



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 28 de abril de 2022.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALUMINIO, COBRE Y LATÓN SUMERGIDOS EN LA MEZCLA TERNARIA  $\text{LiNO}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$ ", que presenta el alumno **Israel Flores Guadarrama**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*

<b>DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA</b>
<b>DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN</b>
<b>DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ</b>
<b>DR. ROY LÓPEZ SESENES</b>
<b>DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ</b>

Se adiciona efirma UAEM



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

#### Sello electrónico

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ** | Fecha:2022-04-29 10:03:52 | Firmante

aD2ZEEEloni/evYmgfjr+7VlITq79+sqWbzcg2X+uDmXsufPVLyF9IKoUOlt3riRsBnV7m17K2JtZsI9ncLuTuwdzYfQzbXehfwfzuoODx5WYfySExoR441SnDvIO9/FG3rG5MqoX1OvhGrijK9RpnFOFMAzhip3Rj4ZdpetaLvQaLj4TYfPexTWYRsfHR5JaUGi2mysQJkZGLUJwNdojUtoZBLrutAwuvtGh50bif0OGdkv4cE5FqifOoHt1OpTjEhTGTqYKtYK/S0CBcDJV1udd4y7vW4weUknjPj7mEI01fEWmh40FVUBX+PIKTaAvX5zXD/dlZXMIxDg==

**JORGE URUCHURTU CHAVARIN** | Fecha:2022-04-29 12:50:41 | Firmante

LPuXSH2v4kKvPb5ipQmqYQbGbkfbsTslSB9zgxY5y/Ve5qWxLUaY26NR0ZLMb2jMBz1FngAotpm2DHNGzdEFd+KuhVgCUywlSfCHDOaCZ99CDJ/WaZJ8/yDzBCpwsqZi4fRxsAvn3P3fgVNO5JJBZ689OuplB+CEKQfeYEK65EVSMM8yxdW04dFkuojRa2KmphXhO8xMqNunNcbunPIBU3XjWh8FabjfrrenlvyCAqKB3SWSLCRGXR9Jypjg9uLwCWGzYlbcstN3vlxvG/ZzRadFaYz3nPvE/6w/CUQVZSj5wzXG9B7FPpJyCeBxuJ38nLSUo5Ahrp2SBZA==

**ROY LOPEZ SESENES** | Fecha:2022-05-02 14:02:22 | Firmante

i0ujG9195Xi+7mZi9O07KjjimDV8vZ8zHUBYwJdWcW0pOFAYa5hMXTZXTxi/BUAg3RoMCsErlo2RTvjdlXqcNEI/3H4hWVR2Q9yHi3cnh01q0wuApMldwdMpwzj8Go4Fb5tI7BeKHdBB3CuLl8cyPLbJssd7LeCu8XQaioxoGFg6nOcjAaeec83jdqraXjzJ5iFV871NCctf9ACBnzeKLT4H2ztcQfCQZT1SrFuawwGIZ5my5IPYwXUmDNIjXYV0Hx56ucF/5hT2XsFijwGLEaVnCfky5P0x507f5Vm/aQx2RM8eSwN29ED0BTBG1PMIURFCV47APipArjRuXA==

**MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ** | Fecha:2022-05-15 19:44:52 | Firmante

XupatTb9dc6sUY5kUm1raEOfv+VoUqLxfocKAVNxiNqq9XICVeN8KYZY3tyVij5DkbK9ij7CMZVoAEZplPovVPM7P+pDjPInR4rcWxKa4rWAaDzXcHhCRtjnknYwccN0whVODmOdl0b0iuhVUVVJbcP4+2tUID7sFaLwncoo1+wraOBIElM7MHfFixEOykX8/YgD94pe+2qyQkU6ERywhHjIPMbGtM9OFDQiOek8hYoY0Ad68stBzOhZyZqI++CVqKe1Uy/jgwMz/ML2f0B7E5MIRGrksSZOFWmnlRz+hdb2zivGCCajp0UnkFepOVpfeMPZ4Wg3q6o9upjX8A==

**MARYNA VASILIVNA VLASOVA** | Fecha:2022-06-03 17:12:28 | Firmante

uf+myRaUZBwbDQ0P3vD1wdKJocCqYQBAze5jESn4zUsuQC14UJ2Lty0cHDGQv4K+i3hXgXtslx8ADvOMc1YRAqxmmHZWWAtoSs/KZbGN8mxhrem4bKNTfZfh5l/vYe01L/xlRLwDbkxYY6v5ec7WOGzG3/MTaP1Hijn7uF/+srapePxsm0eHJ+viZCMLyP3FLc06F0gbV94ygrTJ55V11mQ9CN/EH+akaEvgRhj/BuQwop3HYu7sd+e1381CaNi99sKaLrZrPlBgVr+1QG1f5KJW0sNEWxU0ZAa7T1akrIXl8hclBaLMWAwmfS6v4M85RRu8To2v8a3Bre/WA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



zhnbCt2H

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/qJqyph3ogKdbGqHFyTXCYDfYt1tzhJ>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALUMINIO,  
COBRE Y LATÓN SUMERGIDOS EN LA MEZCLA TERNARIA**  
 **$\text{LiNO}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS PRESENTA**  
**ISRAEL FLORES GUADARRAMA**

**DIRECTOR(ES): DR. J. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**(Co) DR. ROY LÓPEZ SESENES**

**NOMBRE DE LOS SINODALES**

**DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA**

**DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ**

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARRÍN**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**AGOSTO, 2022**

**Dedicatoria**

A mi familia y pareja por su apoyo incondicional.

Yo creo que desde muy pequeño mi desdicha y mi dicha al mismo tiempo fue el no aceptar las cosas como dadas.

Julio Cortázar

## **Agradecimientos**

Al centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP) por permitirme pertenecer al programa de maestría.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante la maestría con convenio No. 1044518.

A mi asesor, Dr. José Gonzalo González Rodríguez por permitirme trabajar bajo su tutela, así como el apoyo brindado.

A mi co-asesor, Dr. Roy Lopez Sesenes por su apoyo y consejos en las diferentes etapas del proyecto.

A mis revisores, Dra. Maryna Vasilivna Vlasova, Dra. Marisol Guizado Rodríguez, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por sus observaciones y correcciones.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

## Índice

Dedicatoria .....	I
Agradecimientos .....	II
Resumen.....	III
Abstract.....	V
Capitulo 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Antecedentes .....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	5
1.3 Justificación.....	5
1.4 Hipótesis.....	6
1.5 Objetivo general .....	6
1.5.1 Objetivos específicos .....	6
1.6 Alcance.....	7
Capitulo 2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Corrosión.....	8
2.1.1 Clasificación de la corrosión .....	8
2.2 Corrosión electroquímica.....	9
2.2.1 Celda electroquímica .....	10
2.3 Reacciones de Oxido-Reducción.....	11
2.3.1 Potencial estándar de reducción .....	12
2.3.2 Espontaneidad de las reacciones redox .....	13
2.3.3 Efecto de la concentración en la <i>fem</i> de celda.....	15
2.4 Técnicas electroquímicas .....	16
2.4.1 Potencial de circuito abierto (OCP) .....	16
2.4.2 Curvas de polarización (CP).....	17

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

2.4.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	20
2.4.4	Ruido electroquímico (ENA).....	25
2.5	Industria de refrigeración .....	29
2.5.1	Refrigeración por absorción.....	30
2.5.2	Corrosión en sistemas de refrigeración.....	31
Capitulo 3.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Materiales de prueba .....	34
3.2	Preparación de las soluciones.....	35
3.3	Arreglo experimental.....	36
3.3.1	Técnicas electroquímicas .....	37
3.3.2	Análisis superficial .....	38
Capitulo 4.	RESULTADOS.....	39
4.1	Cobre.....	39
4.1.1	Potencial de circuito abierto (OCP) .....	39
4.1.2	Curvas de polarización (CP).....	42
4.1.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	50
4.1.4	Ruido electroquímico (ENA).....	56
4.1.5	Análisis superficial .....	62
4.2	Latón .....	65
4.2.1	Potencial de circuito abierto (OCP) .....	65
4.2.2	Curvas de polarización (CP).....	68
4.2.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	75
4.2.4	Ruido electroquímico (ENA).....	81
4.2.5	Análisis superficial .....	88
4.3	Aluminio.....	91
4.3.1	Potencial de circuito abierto (OCP) .....	91

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

4.3.2	Curvas de polarización (CV).....	94
4.3.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	100
4.3.4	Ruido electroquímico (ENA).....	106
4.3.5	Análisis superficial .....	113
Capitulo 5.	Conclusiones.....	116
Referencias.....		118



# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Sistema ABR. Adaptado de Papadopoulos et al. (2019) .....	2
Figura 2.1 Tipos de corrosión. Adaptado de Alsimet (2015) .....	8
Figura 2.2 Celda electroquímica. Tomada de R. Askeland & J. Wright (2016, P. 803) .....	10
Figura 2.3 Media celda utilizada para medir el potencial de electrodo de cobre en condiciones estándar. Tomada de R. Askeland & J. Wright (2016) .....	12
Figura 2.4 Hipotético diagrama de polarización catódico y anódico. Tomado de ASTM Standars (2012).....	18
Figura 2.5 Grafico hipotético de polarización catódica y anódica para un ánodo pasivo. Tomado de ASTM Standars (2012).....	19
Figura 2.6 Grafico hipotético de polarización catódica y anódica para un cátodo pasivo. ....	20
Figura 2.7 Representación gráfica del diagrama de Nyquist correspondiente a un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al. (2011) .....	22
Figura 2.8 Grafica de Bode $ Z $ vs $f$ , correspondiente a la impedancia de un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al. (2011) .....	23
Figura 2.9 Grafico de Bode de ángulo de fase ( $\theta$ ) vs $f$ , correspondiente a la impedancia de un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al., (2011) .....	24
Figura 2.10 Circuito simple de Randles. Tomado de Ramírez-Reyes & Uruchurtu-Chavarín (2011) .....	25
Figura 2.11 Celda electroquímica para ruido. Tomada de Casquete G. (2016). ....	26
Figura 2.12 Espectros de ruido electroquímico. Tomado de Casquete G. (2016).....	27
Figura 2.13 Sistema ABR. Adaptado de Papadopoulos et al. (2019) .....	31
Figura 3.1 Probetas de trabajo .....	35

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Figura 3.2 Mezclas de trabajo: a) LiBr/H <sub>2</sub> O, b) LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O, c) CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O y d) CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O .....	36
Figura 3.3 Celda electroquímica.....	37
Figura 4.1 Variación del valor OCP de Cobre a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C. ....	41
Figura 4.2 Grafico de Arrhenius para los valores de $i_{corr}$ del Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .....	43
Figura 4.3 Diagramas de CP de Cobre a 25°C, 50°C y 80°C .....	49
Figura 4.4 Diagramas de Nyquist de Cobre a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .....	53
Figura 4.5 Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Cobre a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C. ....	54
Figura 4.6 Grafico de Arrhenius para los valores de $R_p$ del Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .....	55
Figura 4.7 Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .....	56
Figura 4.8 Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .....	57
Figura 4.9 Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .....	58
Figura 4.10 Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .....	59
Figura 4.11 Grafico de Arrhenius para los valores de $R_n$ del Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.....	60
Figura 4.12 a) Microestructura del cobre, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos....	62

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Figura 4.13 Aspecto de la superficie del Cobre corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C , c - d) 50°C y f - g) 80°C .	64
Figura 4.14 Diagramas de OCP de Latón a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C	67
Figura 4.15 Grafica de Arrhenius para los valores de $i_{corr}$ del Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C	69
Figura 4.16 Diagramas de CP de Latón a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	74
Figura 4.17 Diagramas de Nyquist de Latón a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	78
Figura 4.18 Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Bronce a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	79
Figura 4.19 Grafico tipo Arrhenius para los valores de $R_p$ para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .	80
Figura 4.20 Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo LiBr/H <sub>2</sub> O a 25°C, 50°C y 80°C .	81
Figura 4.21 Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a 25°C, 50°C y 80°C	83
Figura 4.22 Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a 25°C, 50°C y 80°C	84
Figura 4.23 Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a 25°C, 50°C y 80°C	85
Figura 4.24 Grafica de Arrhenius para los valores de $R_n$ para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C	86
Figura 4.25 a) Microestructura del cobre, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos.	88

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Figura 4.26 Aspecto de la superficie del Latón corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C , c - d) 50°C y e - f) 80°C .	90
Figura 4.27 Variación del valor OCP de Aluminio a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	93
Figura 4.28 Grafico de Arrhenius para los valores de $I_{corr}$ para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .	95
Figura 4.29 Diagramas de CP de Aluminio a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	99
Figura 4.30 Diagramas de Nyquist de Aluminio a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	103
Figura 4.31 Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Aluminio a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	104
Figura 4.32 Grafico de Arrhenius para los valores de $R_p$ para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .	105
Figura 4.33 Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	107
Figura 4.34 Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	108
Figura 4.35 Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	109
Figura 4.36 Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C .	110
Figura 4.37 Grafico tipo Arrhenius para los valores de $R_n$ para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .	111
Figura 4.38 a) Microestructura del aluminio, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos.	113

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Figura 4.39 Aspecto de la superficie del Aluminio corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C, c - d) 50°C y e - f) 80°C ..... 115

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

## Lista de Tablas

Tabla 1.1 Valores de Conductividad Térmica y Densidad. Adaptada de D. Callister & G. Rethwisch (2014) .....	4
Tabla 2.1 Potencial estándar de reducción en agua a 25°C. Tomada de E. Brown et al. (2003) .....	13
Tabla 2.2 Rangos de $LI$ para diferentes procesos de corrosión. Tomada de Suresh et al., (2019).....	27
Tabla 2.3 Valores de Skewness y Kurtosis para varios procesos de corrosión. Tomada de Suresh et al. (2019). .....	29
Tabla 3.1 Composición química de los materiales de prueba. ....	34
Tabla 4.1 Valores de $E_{corr}$ para Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .....	42
Tabla 4.2 Valores de $\bar{X}$ , $\sigma$ , $\sigma^2$ y $LI$ para Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C. ....	61
Tabla 4.3 Valores de $E_{corr}$ para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .....	68
Tabla 4.4 Valores de $\bar{X}$ , $\sigma$ , $\sigma^2$ y $LI$ para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C. ....	87
Tabla 4.5 Valores de $E_{corr}$ para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C. ....	94
Tabla 4.6 Valores de $\bar{X}$ , $\sigma$ , $\sigma^2$ y $LI$ para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.....	112

## Resumen

En este trabajo se evalúa el efecto del  $\text{CaCl}_2$  y el  $\text{LiNO}_3$  sobre la corrosión del aluminio cobre y latón, en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . Las pruebas se hicieron a 25, 50 y 80°C, y se varió la concentración individual del  $\text{CaCl}_2$  y el  $\text{LiNO}_3$ , así mismo se hicieron pruebas en la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2$ - $\text{LiNO}_3$ - $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . Para esto se utilizaron las mediciones de potencial a circuito abierto (OCP), curvas de polarización (CP), espectroscopia de impedancia (EIS) y ruido electroquímico (ENA). Las muestras corroídas se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Se mostró que el valor de  $E_{\text{corr}}$  a 25°C para el cobre sumergido en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  es el más activo, con la adición por separado y en conjunto de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{LiNO}_3$  el valor de  $E_{\text{corr}}$  se tornó hacia valores más nobles. Este comportamiento se conserva con la elevación de la temperatura, a excepción de la mezcla  $\text{CaCl}_2$ - $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , la cual presentó los valores de  $E_{\text{corr}}$  más activos. Las curvas de polarización de las diferentes mezclas en la rama anódica presentan un máximo de  $I_{\text{corr}}$  y una corriente límite catódica, sin embargo, la corriente límite catódica desaparece con la adición de  $\text{LiNO}_3$ . Los diagramas de impedancia electroquímica no muestran una modificación en el mecanismo de corrosión del cobre con la adición por separado y en conjunto de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{LiNO}_3$ , a su vez las pruebas de ruido electroquímico señalan como principal mecanismo de corrosión a la generación de picaduras sobre la superficie, las cuales aumentan en presencia con la elevación de la temperatura de trabajo de acuerdo a lo observado en el microscopio electrónico de barrido.

El latón obtuvo un comportamiento similar al cobre para la prueba de OCP y CP las cuales muestran una zona de pasivación adicional previa al máximo de densidad de corriente, generada por la presencia de  $\text{Zn}$  en la aleación, dicha zona de pasivación se ve disminuida con la adición de  $\text{CaCl}_2$  y aun más con el aumento de temperatura. El mecanismo de corrosión mostrado por la

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

prueba de EIS fue similar al observado en Cu, así mismo la prueba de ENA confirmó que el mecanismo de corrosión por picadura es el que predomina sobre la superficie del material. Bajo el microscopio se observó que la presencia y el tamaño de las picaduras aumentaba con el incremento de la temperatura.

