electrodo patrón. Y el electrodo experimental respectivamente.

$$\text{Error Porcentual} = \left| \frac{L_i - u}{u} \right| * 100\% \quad (9)$$

Tabla 4 Exactitud del electrodo experimental respecto a la media del electrodo patrón

Día	Media u_{patron} electrodo patrón	Media u_{exp} Electrodo Experimental	Exactitud (error) %
1	-0.985	-0.984	99.89 (0.11)
2	-0.972	-0.970	99.79 (0.21)
3	-0.975	-0.970	99.48 (0.52)
4	-0.980	-0.978	99.79 (0.21)
5	-0.969	-0.974	100
6	-0.902	-0.914	100
7	-0.958	-0.970	100
8	-0.970	-0.974	100
9	-0.964	-0.962	99.79 (0.21)
10	-0.977	-0.991	100
11	-0.988	-0.985	99.69 (0.31)
12	-0.914	-0.980	100
13	-0.926	-0.969	100
14	-0.948	-0.973	100
15	-0.938	-0.958	100

4. Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones:

La ecuación de Faraday para calcular la masa (m) que se produce durante la electrolisis para formar la capa fina de cloruro de plata sobre el electrodo, solo nos brinda una base cuantitativa pero no una base cualitativa las cuales son: Durabilidad y adherencia.

Al tomar la medición con el electrodo patrón sobre una placa de acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar y protegida catódicamente con un ánodo de zinc, el potencial eléctrico al inicio (Día 1) nos dio un valor de -0.915 V y con el electrodo experimental exactamente el mismo valor.

Al tomar las 30 mediciones del Día 1 para cada uno de los electrodos se obtuvieron los siguientes valores para la media: $u_{ep} = -0.985$ y $u_{exp} = -0.984$ por lo tanto, podemos concluir que la precisión del electrodo experimental fue del 99.89 % y por lo tanto un margen de error de tan solo el 0.11 %

Recomendaciones:

En vista que se utiliza un proceso electrolítico para la obtención del electrodo experimental, se recomienda verificar cada 3 meses su confiabilidad respecto al electrodo patrón.

No realizar el procedimiento de electrolisis sin primero haber soldado la

varilla de Plata al esparrago de Cobre, ni tampoco colocar la resina sin haber antes realizado el procedimiento de soldadura antes mencionado. Dado que la soldadura utilizada en el electrodo se realiza a elevadas temperaturas que pueden afectar a la capa fina de cloruro de plata así como a la resina utilizada.

Se recomienda utilizar materiales con buenas propiedades tanto físicas como químicas, para así poder garantizar su durabilidad en los diferentes medios de operación.

Para futuras prácticas de laboratorio se recomienda utilizar el procedimiento experimental de electrolisis descrito anteriormente en la construcción de electrodos de referencia de plata/cloruro de plata para medición de potenciales eléctricos.

Y como otra practica de laboratorio se recomienda la utilización del electrodo experimental para monitorear el sistema de protección catódica instalado en el laboratorio de materiales para determinar el nivel de protección contra la corrosión de la placa de acero ASTM A-588 sumergida en agua de mar y protegida catódicamente.

5. Agradecimientos

Al Ing. Julián Peña Estrella. Por su valiosa colaboración en este proyecto de investigación. Y al Dr. David Choez encargado de Laboratorio del Instituto de Ciencias Químicas I.C.Q ESPOL por su ayuda y colaboración en este trabajo.

6. Referencias

- [1] Nace (2002) Criteria and Other Considerations for Cathodic Protection Section 6: Reference Book Houston-Texas Reaffirmed 2002-04-11 RP0169 párrafo 6.2.2.1 pág. 13
- [2] Mariela Medina (2010) Manual sobre protección catódica galvánica para estructuras sumergidas disponible en: <http://proteccioncatodicaastmblobspolt.com/>
- [3] Puri Ballus Vol II (2001) Enciclopedia Temática Auto Evaluativa Barcelona-España pág. 200
- [4] Guillerdolf (2012) Ánodos de sacrificio para protección catódica disponible en: http://guillerdolf.com/index_productos.html
- [5] Cathelco limited (1962) The world leading anti-fouling and corrosión control system Chesterfield, United Kingdom disponible en: <http://www.1and1.cathelco.com/>