El valor de  $E_{\text{corr}}$  a 25°C para el aluminio sumergido en la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O presenta el valor más noble, con la adición por separado y en conjunto de CaCl<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub> el resultado de  $E_{\text{corr}}$  se tornó hacia valores más activos. Este comportamiento se conserva con el aumento de temperatura, a excepción de la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O, la cual presento los resultados de  $E_{\text{corr}}$  más nobles. La curva de polarización de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O mostro una zona de pasivación la cual con la adición de LiNO<sub>3</sub> se veía favorecida. Sin embargo, con la adición de CaCl<sub>2</sub> y el aumento de temperatura dicha zona se veía mitigada y a su vez se veía favorecía la formación de una corriente limite catódica. Los diagramas de impedancia electroquímica muestran una modificación en el mecanismo de corrosión del aluminio con el aumento de la temperatura y no por la adición por separado y en conjunto de CaCl<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub>, a su vez las pruebas de ruido electroquímico señalan como principal mecanismo de corrosión a la generación de picaduras sobre la superficie, las cuales aumentan en presencia con el aumento de la temperatura de trabajo de acuerdo con lo observado en el microscopio electrónico de barrido.



## Abstract

A study on the effect of the addition of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{LiNO}_3$  on the corrosion behaviour of aluminum, copper, and Brass, in the  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  mixture had been carried out. Tests were done at 25, 50 y 80°C at different  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{LiNO}_3$  concentrations. Used techniques include open circuit potential monitoring, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and noise. Corroded specimens were analyzed by detailed scanning electron microscopy studies.

Results show that value of  $E_{\text{corr}}$  at 25°C for copper immersed in the  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  mixture is the most active, with the separate and joint addition of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{LiNO}_3$ , the value of  $E_{\text{corr}}$  turned towards more noble values. This behavior is preserved with the increase in temperature, except for the  $\text{CaCl}_2$ - $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  mixture, which presented the most active  $E_{\text{corr}}$  values. The polarization curves of the different mixture in the anodic branch present a maximum of  $I_{\text{corr}}$  and cathodic current limit, however, the cathodic limit current disappears with the addition of  $\text{LiNO}_3$ . The electrochemical impedance diagrams did not show a modification in the corrosion mechanism of copper with the separate and joint addition of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{LiNO}_3$ , in turn, the electrochemical noise test point to the generation of pitting on the surface as the main corrosion mechanism, which increase in presence with the increase of the working temperature according to what is observed in a scanning electron microscope.

Brass showed a behavior similar to copper for the OCP test and, in turn, for the CP they showed a passivation zone prior to the maximum current density generated by the presence of Zn in the alloy, said passivation zone is reduced with the addition of  $\text{CaCl}_2$  and even more with the increase in temperature. The corrosion mechanism shown by the EIS test was like that observed in Cu, likewise the ENA test confirmed that the pitting corrosion mechanism is the one

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

that predominates on the surface of the material. Under the microscope it was observed that the presence and size of the pits increased with increasing temperature.

Results show that value of  $E_{\text{corr}}$  at 25°C for aluminum immersed in the LiBr/H<sub>2</sub>O mixture is the most noble value, and that with the separate and joint addition of CaCl<sub>2</sub> and LiNO<sub>3</sub>, the  $E_{\text{corr}}$  value turned towards more active values. This behavior is preserved with the increase in temperature, except for the LiNO<sub>3</sub> mixture, which presented the most noble  $E_{\text{corr}}$  values. The polarization curve of the LiBr/H<sub>2</sub>O showed a passivation zone which with the addition of LiNO<sub>3</sub> was favored, however, with the addition of CaCl<sub>2</sub> and the increase in temperature, said zone was mitigated and in turn favored the formation of a cathodic current limit. The electrochemical impedance diagrams show a modification in the corrosion mechanism of aluminum with the increase in temperature and not by the addition of CaCl<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub> separately and together, in turn, the ENA test confirmed that the pitting corrosion mechanism is the one that predominates on the surface of the material. Under the microscope it was observed that the presence and size of the pits increased with increasing temperature.

## Capitulo 1.INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

El calentamiento global es un hecho indiscutible, se sabe que del año 1906 a 2005, la temperatura global aumento aproximadamente 0.74°C (Yin et al., 2020). Se prevé que la temperatura media de la superficie aumente en aproximadamente 4.4 °C para fines de siglo en comparación con el periodo 1976 y 2005 (Yaduvanshi et al., 2021). Esto ha orillado a la comunidad científica a desarrollar nuevas tecnologías ecológicas que sean capaces de ahorrar energia y contaminar en menor cantidad para disminuir el impacto que podría llegar a tener el calentamiento global en generaciones futuras.

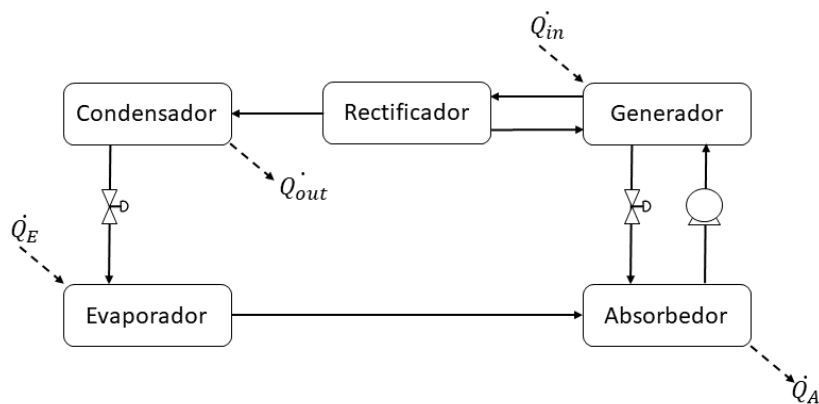
Hoy en día la mayoría de las instalaciones modernas de zonas habitacionales, así como de trabajo utilizan energia eléctrica para alimentar los servicios de iluminación, refrigeración y maquinaria. Esta energia eléctrica proveniente en su mayoría de fuentes fósiles la cual genera dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como producto residual de su combustión, el cual es un gas de efecto invernadero.

Durante el verano las necesidades de refrigeración están cubiertas por máquinas de aire acondicionado alimentadas con electricidad. Estos equipos son muy comunes en casa y la escasez de energia se relaciona con ellos, la cual será de gran preocupación para varias ciudades (Gomri, 2013)(Monné et al., 2011).

Para resolver esta problemática se han desarrollado equipos de refrigeración alternativos. Donde las tecnologías por absorción son unas de las más prometedoras ya que pueden ser impulsadas por energia solar o por exceso de calor, disminuyendo así las emisiones de  $\text{CO}_2$  y el consumo de energia eléctrica (Mahesh & Kaushik, 2012).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

En la **Figura 1.1** se muestra el diagrama del proceso de refrigeración por absorción (ABR) de efecto único. El proceso emplea una mezcla de fluidos de trabajo que comprenden de un refrigerante y un absorbente.



**Figura 1.1** Sistema ABR. Adaptado de Papadopoulos et al. (2019)

La fuente de calor proporciona calor ( $\dot{Q}_{in}$ ) a la mezcla en el generador, donde el refrigerante se separa de la mezcla líquido refrigerante/absorbente restante y fluye aun condensador a alta presión, donde se rechaza el calor ( $\dot{Q}_{out}$ ). Para algunos tipos de fluidos como  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  u orgánicos, la separación se realiza mediante un rectificador. Luego el líquido refrigerante se expande en una válvula de estrangulamiento y pasa al evaporador donde se produce el enfriamiento al eliminar el calor ( $\dot{Q}_E$ ) del medio que se enfría. Por último, la mezcla de refrigerante/absorbente sale por el otro lado del generador donde es conducida al absorbedor, para rechazar el calor ( $\dot{Q}_A$ ). Allí se mezcla con el refrigerante puro procedente del evaporador y la mezcla líquida resultante se bombea de vuelta al generador para completar el ciclo (Papadopoulos et al., 2019)

El sistema ABR depende en gran medida de las características químicas y termodinámicas del fluido de trabajo. El fluido de trabajo es la tecnología central del ciclo de

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

refrigeración por absorción. Este fluido está compuesto generalmente de dos tipos de materiales con diferente punto de ebullición (Zhou et al., 2021). Donde el compuesto con el punto de ebullición más bajo es el refrigerante y el componente con un punto de ebullición más alto es el absorbente.

Hoy en día se emplean mezclas de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  como fluidos de trabajo más comunes. La mezcla de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  tiene un alto rendimiento de absorción, pero la temperatura de generación de vapor es alta y se necesita un equipo de rectificación. Además de eso el uso de  $\text{NH}_3$  limita la aplicación en interiores debido a su toxicidad (Chen et al., 2020). Debido a esto las mezclas de  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  presentan ventajas considerables como la no toxicidad de la solución, la no volatilidad del absorbente de  $\text{LiBr}$ , lo que representa la eliminación del rectificador y el alto valor de vaporización del  $\text{H}_2\text{O}$  como refrigerante. Sin embargo, solo se puede obtener una capacidad de enfriamiento por encima de  $0^\circ\text{C}$  debido al punto de congelamiento del agua, además de que contiene una sal de metal alcalino la cual al cristalizarse puede generar problemas de corrosión (Mohtaram et al., 2019), asimismo el rendimiento del sistema aun no es satisfactorio para su aplicación comercial.

El entusiasmo por estudiar estos dos pares de trabajo ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ ) aumentó rápidamente con el fin de superar las restricciones anteriormente mencionadas. En la búsqueda de alternativas, existen tres direcciones principales a saber, líquidos iónicos, sales inorgánicas y compuestos orgánicos. Al mismo tiempo también se busca que puedan exhibir baja toxicidad y corrosividad, un desempeño amigable con el ambiente, así como evitar la zona de rectificación.

Li et al. (2018) reportaron la generación de una mezcla ternaria de  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  para un ciclo de refrigeración por absorción impulsado por energía solar donde las temperaturas de recolección solar requeridas para la refrigeración a  $7.0^\circ\text{C}$  fueron

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

80.3°C, que fue 7.7°C menor que la basada en el sistema LiBr/H<sub>2</sub>O . Además, el coeficiente de rendimiento (COP) fue reportado 0.04 % más alto, todo esto bajo las mismas condiciones. Estos resultados dan pie a la posible aplicación de la mezcla cuaternaria en los sistemas de refrigeración por absorción en lugar del uso del par de trabajo de LiBr/H<sub>2</sub>O .

Complementario al análisis de la mezcla cuaternaria se realizaron pruebas de pérdida de masa a 80°C y pH 9.7 para determinar la velocidad de corrosión proponiendo al acero inoxidable 316L como material de estructura y al cobre como material del intercambiador de calor, obteniendo 1.67 y 1.82  $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$  respectivamente, siendo la velocidad para el cobre menor que la velocidad mostrada en la solución de LiBr/H<sub>2</sub>O .

Los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión de cobre abren la ventana a la investigación de sus aleaciones para su posible aplicación como material de estructura en los sistemas ABR, en base a la conductividad térmica comparada con el acero inoxidable 316L . Así mismo se propone al aluminio como otro posible material de estructura, debido a su mayor conductividad térmica y su menor densidad en comparación con el acero inoxidable 316L , dichos valores se observan en la **Tabla 1.1**.

**Tabla 1.1** Valores de Conductividad Térmica y Densidad. Adaptada de D. Callister & G.

Rethwisch (2014)

Aleación	Conductividad Térmica ( $W/m \cdot K$ )	Densidad ( $g/cm^3$ )
Cobre <sup>a</sup>	398.0	8.9
Aluminio	247.0	2.7
Latón	120.0	8.5
Bronce	42.0	8.9
Acero 316L <sup>a</sup>	15.9	7.8

<sup>a</sup> Materiales de referencia utilizados en el estudio de pérdida de masa

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

También se vuelve de suma relevancia evaluar el efecto de la concentración del  $\text{LiNO}_3$  debido a que este compuesto funciona como inhibidor de corrosión de las soluciones de  $\text{LiBr}$  a altas temperaturas (Luo & Su, 2013), así mismo evaluar el efecto de la concentración de  $\text{CaCl}_2$  debido a que los iones libres de cloro pueden despasivar a los aceros (Poursaee et al., 2010)

### 1.2 Planteamiento del problema

Dentro de los compuestos estudiados recientemente se encuentran él  $\text{LiNO}_3$  y el  $\text{CaCl}_2$  en combinación cuaternaria con  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, la solución de  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  representa un problema por si sola, debido a la presencia de iones de bromo ( $\text{Br}^-$ ) es por ello, por lo que el efecto generado por la adición de  $\text{CaCl}_2$  puede generar una mayor cantidad de efectos no deseados en los materiales de construcción de sistemas ABR como corrosión, ya que estos también se encontrarían expuestos a iones de cloro ( $\text{Cl}^-$ ).

Por lo que se hace necesario estudiar los efectos de la adición del  $\text{LiNO}_3$  y el  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión a tres diferentes temperaturas de trabajo a conocer 80, 25 y 50°C.

### 1.3 Justificación

Los metales y sus aleaciones son atacados por el ambiente en el que se encuentran debido a que funciona como electrolito generando un proceso de degradación que se conoce como corrosión, el cual sucede a partir de reacciones electroquímicas. Todos los procesos comerciales diseñados para funcionar de manera continua tienen problemas de falla prematura por corrosión, incluidos los sistemas ABR donde el fluido de trabajo funciona como electrolito, las fallas generadas por la interacción del fluido con el material de construcción pueden significar paradas y operaciones de mantenimiento costosas.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Por lo tanto, la comprensión de los principios de corrosión y control son de gran interés para la industria y la investigación para el análisis de impacto en la sociedad y medio ambiente. Por lo cual, en este proyecto de investigación se busca determinar los efectos de las concentraciones del  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión presentes en la superficie metálica con base a tres diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C.

### **1.4 Hipótesis**

Al llevar a cabo las pruebas para determinar el efecto de la concentración del  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  a tres diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C para determinar el efecto de la temperatura sobre los procesos de corrosión de los materiales de construcción propuestos, ya que el  $\text{CaCl}_2$  aumenta la velocidad de corrosión y el  $\text{LiNO}_3$  la disminuye.

### **1.5 Objetivo general**

Evaluar el efecto de la adición del  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  a tres diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C sobre los procesos de corrosión del aluminio, cobre y latón.

#### **1.5.1 Objetivos específicos**

Determinar el efecto de la adición del  $\text{LiNO}_3$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión presentes en el aluminio, cobre y latón a diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C.



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Determinar el efecto de la adición del  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión presentes en el aluminio, cobre y latón a diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C.

Determinar el efecto de la temperatura en la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión presentes en el aluminio, cobre y latón a diferentes temperaturas de trabajo 80 , 25 y 50°C .

### **1.6 Alcance**

El presente trabajo de investigación pretende comparar el efecto de la concentración de  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  sobre los procesos de corrosión a una única temperatura de trabajo de 80°C . De igual manera evaluar el efecto de la temperatura sobre los procesos de corrosión de la superficie de los materiales propuestos para la construcción de los sistemas ABR.

## Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

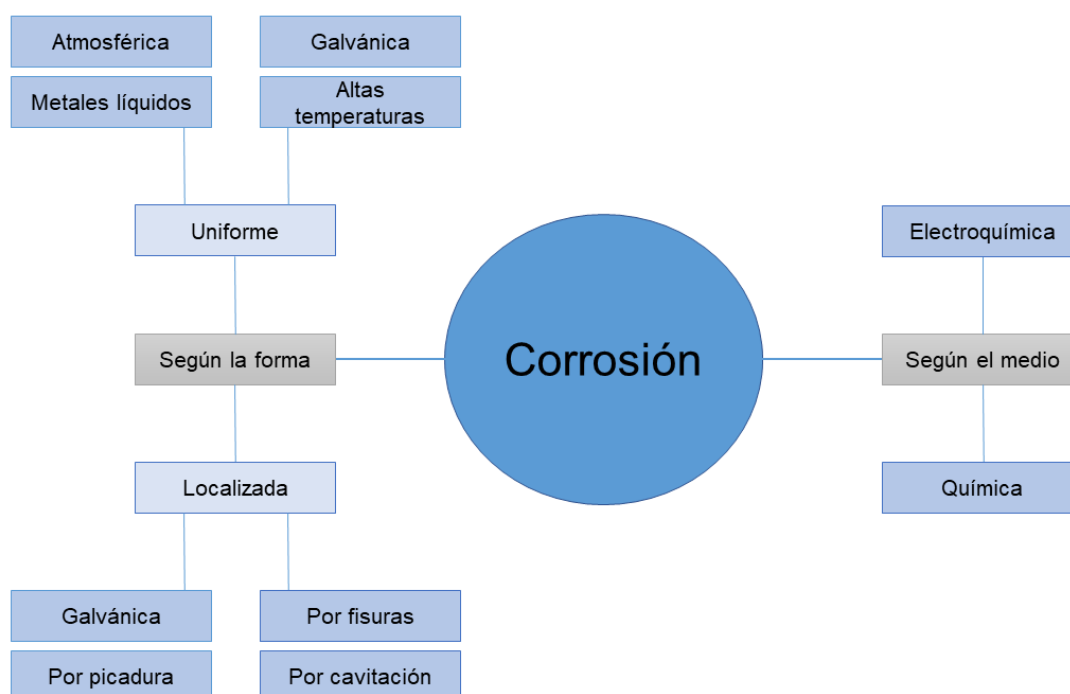
### 2.1 Corrosión

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por el medio que lo rodea, esta se lleva a cabo por medio de reacciones de oxido reducción.

La corrosión se manifiesta de distintas formas y a causa de distintos fenómenos. Los tipos de corrosión se pueden clasificar de diferentes maneras.

#### 2.1.1 Clasificación de la corrosión

El proceso de corrosión se desarrollará de acuerdo con la naturaleza del material y al medio que rodea, por ello existen diversos tipos de corrosión. En la **Figura 2.1** se muestra una forma común de clasificarlos mediante dos categorías: según el medio y segundo la forma.



**Figura 2.1** Tipos de corrosión. Adaptado de Alsimet (2015)

### ***Según la forma***

Se refiere a la manera en la que se presenta la corrosión sobre la superficie metálica. La corrosión uniforme se presenta de manera homogénea sobre la superficie del material y por lo tanto conduce a una reducción del espesor relativamente uniforme (Bardal, 2004). La corrosión localizada, al contrario de la uniforme, se presenta en zonas específicas del material, determinadas tanto por la naturaleza del material, la geometría y las condiciones del medio que lo rodea (Salazar Jiménez, 2015)

### ***Según el medio***

Se refiere a la manera en la que el material interactúa con el medio que lo rodea. Si durante la interacción con el medio (acuoso) se realiza transferencia de electrones hablamos de un mecanismo electroquímico. El medio químico, al contrario del electroquímico, solo ocurre el ataque de la sustancia química, pero no la transferencia de electrones. Por lo que también se podría entender como una degradación de este.

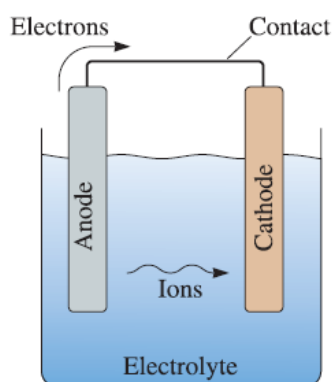
## **2.2 Corrosión electroquímica**

Cuando dicho ataque se lleva a cabo dentro de un medio acuoso se le conoce como corrosión electroquímica, es la forma más común de ataque en metales.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que indica la existencia de una zona anódica, una catódica y un medio electrolito, generando un circuito eléctrico que recibe el nombre de celda electroquímica (R. Askeland & J. Wright, 2016). Este tipo de sistema se recrea deliberadamente en los laboratorios para estudiar los fenómenos de oxidación y reducción que suceden sobre la superficie de los metales.

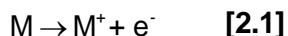
### 2.2.1 Celda electroquímica

En la **Figura 2.2** podemos observar el diagrama de una celda electroquímica la cual está compuesta por un ánodo, un cátodo, además de una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Ambos materiales están sumergidos en un electrolito.

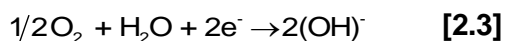


**Figura 2.2** Celda electroquímica. Tomada de R. Askeland & J. Wright (2016, P. 803)

La reacción que se lleva a cabo sobre la superficie del ánodo es la reacción de oxidación, en donde el metal ( $M$ ), pierde electrones ( $e^-$ ). Esta reacción está descrita por la **Ec. 2.1**



Las reacciones más comunes que se llevan a cabo sobre la superficie del cátodo son la evolución de hidrógeno **Ec. 2.2** y la reducción de oxígeno **Ec. 2.3**.



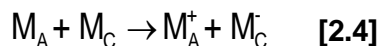
Para garantizar la conducción iónica en el sistema es necesario el empleo de soluciones que contengan iones disueltos, lo que equivale a contar con cargas positivas y negativas en la solución. Este tipo de soluciones son conocidas como electrolitos, los cuales están en contacto con el cátodo y el ánodo.

### 2.3 Reacciones de Oxido-Reducción

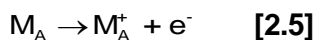
Las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del ánodo y del cátodo, son llamadas reacciones de oxido-reducción (redox). Son un tipo de reacción donde sucede la transferencia de electrones entre dos especies (ánodo y cátodo) simultáneamente.

La sustancia que hace posible que otra sustancia se oxide es el agente oxidante. El agente oxidante al retirar electrones de la otra sustancia reduce su número de oxidación. De manera análoga el agente reductor, sede electrones, por lo cual su número de oxidación aumentara (E. Brown et al., 2003).

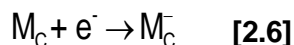
La **Ec. 2.4** representa la forma general de una reacción redox. En esta se denota al material oxidante ( $M_C$ ) y al reductor ( $M_A$ ) en el espacio de los reactantes. Después de que la transferencia de electrones sea realizada habrá una reducción en los números de oxidación como se muestra en el espacio de los productos.



El estudio de la ecuación general se realiza separando la reacción en dos semi reacciones, la de oxidación y la de reducción. En la **Ec. 2.5** podemos observar la semi reacción de oxidación, en donde el material  $M_A$  cede un electrón.



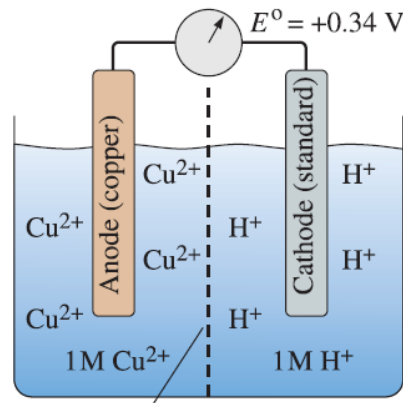
La **Ec. 2.6**, es la semi reacción de reducción, en donde el material  $M_C$  toma el electrón cedido de  $M_A$ , para reducir su número de oxidación.



El número de electrones que pierde la semi reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones que gana la semi reacción de reducción.

### 2.3.1 Potencial estándar de reducción

Para determinar la tendencia de un material a ceder electrones, se mide la diferencia de potencial entre el metal y un electrodo estándar de hidrogeno por medio de una semicelda, como se muestra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** Media celda utilizada para medir el potencial de electrodo de cobre en condiciones estándar. Tomada de R. Askeland & J. Wright (2016)

El metal se encuentra sumergido en una solución 1 mol ( $M$ ) de sus iones. El electrodo de referencia está formado por un material inerte como el platino, el cual solo conduce electrones, pero no reacciona con el electrolito en el que se encuentra inmerso, que suele ser de iones de hidrogeno ( $H^+$ ).

Cada uno de los electrodos establece su propio potencial de electrodo. Al medir el voltaje entre los dos electrodos cuando se abre el circuito, se obtiene la diferencia de potencial. El potencial del electrodo de hidrogeno se hace de manera arbitraria igual a cero volts. Si el metal tiene una mayor tendencia a ceder electrones que el electrodo de hidrogeno, entonces el potencial del metal es negativo, es decir, el metal es anódico con respecto al electrodo de hidrogeno. Si el potencial del metal es positivo, el metal es catódico con respecto al electrodo de hidrogeno (R. Askeland & J. Wright, 2016)

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La **Tabla 2.1** muestra el potencial estándar de electrodo con respecto a reacciones de reducción; se denotan como  $E_{\text{red}}^{\circ}$ .

**Tabla 2.1** Potencial estándar de reducción en agua a 25°C. Tomada de E. Brown et al. (2003)

Potencial (V)	Media reacción de reducción
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$
+0.96	$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

El potencial de celda,  $E_{\text{celda}}^{\circ}$ , está dado por la **Ec. 2.7**

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{c}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{a}) \quad [2.7]$$

Donde  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{c})$  representa el potencial de reducción de la especie que se reduce y  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{a})$

el potencial de oxidación de la especie que se oxida.

### 2.3.2 Espontaneidad de las reacciones redox

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda proporciona la fuerza electromotriz (*fem*) que empuja los electrones a lo largo del circuito externo. La *fem* de una

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

celda depende de las reacciones específicas que se llevan a cabo en el cátodo y ánodo, de las concentraciones de los reactivos y productos, así como de la temperatura.

El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), es una medida de la espontaneidad de un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes. Puesto que la *fem* ( $\bar{E}$ ), de una reacción redox indica si la reacción es espontánea, la *fem* y el cambio de energía libre están relacionados según la **Ec. 2.8**.

$$\Delta G = -nFE \quad [2.8]$$

Donde  $n$  es un número positivo sin unidades que representa el número de electrones que se transfieren en la reacción. La constante  $F$  es la constante de Faraday, la cual indica la cantidad de carga eléctrica de 1 mol electrones, tiene un valor de:

$$1F = 96,500 \text{ C/mol} = 96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol} \quad [2.9]$$

Los valores  $n$  y  $F$  son positivos. Por lo tanto, el valor de  $\Delta G$  dependerá del valor de  $\bar{E}$  en la **Ec. 2.8**. Se pueden presentar dos casos:

- Un valor positivo de  $\bar{E}$  como un valor un valor negativo de  $\Delta G$  indican que la reacción es espontánea
- Un valor negativo de  $\bar{E}$  como un valor un valor positivo de  $\Delta G$  indican que la reacción es no espontánea

Cuando todos los reactivos y productos se hallan en su estado estándar, se puede modificar la **Ec. 2.10** para relacionar  $\Delta G^\circ$  con  $E^\circ$ .

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [2.10]$$



### 2.3.3 Efecto de la concentración en la *fem* de celda

La concentración de reactivos dentro de la celda electroquímica cambia con respecto al tiempo generando productos. La *fem* decae paulatinamente hasta que  $E = 0$ , punto en el cual se dice que la celda está muerta. Este es el punto en donde las concentraciones de reactivos y productos dejan de cambiar, están en equilibrio.

La relación de la *fem* de la celda respecto a la concentración, se obtiene a partir del cambio de energía libre respecto a la concentración. El cambio de la energía libre ( $\Delta G$ ), guarda relación con el cambio de energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [2.11]$$

La cantidad  $Q$  es el cociente de reacción, cuya forma es la de la expresión de la constante de equilibrio salvo que las concentraciones son las que existen en la mezcla de reacción en un momento dado.

Al sustituir la **Ec. 2.8 – 2.10** en la **Ec. 2.11** se obtiene

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Despejando  $E$  de la ecuación se obtiene la ecuación de Nernst (**Ec. 2.12**)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad [2.12]$$

La ecuación se representa en términos de  $\log_{10}$ , a condiciones estándar ( $T = 298K$ ), de modo que la ecuación se simplifica a

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln 10 \quad [2.13]$$

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Esta ecuación nos permite encontrar la *fem* que una celda produce en condiciones no estándar, o bien determinar la concentración de un reactivo o producto midiendo la *fem* de la celda.

### 2.4 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas ayudan a la comprensión de los procesos de corrosión sobre la superficie de los materiales, están pueden ser potencioestáticas, potencio dinámicas y galvano estáticas.

#### 2.4.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

Las mediciones de potencial se han utilizado ampliamente para la interpretación del comportamiento de materiales en soluciones acuosas. Se sabe que la corrosión de los materiales en un ambiente acuoso es de naturaleza electroquímica. Esto significa que sobre la superficie ocurren dos reacciones simultaneas e irreversibles, la reacción anódica (**Ec. 2.1**) y catódica (**Ec. 2.2 – 2.3**).

De acuerdo con el principio de superficie equipotencial, todas las áreas anódicas y catódicas se polarizan entre sí para alcanzar un solo valor el cual se conoce como potencial de circuito abierto (OCP) o potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

Las mediciones de OCP son fáciles y rápidas de realizar debido a que no involucran la perturbación del sistema, y por lo tanto no comprometen la muestra.

En las mediciones de OCP se registra el potencial generado por la superficie de la muestra con respecto a un electro de referencia a través del tiempo, mientras que no fluye una corriente neta a través del circuito externo. Por lo tanto, estas mediciones pueden proporcionar una idea de la carga superficial del electrodo de trabajo durante el proceso de inmersión (Cohen-Atiya & Mandler, 2003).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

El potencial de las áreas anódicas depende esencialmente de la interacción del metal con sus iones en solución en la superficie. Cuando la reacción del electrodo involucra uno de los constituyentes de la solución, lo que suele ser el caso en la reacción catódica, en la superficie del metal se forma un producto insoluble involucrando los iones metálicos liberados durante la oxidación, el potencial estará determinado por el producto de solubilidad del precipitado (Calderón et al., 2006).

### 2.4.2 Curvas de polarización (CP)

El cambio de potencial a partir del estado de equilibrio, como resultado del flujo de corriente se conoce como polarización.

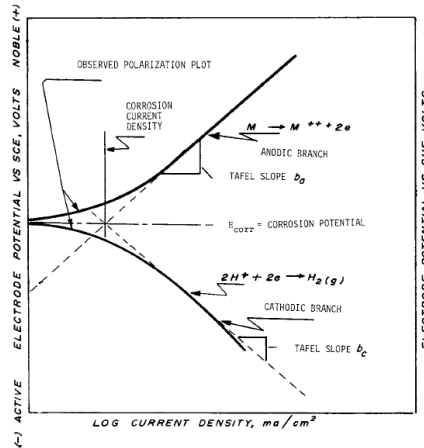
Al aplicar un sobrepotencial en dirección anódica y catódica se puede observar la relación lineal entre el potencial ( $E$ ) y el logaritmo de la corriente ( $\text{Log } i$ ). La región donde se presenta esta linealidad es conocida como la región de Tafel (Genesca, 2008).

$$i_{\text{app}} = i_{\text{corr}} \left[ \exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right\} \right] \quad [2.14]$$

Donde  $i_{\text{app}}$  es la densidad de corriente aplicada,  $i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente y  $E - E_{\text{corr}}$  es la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión.

La **Figura 2.4** representa la expresión gráfica que se obtiene, esta refleja la relación entre el potencial impuesto y la densidad de corriente, y se conocen como Curvas de polarización.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 2.4** Hipotético diagrama de polarización catódico y anódico. Tomado de ASTM Standards (2012).

Por lo tanto, cuando  $E \gg E_{\text{corr}}$  y  $i_{a,M} \gg |i_{c,Ox}|$ , se obtiene la relación para el sobrepotencial de la reacción anódica ( $\eta_a$ ), conforme a la relación:

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i}{i_{\text{corr}}}\right) \quad [2.15]$$

Para la curva catódica ( $\eta_c$ ), cuando  $E \ll E_{\text{corr}}$  y  $i_{a,M} \ll |i_{c,Ox}|$ , la relación está dada por:

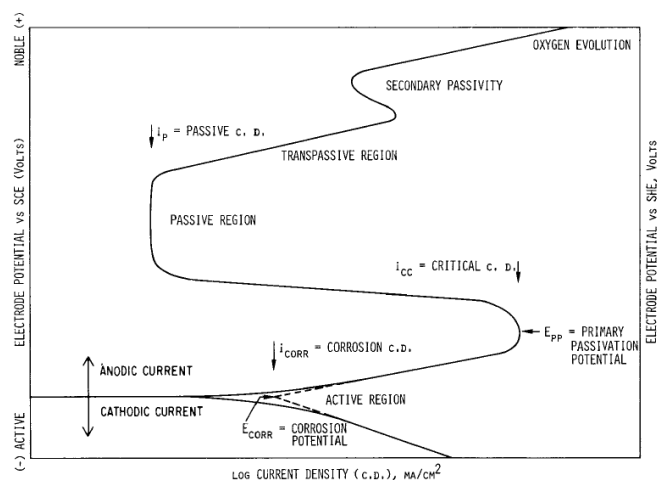
$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{|i|}{i_{\text{corr}}}\right) \quad [2.16]$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son la pendiente anódica y catódica de Tafel.

Las dos líneas de Tafel se cruzan en el punto de coordenadas ( $E_{\text{corr}}$ ,  $\text{Log}_i$ ) que hacen posible la estimación de la densidad de corrosión mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel.

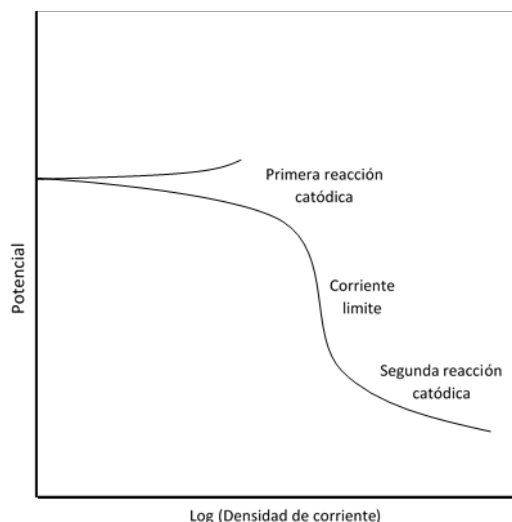
Del sobre potencial aplicado se pueden obtener diferentes comportamientos, tanto en la rama anódica como catódica.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 2.5** Grafico hipotético de polarización catódica y anódica para un ánodo pasivo. Tomado de ASTM Standars (2012).

En la **Figura 2.5** se muestran las posibles regiones presentes en la polarización anódica. Donde la región activa corresponde a la disolución metálica. Con el incremento del potencial se presenta una pasivación primaria donde la densidad de corriente se ve disminuida. Dicha disminución es debida a la generación de una zona de pasivación provocada por productos de corrosión protectores, inhibidores o recubrimientos adheridos al a superficie del metal que impiden la disolución de este. Cuando el potencial llega a cierto limite se presenta la ruptura de esta capa pasiva, comenzando nuevamente la disolución del material, a esta zona se le conoce como zona transpasiva. La zona de la segunda pasivación y la evolución de oxígeno se consiguen a potenciales bastante altos.



**Figura 2.6** Grafico hipotético de polarización catódica y anódica para un cátodo pasivo.

En la **Figura 2.6** se muestran las posibles regiones presentes en la polarización catódica. Donde la primera región corresponde a los procesos dominados por transferencia de carga, donde la primera reacción puede representar la evolución de hidrogeno. Sin embargo, en medios donde existe la presencia de oxígeno se hace presente una corriente limite en donde la forma de la curva estará representada por la suma de dos reacciones: la evolución de hidrogeno y la reducción de oxígeno, donde la reacción dominante será la reducción de oxígeno la cual dependerá de la velocidad de disolución del oxígeno en el medio (controlado por transporte de masa) (Flitt & Schweinsberg, 2005). Conforme el potencial incrementa de manera negativa se pueden presentar reacciones secundarias correspondientes a las especies presentes en el medio.

### **2.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) para obtener la respuesta correspondiente de la interfaz metal-solución (Flores et al., 2011). La

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

respuesta generada permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión) y también se puede usar para calcular la velocidad de corrosión.

En la teoría de corriente continua cuando la frecuencia es igual a 0 Hz, se define la resistencia que impide el flujo de electrones en el circuito por la Ley de Ohm.

$$E = IR \quad [2.17]$$

En donde el potencial ( $E$ ) se define en volts, la corriente ( $I$ ) en amperio y la resistencia ( $R$ ) en ohm. En el caso de una señal de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, el potencial se define de la siguiente manera

$$E = IZ \quad [2.18]$$

En donde  $Z$  representa la impedancia, cuyas unidades son también ohm, como el caso de la resistencia, además puede presentarse como resistiva, capacitiva e inductiva, pues los capacitores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito de corriente alterna.

Hay dos métodos para describir los datos de impedancia que son:

**Componente real ( $Z'$ ) y componente imaginario ( $Z''$ ).**

Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginario de la impedancia total ( $Z''$ ). En donde la impedancia puede ser definida como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad [2.20]$$

Donde  $Z'$  representa el componente en fase o real de la impedancia,  $Z''$  es el componente imaginario o fuera de fase, y  $j$  es un número imaginario con valor de  $\sqrt{-1}$ .

**Módulo de impedancia  $|Z|$  y Angulo de fase  $\theta$**

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

El módulo de impedancia está dado por:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad [2.21]$$

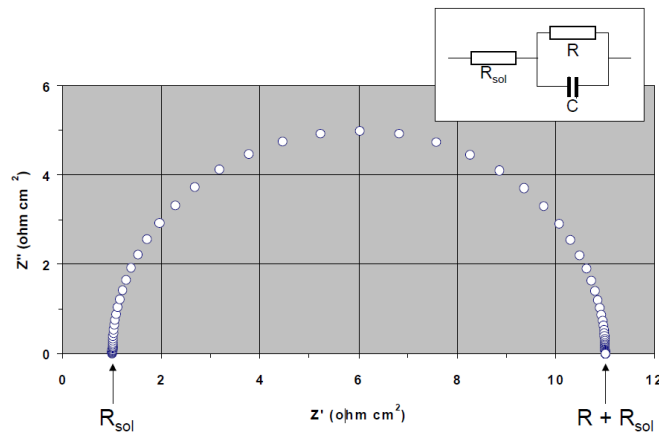
Mientras que el ángulo de fase:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad [2.22]$$

Las representaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

### **Diagrama de Nyquist**

También conocido diagrama de impedancia en plano complejo (**Figura 2.7**), son curvas semicirculares o funciones de varios semicírculos, corresponde a graficar  $Z''$  contra  $Z'$ .



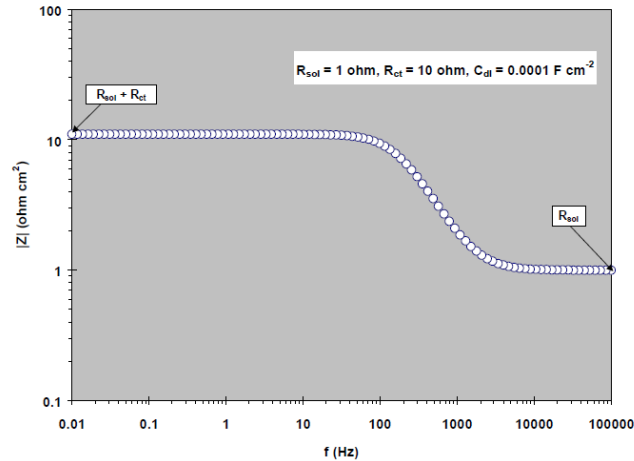
**Figura 2.7** Representación gráfica del diagrama de Nyquist correspondiente a un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al. (2011)

### **Gráficos de Bode**

El diagrama de bode representa la variación de la impedancia real contra la frecuencia graficada en coordenadas log - log. Las representaciones graficas más comunes son:



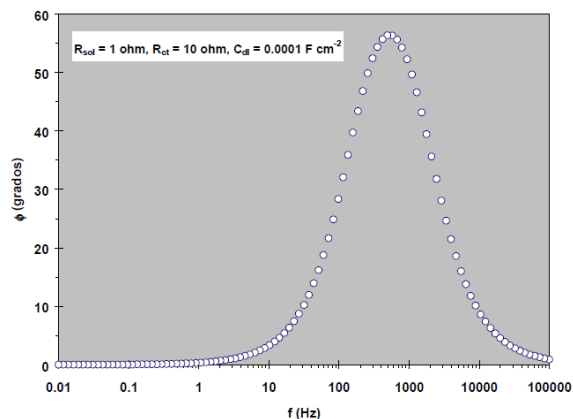
- a) Las **Figura 2.8** representa el logaritmo base 10 del módulo de impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).



**Figura 2.8** Grafica de Bode  $|Z|$  vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al. (2011)

- b) Las **Figura 2.9** representa el ángulo de fase ( $\theta$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



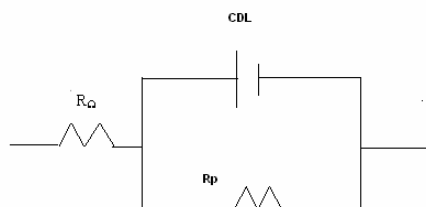
**Figura 2.9** Grafico de Bode de ángulo de fase ( $\theta$ ) vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de un proceso completamente controlado por transferencia de carga. Tomado de Flores et al., (2011)

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información del ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

Los sistemas electroquímicos y ciertos fenómenos físicos relacionados con ellos pueden ser representados por el uso de circuitos equivalentes, los cuales son una combinación de elementos pasivos (resistencias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda la frecuencia de una celda de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir con el comportamiento de una celda electroquímica puede ser prácticamente infinito, pero para que el circuito pueda ser tomado como equivalente existe una condición esencial que es: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física (Ramírez-Reyes & Uruchurtu-Chavarín, 2011)

El circuito equivalente más simple es el circuito equivalente de Randle (**Figura 2.10**), que plantea un proceso completamente controlado por transferencia de carga (**Figura 2.7**).



**Figura 2.10** Circuito simple de Randles. Tomado de Ramírez-Reyes & Uruchurtu-Chavarín (2011)

Donde  $R_{\Omega}$  corresponde a la resistencia a la solución,  $C_{dl}$  es un capacitor que representa la capacitancia de la doble capa electroquímica que está en paralelo con la  $R_p$  que representa la resistencia a la transferencia de carga. Para un caso de un proceso complejo el diagrama de Nyquist cambia, según los procesos que ocurren en el sistema, así mismo se emplean modificaciones el circuito de Randles mediante el uso de otros elementos eléctricos.

### **2.4.4 Ruido electroquímico (ENA)**

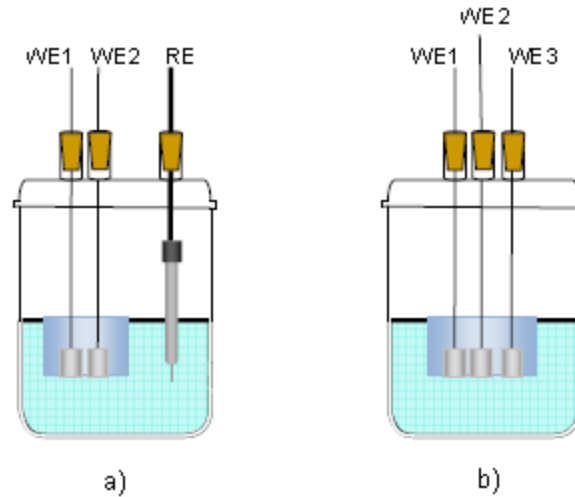
El ruido puede ser definido como cualquier perturbación no deseada que oscurece o interfiere con una señal deseada. Se ha considerado que el ruido surge del hecho de que una corriente eléctrica no es un flujo de fluido constante, sino una serie de partículas. Estas partículas tienen energías cinéticas y, por lo tanto, componentes aleatorios de velocidad, por lo que el flujo no es perfectamente regular y sus irregularidades aparecen como perturbaciones (Loto, 2012).

La medición de ruido electroquímico es una técnica no destructiva y no intrusiva capaz de monitorear cambios básicos en un sistema electroquímico generados por los procesos de corrosión. Esto se logra mediante una medición simultánea de las fluctuaciones de potencial y corriente causadas por las reacciones electroquímicas catódicas y anódicas espontáneas del sistema (Jamali & Mills, 2016) (Gusmano et al., 1996).

El ruido electroquímico se mide entre un electrodo de trabajo o un par de electrodos de trabajo (**Figura 2.11 - a**), acoplados a un amperímetro de resistencia cero (ZRA) y un electrodo

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

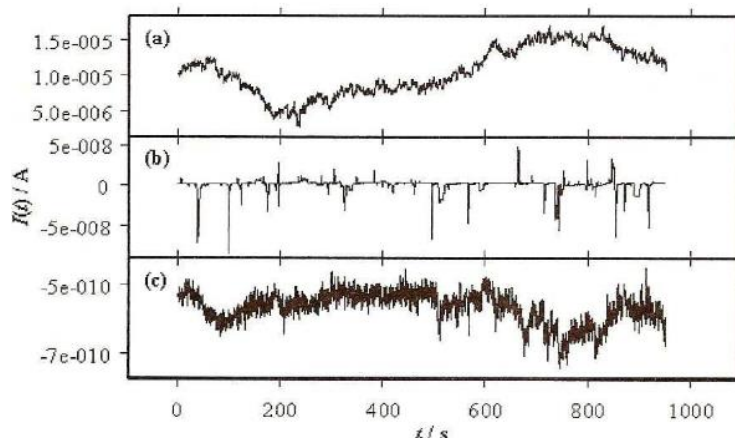
de referencia libre de ruido o un electrodo de pseudo referencia (hecho del mismo material como el de los electrodos de trabajo) (**Figura 2.11 - b**).



**Figura 2.11** Celda electroquímica para ruido. Tomada de Casquete G. (2016).

Un tratamiento matemático de los datos obtenidos permite obtener los espectros de potencial y corriente como se observa en la **Figura 2.12**, donde se realiza detección visual de transitorios de rompimiento (**Figura 2.12 - a**) y repasivación (**Figura 2.12 - c**) o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura (**Figura 2.12 - b**).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 2.12** Espectros de ruido electroquímico. Tomado de Casquete G. (2016).

A estas series de tiempo también se le pueden aplicar varios parámetros estadísticos (Suresh et al., 2019). Algunos de los parámetros más importantes se analizan a continuación:

### **Límite de localización**

Se define como la raíz media cuadrática de la corriente (rms) dividida por la desviación estándar de la corriente ( $\sigma_i$ ). Se ha informado un rango de valores de  $LI$  (Tabla XX) para diferentes mecanismos de corrosión.

**Tabla 2.2** Rangos de  $LI$  para diferentes procesos de corrosión. Tomada de Suresh et al., (2019).

Tipo de corrosión	$LI$
Uniforme	$0.001 < LI < 0.01$
Mixta	$0.01 < LI < 0.1$
Localizada	$0.1 < LI < 1$

### **Desviación estándar**

La desviación estándar de la corriente ( $\sigma_i$ ) y del potencial ( $\sigma_v$ ) representan el estado de corrosión y permiten identificar la naturaleza del ataque.

### **Resistencia EN ( $R_n$ )**

La resistencia EN ( $R_n$ ), se define como la relación entre la desviación estándar del ruido en corriente y en potencial. Se expresa de la siguiente manera:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad [2.23]$$

Se ha encontrado que la  $R_n$  es equivalente a la resistencia a la polarización ( $R_p$ )

### **Skewness y Kurtosis**

La Skewness y la Kurtosis indican el carácter de la distribución de los datos de EN.

La Skewness es la medida de la simetría de la distribución. Un valor de cero implica una distribución simétrica alrededor de la media, mientras que un valor positivo indica un sesgo en dirección positiva y un valor negativo un sesgo negativo respecto a la media (Malo et al., 2002).

Se representa de la siguiente manera:

$$\text{Skewness} = \frac{m_3}{m_2^{2/3}} \quad [2.24]$$

La Kurtosis es la medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. Una Kurtosis de cero implica una forma similar a la distribución normal, mientras que un valor positivo implica una forma con mayor pico y un valor negativo una forma más plana (Malo et al., 2002). Se representa de la siguiente manera:

$$\text{Kurtosis} = \frac{m_4}{m_2^2} \quad [2.25]$$

La Skewness y la Kurtosis se han utilizado para identificar el mecanismo de corrosión. Se han informado valores de Skewness y Kurtosis para identificar el mecanismo de corrosión.

**Tabla 2.3** Valores de Skewness y Kurtosis para varios procesos de corrosión. Tomada de Suresh et al. (2019).

Mecanismo	Potencial		Corriente	
	Skewness	Kurtosis	Skewness	Kurtosis
General	< ±1	< 3	< ±1	< 3
Picadura	< -2	≥ 3	> ±2	≥ 3
Transgranular SCC	+ 4	20	- 4	20
Intergranular SCC≠ 1	- 6.6	18 - 114	1.5 - 3.2	6.4 - 15.6
Intergranular SCC≠ 2	-2 – -6	5 - 45	3 - 6	10 - 60

## 2.5 Industria de refrigeración

Un sistema de refrigeración es aquel sistema capaz de mantener a una temperatura constante un espacio determinado. Los sistemas de calefacción, ventilación, aire acondicionado y refrigeración pertenecen a esta industria, la cual se considera como una de las principales contribuyentes al calentamiento global (Yang et al., 2021).

El refrigerador es un electrodoméstico indispensable dentro de los hogares, así como uno de los principales consumidores de energía. Este representa el 7.2% del consumo de energía en el hogar (Bansal et al., 2011). Su uso en conjunto al aire acondicionado puede llegar a representar el 45% del gasto total de energía en los hogares u oficinas. De acuerdo con el Instituto Internacional de refrigeración de Paris (IIF / IIR) este consumo representaría el 15% de toda la electricidad producida en el mundo (Santamouris & Argiriou, 1994) (Pridasawas, 2011)

El constante aumento en el consumo de energía para las aplicaciones de refrigeración ha ejercido una intensa presión sobre las fuentes de energía convencionales. Además, la creciente

demanda de energía ha elevado los costos, lo que enfatiza la necesidad de la diversificación de las fuentes de energía o la reducción de la tasa de consumo de esta (Nikbakhti et al., 2020).

En la última década, se han aprobado regulaciones y políticas a nivel mundial con el objetivo de reducir la huella ambiental total de las unidades de refrigeración, reduciendo el consumo y producción de refrigerantes con un alto impacto en el ambiente (Sieres et al., 2021).

### ***2.5.1 Refrigeración por absorción***

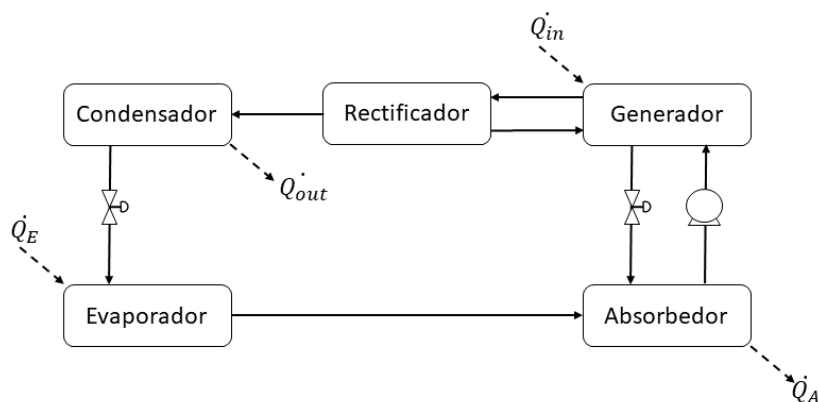
Los sistemas de absorción son una tecnología prometedora, debido a que funcionan con energía solar o calor excedente.

En tiempos recientes ha aumentado el interés en introducir esta tecnología en las aplicaciones de aire acondicionado o refrigeración, tratando así de disminuir la emisión de CO<sub>2</sub> y el consumo de energía fósil. Además, dado que las mezclas de trabajo en el sistema de absorción son compatibles con la naturaleza, no son dañinas para la capa de ozono (Mahbubul et al., 2018).

La refrigeración por absorción tiene diferentes configuraciones, incluido el ciclo de efecto único, el ciclo de doble efecto, el ciclo de doble elevación, el ciclo GAX y otros ciclos (Xu & Wang, 2016)

En la **Figura 2.13** se muestra el diagrama del proceso de refrigeración por absorción (ABR) de efecto único. El proceso emplea una mezcla de fluidos de trabajo que comprenden de un refrigerante y un absorbente.





**Figura 2.13** Sistema ABR. Adaptado de Papadopoulos et al. (2019)

La fuente de calor proporciona calor ( $\dot{Q}_{in}$ ) a la mezcla en el generador, donde el refrigerante se separa de la mezcla líquido refrigerante/absorbente restante y fluye al condensador a alta presión, donde se rechaza el calor ( $\dot{Q}_{out}$ ). Para algunos tipos de fluidos como  $NH_3/H_2O$  u orgánicos, la separación se realiza mediante un rectificador. Luego el líquido refrigerante se expande en una válvula de estrangulamiento y pasa al evaporador donde se produce el enfriamiento al eliminar el calor ( $\dot{Q}_E$ ) del medio que se enfría. Por último, la mezcla de refrigerante/absorbente sale por el otro lado del generador donde es conducida al absorbedor, para rechazar el calor ( $\dot{Q}_A$ ). Allí se mezcla con el refrigerante puro procedente del evaporador y la mezcla líquida resultante se bombea de vuelta al generador para completar el ciclo (Papadopoulos et al., 2019)

### 2.5.2 Corrosión en sistemas de refrigeración

Las mezclas de trabajo más comunes utilizadas en los sistemas de absorción son bromuro de litio-agua ( $LiBr/H_2O$ ) y amoníaco-agua ( $NH_3/H_2O$ ).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La mezcla de trabajo  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  es popular debido a que no presenta peligro por cristalización y su capacidad para hacer hielo. Sin embargo, los sistemas de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  necesitan rectificador y no pueden usar materiales de cobre o latón. Debido a su toxicidad, el amoníaco está prohibido en algunos países y solo se permite en aplicaciones especiales (Medrano et al., 2001).

Por ello la mezcla de trabajo  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  es más ampliamente utilizada debido a que no es toxica. Sin embargo, la aplicación comercial de dicha mezcla de trabajo es escasa porque el rendimiento del sistema aun no es satisfactorio y no puede alcanzar temperaturas menores a  $0^\circ\text{C}$  (Z. Li et al., 2016). Además, si se enfría, cristaliza y por el incremento de temperatura, aumenta su corrosión (Mohtaram et al., 2018).

Recientemente el entusiasmo por estudiar estos dos pares de trabajo ha aumentado con el objetivo de reducir sus limitaciones. En la búsqueda de alternativas, existen tres direcciones principales a saber, líquidos iónicos, sales inorgánicas y compuestos orgánicos. Al mismo tiempo también se busca que puedan exhibir baja toxicidad y corrosividad, un desempeño amigable con el ambiente, así como evitar la zona de rectificación.

Li et al. (2018) reportaron la generación de una mezcla terciaria de  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  para un ciclo de refrigeración por absorción impulsado por energía solar donde las temperaturas de recolección solar requeridas para la refrigeración a  $7.0^\circ\text{C}$  fueron  $80.3^\circ\text{C}$ , que fue  $7.7^\circ\text{C}$  menor que la basada en el sistema  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . Además, el coeficiente de rendimiento (COP) fue reportado 0.04% más alto, todo esto bajo las mismas condiciones. Estos resultados dan pie a una posible aplicación de la mezcla cuaternaria en los sistemas de refrigeración por absorción en lugar del uso del par de trabajo de  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ .

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Sin embargo también se vuelve de suma relevancia evaluar el efecto de la concentración  $\text{LiNO}_3$  debido a que este compuesto funciona como inhibidor de las soluciones de  $\text{LiBr}$  a altas temperaturas (Luo & Su, 2013), así mismo evaluar la concentración de  $\text{CaCl}_2$  debido a que los iones libres de cloro pueden despasivar a los aceros (Poursaee et al., 2010).

### Capítulo 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales de prueba

A partir de varillas del metal correspondiente, se fabricaron las diferentes probetas. La composición química de las probetas se reporta en la **Tabla 3.1**. Las dimensiones de las probetas fueron 1 cm de altura y 0.9525 cm de diámetro, con un área expuesta de  $0.7480\text{cm}^2$ .

**Tabla 3.1** Composición química de los materiales de prueba.

Material	Composición (% en peso)			
	Cu	Zn	Al	Mg
Cobre	100	-	-	-
Latón	60.88	39.12	-	-
Aluminio	-	-	98.87	1.13

Las probetas fueron soldadas a alambre de cobre para tener continuidad y encapsuladas en resina epoxica dentro de tubos de 1/2 pulg y 3 cm de longitud. Las probetas obtenidas se desbastaron de la zona expuesta con papel esmeril grado 120 - 2000, después fueron lavadas con agua destilada y metanol, siendo secadas con aire caliente. La **Figura 3.1** muestra el resultado final

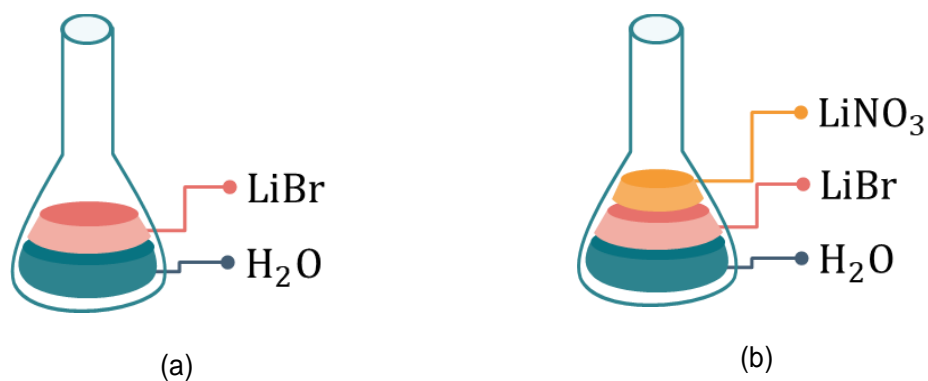


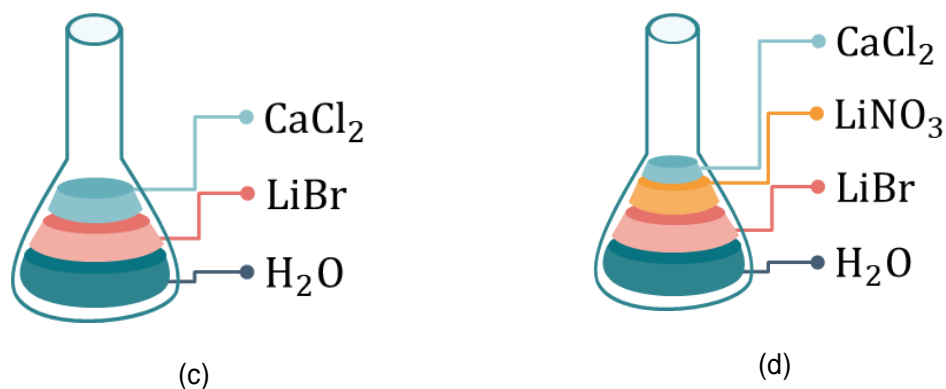
**Figura 3.1** Probetas de trabajo

### 3.2 Preparación de las soluciones

La solución terciaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}$  (8.72:1:1)/ $\text{H}_2\text{O}$  se generó a partir de la combinación de 18.42, 2.11 y 2.11 g de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{LiBr}$  respectivamente, los cuales fueron adicionados en 15.00 g  $\text{H}_2\text{O}$ , para su disolución a  $80^\circ\text{C}$ . Posterior a la disolución se ajusto la temperatura de trabajo a la requerida para su evaluación.

En dicha solución se omitió la adición de  $\text{LiNO}_3$  o  $\text{CaCl}_2$  para generar dos nuevas soluciones binarias, y así evaluar el efecto individual de cada uno de los reactivos sobre los procesos de corrosión en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . La **Figura 3.2** muestra las diferentes soluciones generadas, las cuales fueron evaluadas a  $80^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$ .



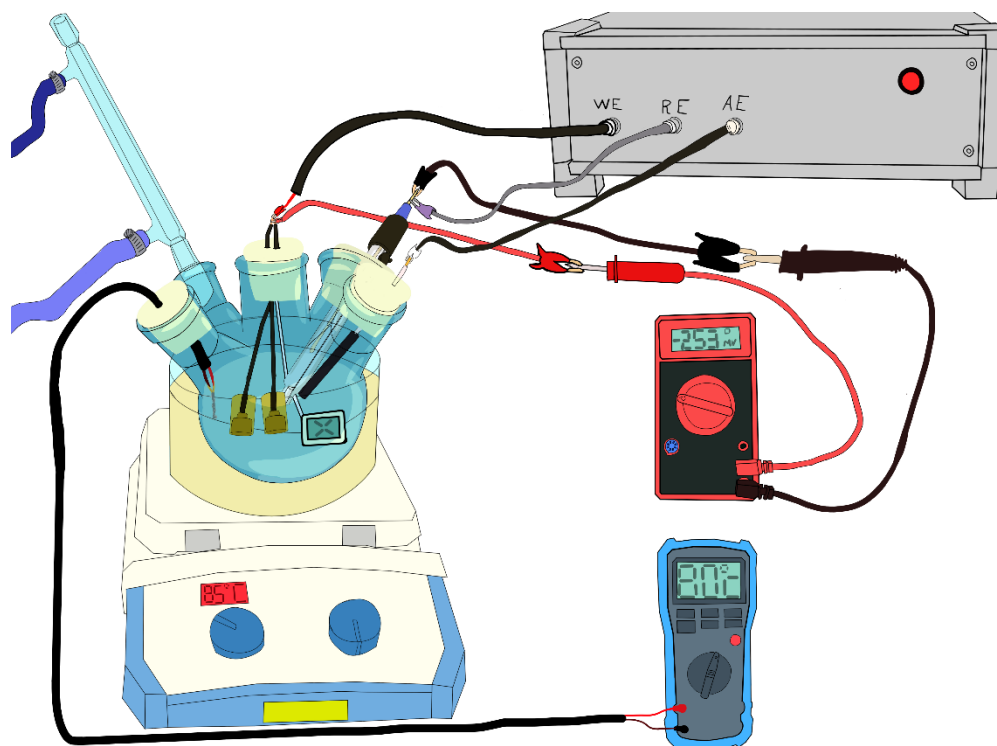


**Figura 3.2** Mezclas de trabajo: a) LiBr/H<sub>2</sub>O , b) LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O , c) CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y d) CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O

### 3.3 Arreglo experimental

Para los diferentes ensayos electroquímicos se empleó una celda electroquímica de 250 ml con un arreglo típico de tres electrodos, adicionando la solución de interés y siendo esta sumergida en un baño de aceite para conservar la temperatura de trabajo. Se utilizó una barra de grafito como electrodo auxiliar (EA), un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia (ER) y las probetas generadas de los diferentes materiales como electrodo de trabajo (W).

La siguiente **Figura 3.3** muestra la celda electroquímica posteriormente descrita.



**Figura 3.3** Celda electroquímica

### **3.3.1 Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas usadas incluyeron medición de potencial a circuito abierto, espectroscopia por impedancia electroquímica, ruido electroquímico y curvas de polarización potencio dinámicas.

La mediación del Potencial de Circuito Abierto (OCP) se realizó en un Potenciostato Gamry Instruments con el software Gamry Framwork, en intervalos de una hora entre el electrodo de trabajo y el de referencia, durante 3600 s .

La prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó en un Potenciostato Gamry Instruments con el software Gamry Framwork, usando una señal de corriente alterna (CA) con una amplitud de  $\pm 10\text{mV}$  con respecto al potencial a circuito abierto en un rango de frecuencia de  $10^4 - 10^{-2}\text{Hz}$  .

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La prueba de Ruido Electroquímico (EN) se realizó en un Potenciostato/Galvanostato ACM Instruments, usando dos electrodos de trabajo del mismo material y tomando 1024 lecturas de corriente y voltaje.

Las Curvas de Polarización (CV) se realizó en un Potenciostato/Galvanostato ACM Instruments, aplicando un sobrepotencial de -1000 a 1000 mV con respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 60 mV/min .

### ***3.3.2 Análisis superficial***

La morfología superficial fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo LEO.



## Capitulo 4. RESULTADOS

### 4.1 Cobre

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la muestra de cobre.

#### 4.1.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

En la **Figura 4.1** se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) para cobre en las diferentes mezclas de trabajo a tres temperaturas distintas.

A 25°C el valor inicial de  $E_{\text{corr}}$  más activo le corresponde a la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O, el cual continua en crecimiento hasta los 3000 s, donde él valor se mostrará constante por el resto de la prueba. Con la elevación de la temperatura a 50°C el resultado de  $E_{\text{corr}}$  muestra un desplazamiento hacia valores más nobles, también se observan zonas de inestabilidad que se atribuyen a la ruptura o disolución de la capa de productos de corrosión. Sin embargo, a 80°C el valor de  $E_{\text{corr}}$  presenta el resultado más activo con respecto a las dos temperaturas anteriores, la presencia de zonas de inestabilidad continua, sin embargo, estas ahora son más cortas a comparación de las observadas a 50°C.

A 25°C con la adición individual y en conjunto de LiNO<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> el valor de  $E_{\text{corr}}$  se ve modificado hacia resultados más nobles.

El valor de  $E_{\text{corr}}$  para la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O arrojó resultados más activos conforme se elevó la temperatura. A 25°C muestra un aumento hacia valores negativos con tendencia a crecer, estabilizándose a los 2000 s. Con la elevación de temperatura a 50°C el valor inicial de  $E_{\text{corr}}$  también incremento, sin embargo, no muestra una tendencia a estabilizarse, debido a que el valor sigue al alza aun al final de la prueba. A 80°C se obtuvieron valores menos activos y

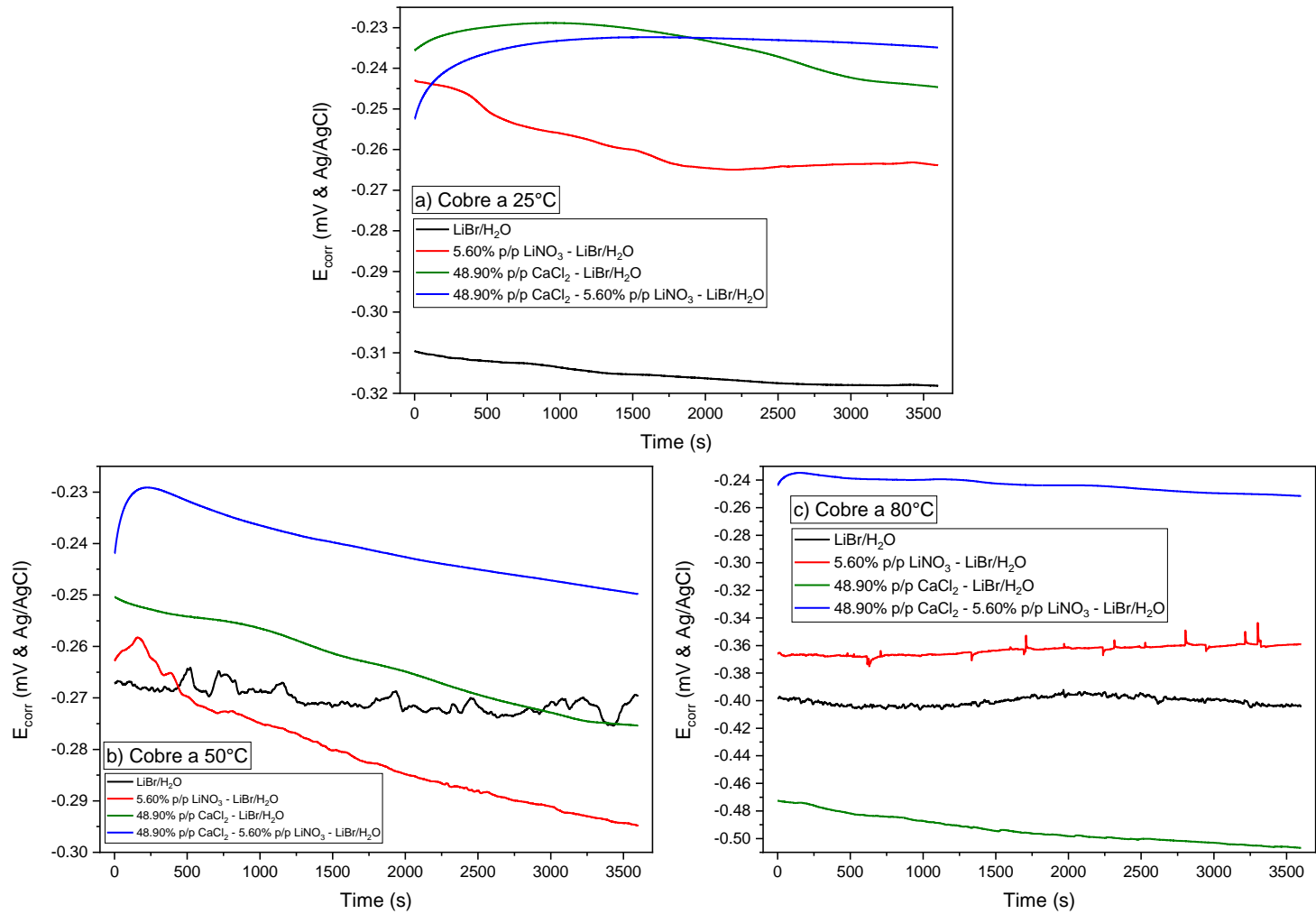
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

constantes con respecto al tiempo del resultado de  $E_{corr}$ , además de la presencia de zonas de inestabilidad, las cuales aumentan en presencia a después de la primera mitad de la prueba.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  también mostró una tendencia hacia valores más activos de  $E_{corr}$  con la elevación de la temperatura de trabajo, comportamiento previamente reportado por Abdulhay & Al-Suhybani (1992) en donde al variar la temperatura en soluciones de  $\text{NaCl}$ , notaron que este se volvía más activo. A  $25^\circ\text{C}$  muestra un comportamiento diferente con respecto a las dos mezclas anteriores, debido a que se observa el crecimiento del valor de  $E_{corr}$  hacia números positivos en los primeros 1000 s, para después decrecer de manera constante a valores más activos. Con la elevación de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  el valor de  $E_{corr}$  la zona de recuperación desaparece, así mismo la tendencia hacia números negativos continua. Por último, a  $80^\circ\text{C}$  mostró un desplazamiento más marcado hacia números negativos con respecto a las anteriores pruebas, observándose el efecto de la temperatura sobre el valor de  $E_{corr}$ , siendo este más activo con el aumento de esta.

El valor de  $E_{corr}$  para la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra un cambio significativo con respecto a la elevación de temperatura, sin embargo, mostró los resultados más nobles a las tres temperaturas. A  $25^\circ\text{C}$  muestra un aumento a valores menos activos hasta un comportamiento constante. Con el aumento a  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  la zona de recuperación hacia valores más nobles disminuye con el aumento de temperatura, para después mostrar un crecimiento hacia números negativos.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.1** Variación del valor OCP de Cobre a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

#### 4.1.2 Curvas de polarización (CP)

La **Tabla 4.1** muestra el resultado del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) en las diferentes mezclas y temperaturas de trabajo calculado a partir de la extrapolación de Tafel. La mezcla de LiBr/H<sub>2</sub>O presenta los valores más activos de  $E_{\text{corr}}$  a excepción de 80°C. Las mezclas de LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O muestran una tendencia hacia números más negativos conforme aumenta la temperatura. Por otro lado, la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O muestra un resultado de  $E_{\text{corr}}$  muy parecidos en todas las temperaturas, además que son los valores más nobles con respecto a las otras mezclas. El comportamiento observado concuerda con los resultados de  $E_{\text{corr}}$  obtenidos en la prueba de OCP, en donde la temperatura hacía que el valor de  $E_{\text{corr}}$  aumenta hacia números más negativos.

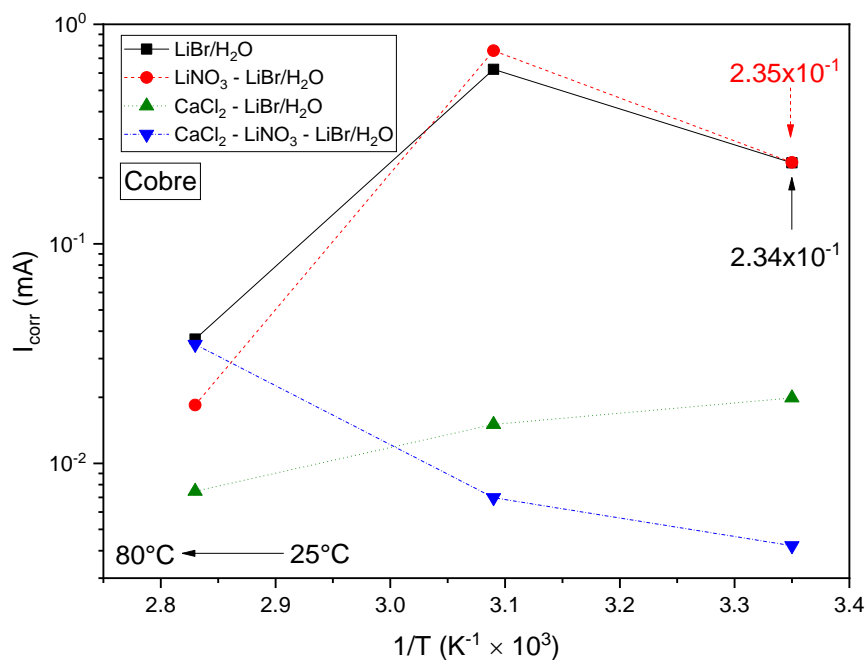
**Tabla 4.1** Valores de  $E_{\text{corr}}$  para Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

Mezcla	Temperatura		
	25°C	50°C	80°C
LiBr/H <sub>2</sub> O	-483mV	-450mV	-533mV
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-436mV	-437mV	-594mV
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-331mV	-354mV	-601mV
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-306mV	-314mV	-308mV

La **Figura 4.2** muestra una gráfica tipo Arrhenius para observar el comportamiento de la densidad de corriente ( $I_{\text{corr}}$ ) a las diferentes temperaturas de trabajo calculada a partir de la extrapolación de Tafel. La mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O y LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O no muestran una tendencia con la temperatura, pero si un comportamiento similar, teniendo los valores de  $I_{\text{corr}}$  más altos a 50°C

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

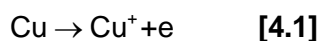
y los más bajos a 80°C. La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  muestra un aumento en el resultado de  $I_{\text{corr}}$  conforme disminuye la temperatura, caso contrario se observa en la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , en donde al disminuir la temperatura los valores de  $I_{\text{corr}}$  disminuyen.



**Figura 4.2** Grafico de Arrhenius para los valores de  $I_{\text{corr}}$  del Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Figura 4.3** muestra las curvas de polarización para las diferentes mezclas en las tres temperaturas de trabajo.

Por encima del  $E_{\text{corr}}$  (zona conocida como rama anódica) existe una región de disolución de cobre conocida como región de comportamiento de Tafel, donde la densidad de corriente aumenta linealmente con el potencial, esto debido a la oxidación de Cu como se muestra en la ecuación 4.1.

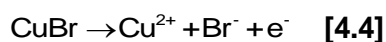
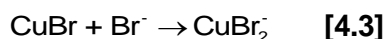


## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

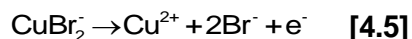
La rama anódica de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O por encima de la zona de disolución muestra una pequeña zona de pasivación, en donde la corriente de pasivación incrementa conforme aumenta la temperatura. Por encima de esta primera pasivación se alcanza el primer máximo de densidad de corriente. Este pico de densidad de corriente y su consiguiente disminución ha sido previamente asociada con la formación y el crecimiento de una capa porosa muy insoluble de complejos de cobre sobre la superficie (CuBr en soluciones de bromuro) (Josefowicz et al., 1993; Lee & Nobe, 1986; W. Li et al., 2011; Zhang et al., 2003).



La zona de disminución de corriente se reduce conforme aumenta la temperatura de trabajo. Posterior a esta zona de disminución, se genera nuevamente un aumento de la densidad de corriente, dicho aumento se debe a la disolución de la capa de CuBr, por los iones bromuro. De acuerdo con Fernández-Domene et al. (2012) suceden dos reacciones que compiten entre sí mismas



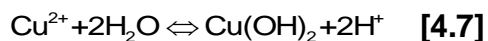
Dado que la disolución de CuBr es muy baja, su disolución se produce en mayoría por la reacción de complejación (**Ec. 4.3**) al mismo tiempo el complejo de CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup> se disuelve generando iones de Cu<sup>2+</sup> (**Ec. 4.5**) (Itagaki et al., 2003)



A altos valores de potencial tiene lugar la formación de especies de cobre (II) (Cu<sup>2+</sup>) a partir de la disolución de los complejos de CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup> y CuBr de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

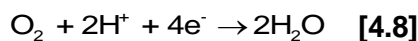


## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

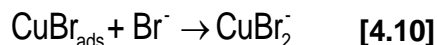


Entre los compuestos predominantes se encuentran los óxidos de cobre, debido a que el CuO es la especie termodinámicamente estable de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Por debajo del valor de  $E_{\text{corr}}$  en la mezcla LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$  existe una corriente límite catódica la cual se hace más remarcable con el aumento de la temperatura. Dicha corriente límite catódica es generada por la limitación de la difusión de las moléculas de oxígeno de la solución hacia la superficie de acuerdo a la ecuación (Meas et al., 2001).



Además Itagaki et al. (2003) propuso las siguientes mecanismos de reacción catódica.



Considerando de esta manera que la velocidad de reducción no solo es determinada por la reducción de oxígeno, sino también por la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  generada por la difusión de  $\text{Br}^-$ .

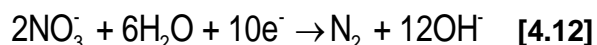
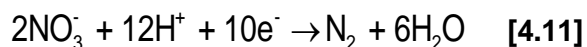
La rama anódica de la mezcla  $\text{LiNO}_3$ -LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$  por encima de la zona de disolución muestra una pequeña zona de pasivación, donde la corriente se incrementa conforme aumenta la temperatura, presentándose una disolución acelerada a  $80^\circ\text{C}$ .

Por encima de esta primera pasivación se alcanza el primer máximo de densidad de corriente, este es alcanzado a valores menores de densidad de corriente a comparación con la mezcla LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$ . Dicho pico de densidad de corriente y su consiguiente disminución puede asociarse con la formación y el crecimiento de una capa porosa muy insoluble de complejos de cobre sobre la superficie.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Posterior a esta zona de disminución se genera nuevamente un aumento de la densidad de corriente, dicho aumento se debe a la disolución de la capa de CuBr, por los iones bromuro, de acuerdo con las **Ec. 4.3 – 4.4**. A diferencia de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O, la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O presenta dos zonas de pasivación posteriores a la zona de disolución, dichas zonas desaparecen conforme aumenta la temperatura de trabajo.

La mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O no presenta una densidad de corriente límite en la rama catódica en ninguna de las tres temperaturas de trabajo (25°C, 50°C y 80°C). Esto se le atribuye a los procesos de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, esta reducción de productos es termodinámicamente posible para la corrosión de cobre en una solución de LiNO<sub>3</sub> (Luo et al., 2017). En donde la reducción NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a N<sub>2</sub> tiene la mayor tendencia a suceder de acuerdo con las siguientes ecuaciones.



La reacción catódica, al no solo depender de la difusión de Br<sup>-</sup> cómo se hacía referencia en las **Ec. 4.9 – 4.10**, y al ser OH<sup>-</sup> un producto de la reacción de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, presenta una tendencia en su pendiente a deprimirse, desvaneciendo la corriente límite generada por la difusión de Br<sup>-</sup>.

La rama catódica de la mezcla de trabajo CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O no muestra una zona de pasivación previa al máximo de densidad de corriente, como la observada en las mezclas LiBr/H<sub>2</sub>O y LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O. Sin embargo, continua con la presencia de su pico de densidad de corriente máxima y su consiguiente disminución, la aparición de este se ve desplazado hacia

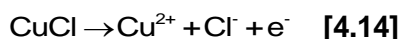
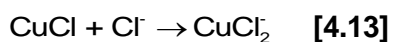


## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

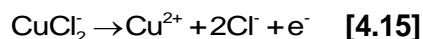
valores de densidad de corriente menores a comparación de los obtenidos con la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O.

Los complejos de cobre (CuX) generados en las reacciones anódicas en soluciones de Br<sup>-</sup> son similares a los generados en soluciones de Cl<sup>-</sup> por lo que la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O generara ambos complejos, desplazando la zona de pasivación hacia la izquierda (Josefowicz et al., 1993; Lee & Nobe, 1986; W. Li et al., 2011).

La estabilidad de los complejos de CuCl esta sujeta en gran medida a la difusión de los iones de Cl<sup>-</sup> a la superficie, así como los complejos de CuBr dependencia de la difusión de los iones de Br<sup>-</sup> a la superficie. Por lo que la disolución de la capa de acuerdo con W. Li et al. (2011) suceden dos reacciones que compiten entre sí mismas (**Ec. 4.13 – 4.14**), por lo que la velocidad de disolución se verá reducida.



Al igual que sucedía con los complejos CuBr, el complejo de CuCl tiene una baja disolución, por lo que su disolución se produce en mayoría por la reacción de complejación (**Ec. 4.13**). La cual se disuelve generando iones de Cu<sup>2+</sup>.



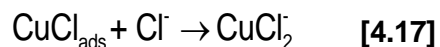
Dando lugar a la formación de especies de Cu<sup>2+</sup> a partir de la disolución de los complejos de CuCl y CuCl<sub>2</sub> de acuerdo con las ecuaciones **4.6 – 4.7**.

Por debajo del valor de E<sub>corr</sub> la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O, presenta una corriente limite catódica la cual se presenta primero a comparación de las otras mezclas de trabajo, además de que crece en tamaño con el aumento de la temperatura. La presencia de esta corriente limite

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

sugiere una limitación de la difusión de las moléculas de oxígeno de la solución hacia la superficie de acuerdo a la ecuación 4.8 (Meas et al., 2001).

A partir de lo propuesto por Itagaki et al. (2003) para el mecanismo de reacción catódica para el complejo de CuBr, se proponen las siguientes ecuaciones para el complejo de CuCl.



Considerando de esta manera que la velocidad de reducción no solo es determinada por la reducción de oxígeno, sino también por la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  generada por la difusión de  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$  hacia la superficie, haciendo que la densidad de corriente límite para  $\text{CaCl}_2$ -LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$  sea más grande que la observada en la solución de LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$ .

La mezcla  $\text{CaCl}_2$ -LiNO<sub>3</sub>-LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$  presenta sobre la rama anódica una primera zona de pasivación, la cual desaparece con el aumento de la temperatura de trabajo. El máximo de densidad de corriente y su consiguiente disminución sufren el mayor desplazamiento hacia la izquierda, presentándose primero en esta mezcla en comparación con las anteriores. Así mismo presenta una densidad de corriente límite la cual se desplaza a hacia la derecha conforme aumenta la temperatura.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

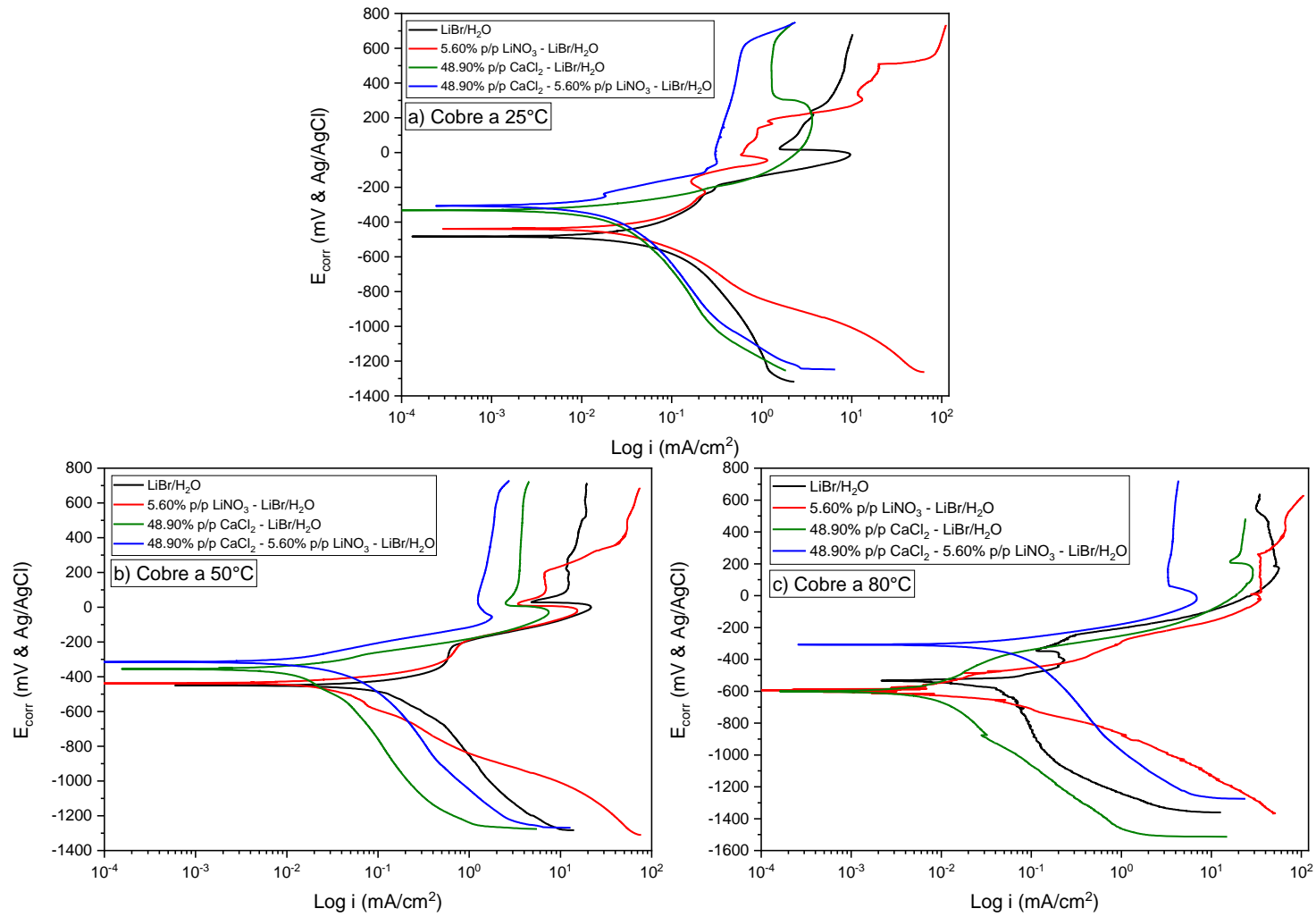


Figura 4.3 Diagramas de CP de Cobre a 25°C, 50°C y 80°C

### 4.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el cobre a tres distintas temperaturas se muestran en la **Figura 4.4 – 4.5**.

A 25°C la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución, que esta a su vez está representada con el primer valor a altas frecuencias del diagrama de impedancia cuyo valor está por encima de las demás mezclas de trabajo, así mismo el ángulo de fase a altas frecuencias crece a un valor cercano a -60°. A bajas frecuencias se tiene la formación de un segundo semicírculo, este representa a los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del material (absorción, adsorción y difusión), esta segunda constante se ve representada por el incremento del ángulo de fase en el rango de frecuencias de 10<sup>-1</sup> - 10<sup>0</sup> Hz.

El mecanismo de corrosión no se ve modificado con el aumento de la temperatura de trabajo.

Con el aumento de la temperatura a 50°C el diámetro del primer y segundo semicírculo se ven reducidos, el ángulo de fase disminuye a valores cercanos a -40° y el valor de impedancia se redujo. A 80°C el diámetro del semicírculo vuelve a aumentar, además existe un desplazamiento del ángulo de fase, localizándose ahora en el rango de frecuencias de 10<sup>1</sup> - 10<sup>3</sup> y con un valor que tiende a -50°.

A 25°C con la adición individual y en conjunto de LiNO<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> hace que el diámetro de los semicírculos generados disminuya, así como modificaciones en el valor de impedancia y ángulo de fase.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra una modificación del mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura.

A  $25^\circ\text{C}$  se observa la generación de un primer semicírculo a altas frecuencias, así como la posible generación de un segundo a bajas frecuencias, el ángulo de fase tiene un valor cercano a  $-55^\circ$  y el valor de impedancia es el segundo más grande a comparación de las demás mezclas de trabajo. Con el aumento de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  el diámetro del semicírculo a bajas frecuencias creció, así como el valor de impedancia, sin embargo, el valor del ángulo de fase disminuyó a valores cercanos a  $-40^\circ$ . A  $80^\circ\text{C}$  se observa el diámetro del semicírculo más pequeño y deprimido a bajas frecuencias lo cual puede atribuirse a un aumento de la velocidad de corrosión, a pesar de eso el ángulo de fase crece en amplitud y valor con respecto a  $50^\circ\text{C}$ .

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra una modificación del mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura.

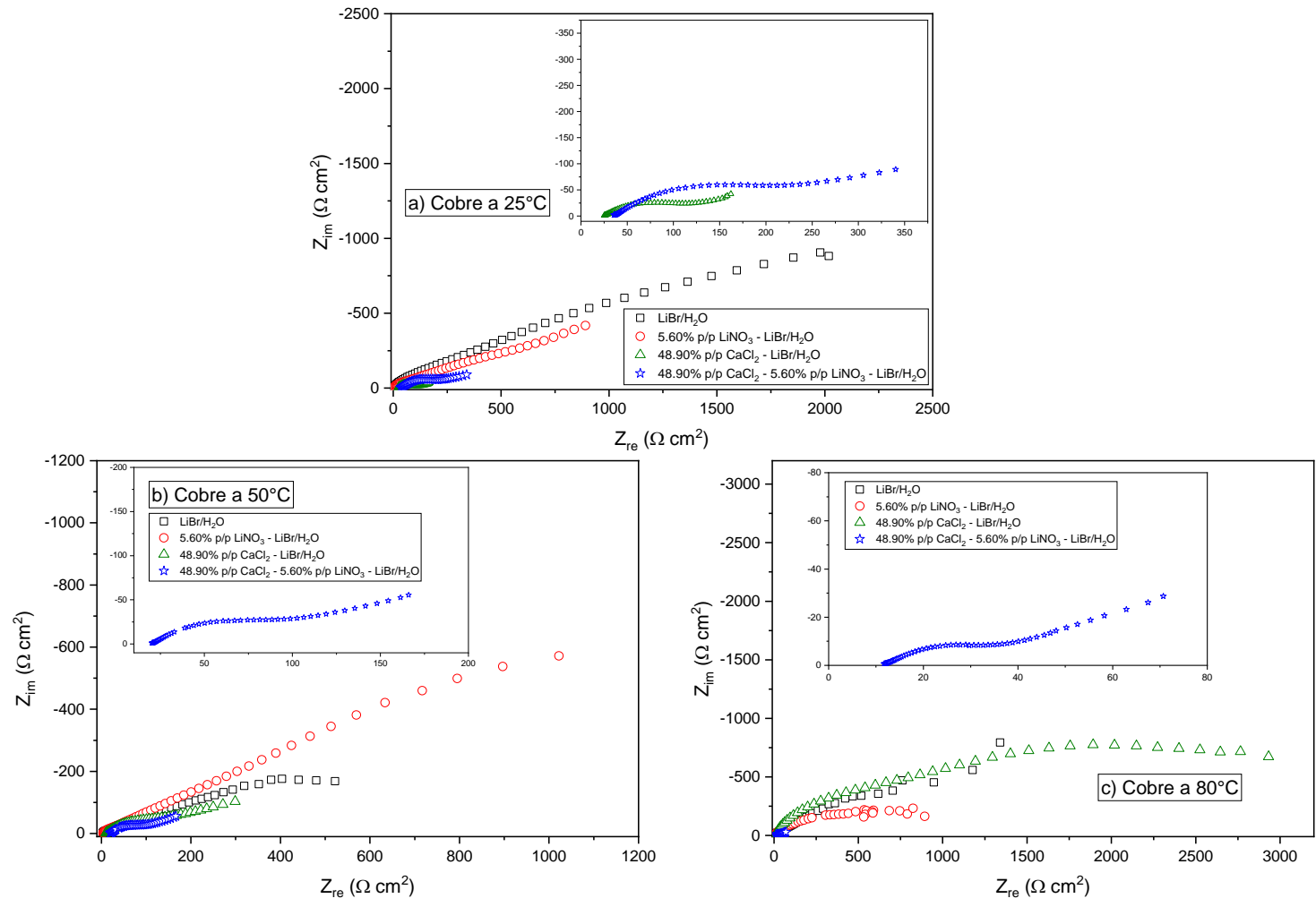
A  $25^\circ\text{C}$  tiene un comportamiento similar a las mezclas anteriores, mostrando un semicírculo deprimido a altas frecuencias y la formación de un segundo semicírculo a bajas frecuencias, estos semicírculos muestran los diámetros más pequeños, así mismo presentan el ángulo de fase y valor de impedancia más pequeño con respecto a las demás mezclas. Con el aumento de temperatura a  $50^\circ\text{C}$  hubo un aumento del diámetro de los semicírculos, así como en el valor de ángulo de fase e impedancia. A  $80^\circ\text{C}$  existe el mayor crecimiento en los diámetros del semicírculo a bajas frecuencias, además se alcanzan los valores de ángulo de fase e impedancia más alto con respecto a las demás mezclas de trabajo.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  presentó el mismo mecanismo de corrosión que las demás mezclas de trabajo, el cual tampoco se vio modificado con el aumento de la temperatura de trabajo.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

A 25°C se tiene la formación de un primer semicírculo a altas y la posible formación de un segundo semicírculo a bajas frecuencias, conforme aumento la temperatura el diámetro disminuyo, teniendo los semicírculos más pequeños a 80°C . Este comportamiento también se observó para el valor de ángulo de fase e impedancia, obteniendo los valores más pequeños a 80°C.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.4** Diagramas de Nyquist de Cobre a) 25°C , b) 50°C y c) 80°C.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

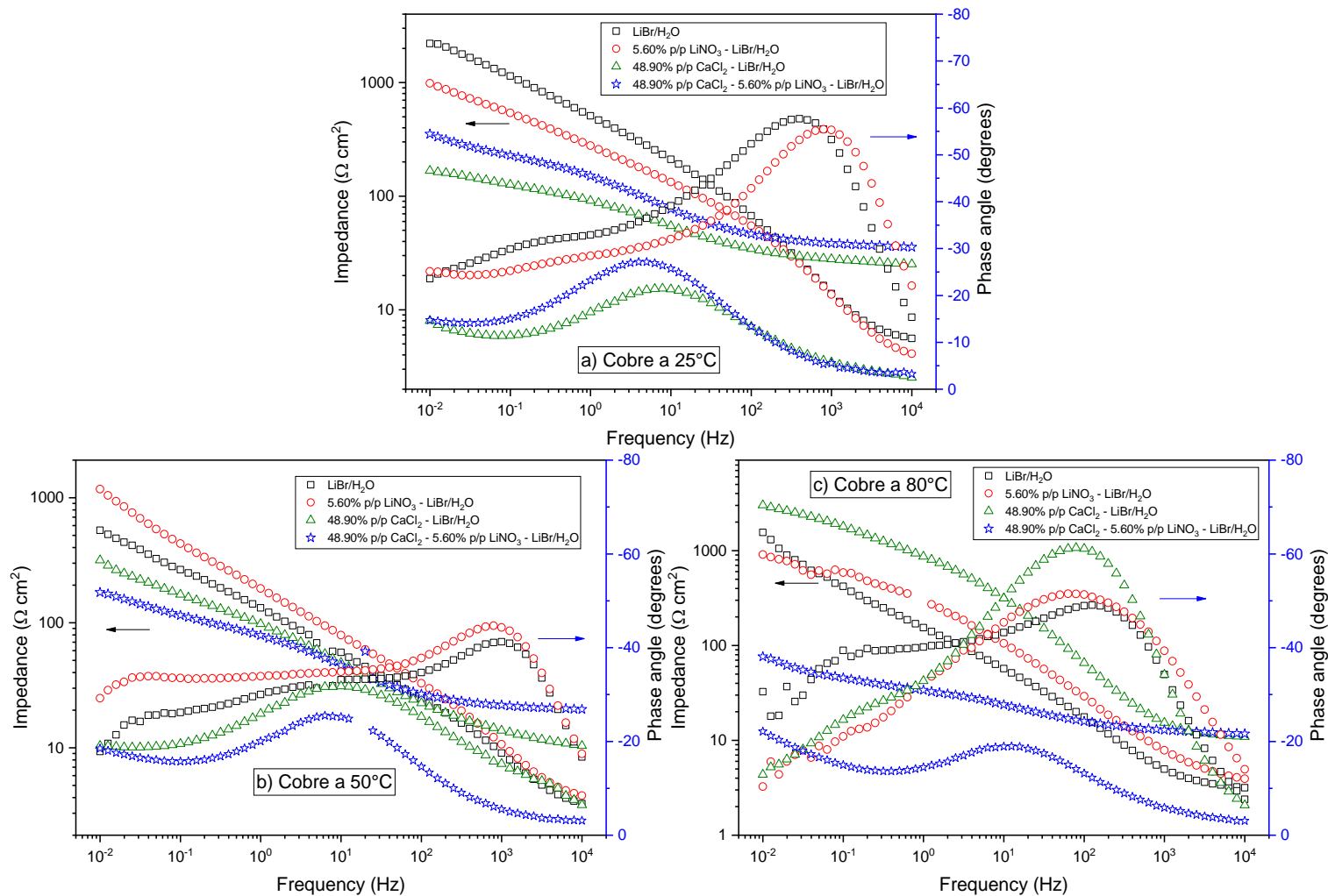


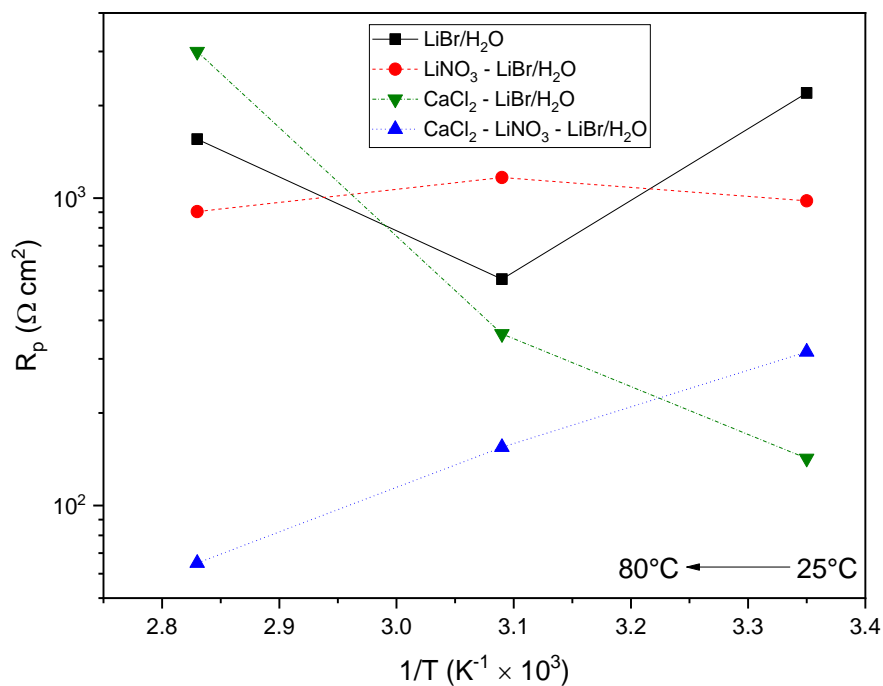
Figura 4.5 Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Cobre a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La **Figura 4.6** muestra el valor máximo de la impedancia a la más baja frecuencia, equivalente a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos para las diferentes mezclas en las tres temperaturas de trabajo. La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  muestra una correlación exponencial con el aumento de la temperatura, caso contrario de los observado para la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  que disminuye sus valores de  $R_p$  conforme aumenta la temperatura.

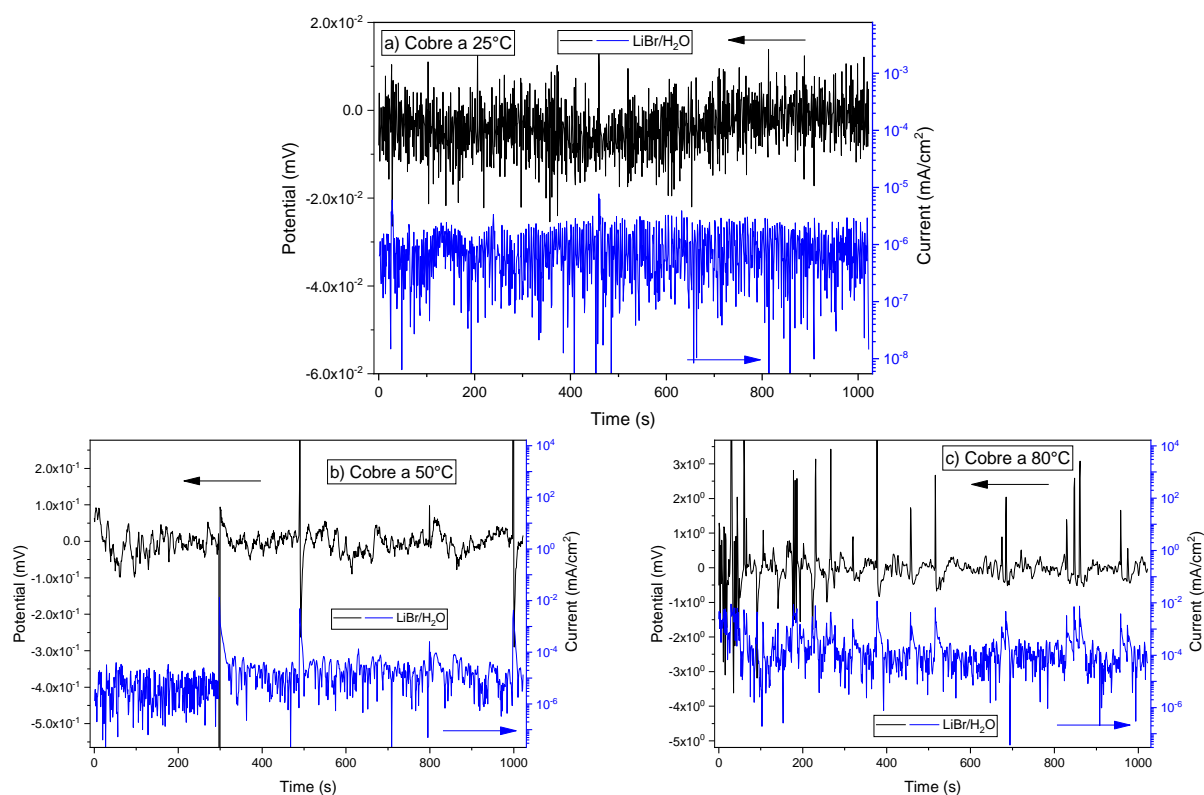
La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  no mostraron una clara correlación con el aumento de la temperatura.



**Figura 4.6** Grafico de Arrhenius para los valores de  $R_p$  del Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C .

#### 4.1.4 Ruido electroquímico (ENA)

La **Figura 4.7** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla de trabajo LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo 25°C, 50°C y 80°C. Conforme aumenta la temperatura la presencia de transitorios se hace más notoria tanto en corriente como en potencial. Los valores de corriente se mantienen cercanos para las tres temperaturas, pero los transitorios observados en potencial a 80°C son dos décadas mayores con respecto a los observados a 25°C.

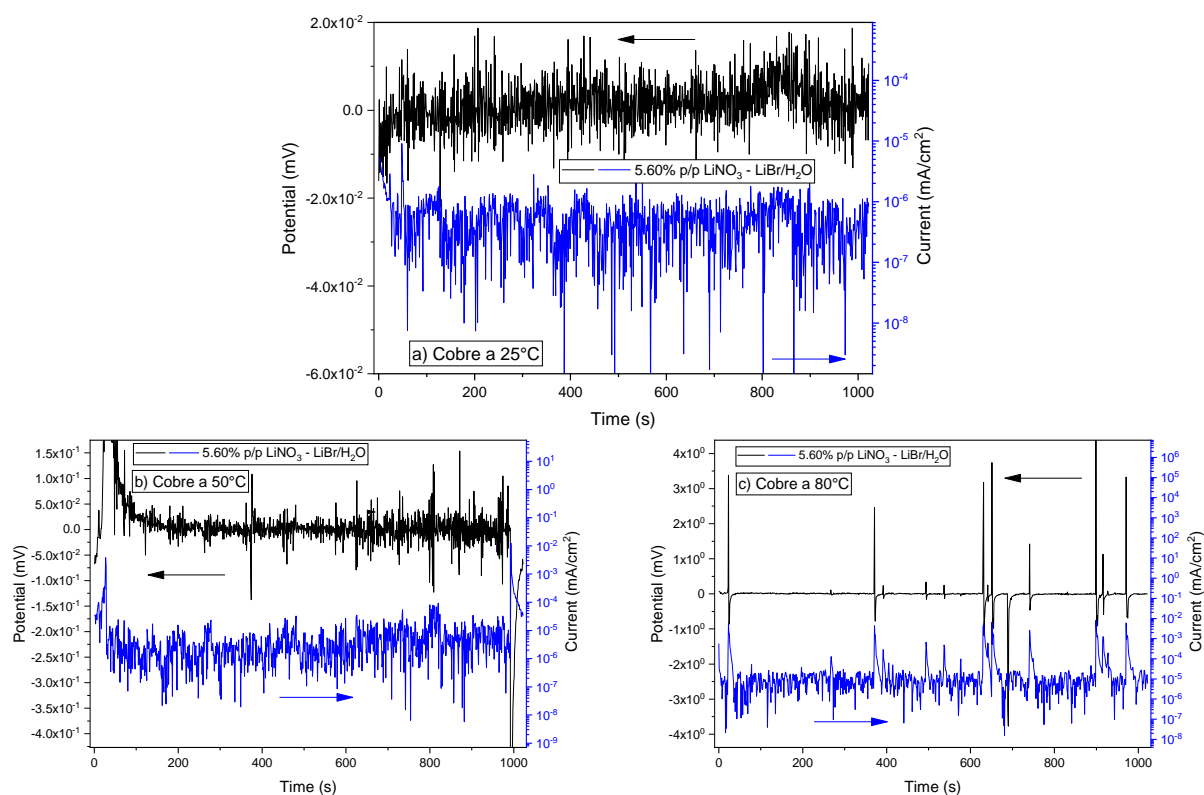


**Figura 4.7** Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .

En la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O (**Figura 4.8**) tiene un comportamiento similar al observado en la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O en donde con el aumento de la temperatura incrementa la presencia de

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

transitorios característicos de un mecanismo de corrosión por picadura. A  $50^{\circ}\text{C}$  se observa una disminución de la densidad de corriente en los primeros 200 s, esta disminución se le puede atribuir a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie. Con el aumento de temperatura a  $80^{\circ}\text{C}$  incrementa la presencia de transitorios de gran escala en potencial con valores cercanos  $4.00 \times 10^{00}$ , una diferencia de dos décadas con respecto a  $25^{\circ}\text{C}$ .

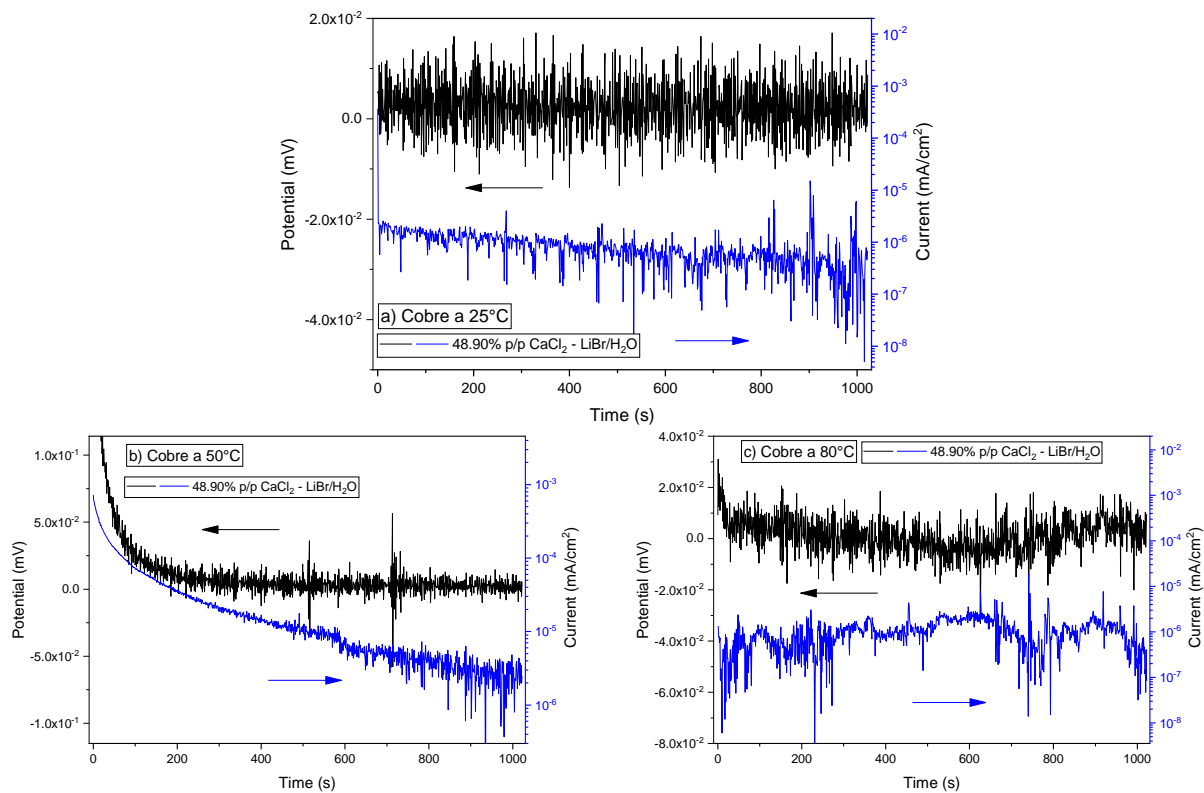


**Figura 4.8** Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a)  $25^{\circ}\text{C}$ , b)  $50^{\circ}\text{C}$  y c)  $80^{\circ}\text{C}$  .

La **Figura 4.9** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a tres diferentes temperaturas. A  $25^{\circ}\text{C}$  se observa la disminución de la densidad de corriente conforme avanza la prueba, esto se atribuye a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie, al final de la prueba crecen los transitorios producto

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

del rompimiento de esta misma capa. La generación de dicha capa de productos de corrosión es más evidente a 50°C donde el potencial disminuye en los primeros 200s hasta mostrarse estable por el resto de la prueba, de igual manera la corriente disminuye, sin embargo, no se observa un comportamiento estable al final, pero si un incremento de los transitorios. A 80°C se presentan transitorios de baja frecuencia a los 800s sugiriendo la disolución de los productos o la ruptura de ciertas zonas en la película de óxidos.



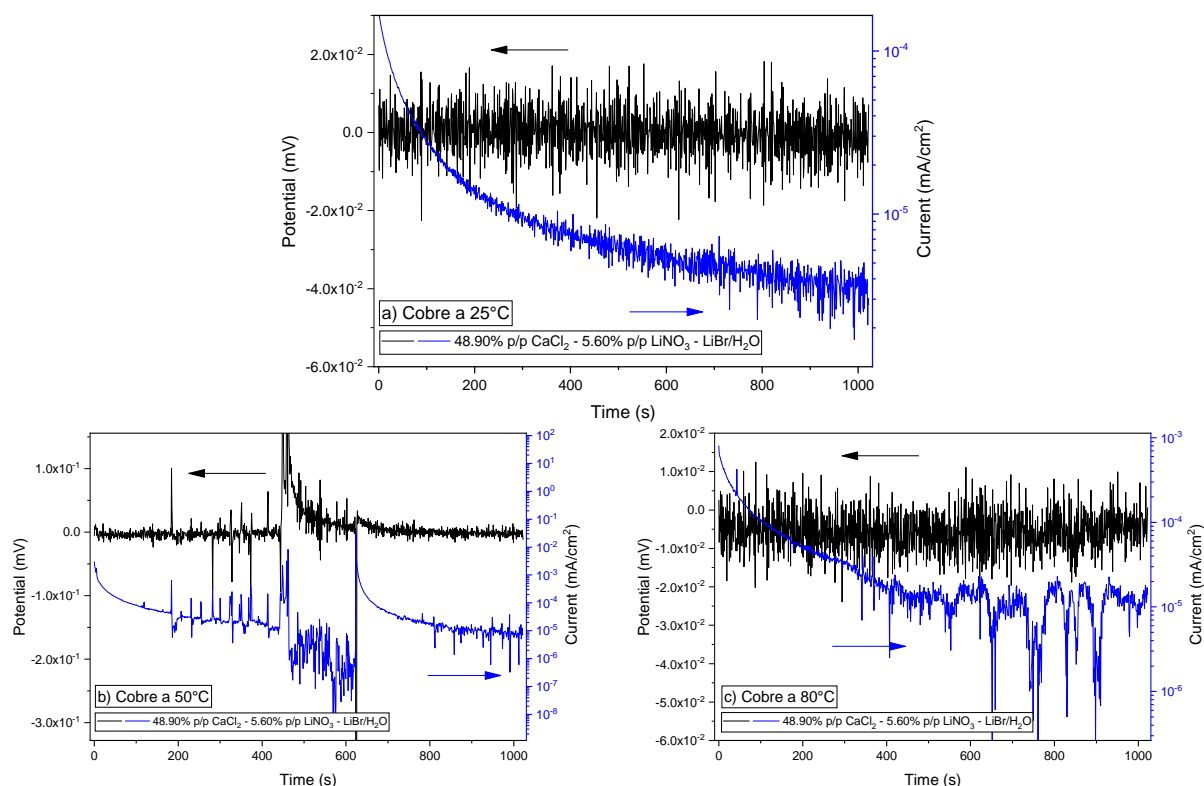
**Figura 4.9** Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo

CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .

La **Figura 4.10** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla de trabajo CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas. Al igual que en la mezcla de CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O se observa la disminución de la densidad de corriente, debido a la formación de

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

una capa de productos de corrosión. A 50°C se observa el rompimiento de la capa pasiva de productos de corrosión, así como su pronta regeneración a 600s. Con el aumento de temperatura a 80°C la disminución de la densidad de corriente sigue ocurriendo dentro de los primeros 400s, para después observar el aumento de los transitorios debido al rompimiento de la capa pasiva de productos de corrosión.



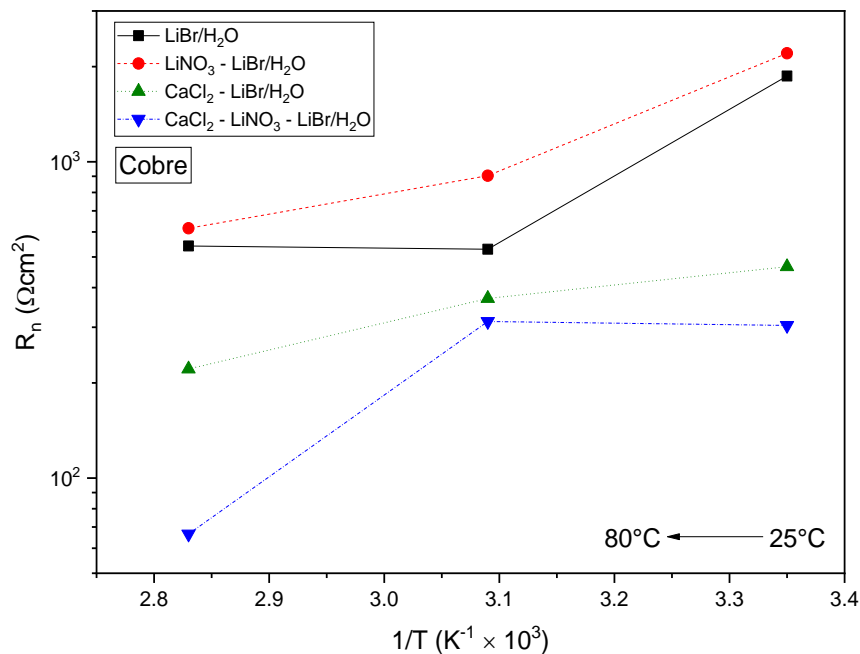
**Figura 4.10** Series de tiempo en potencial y corriente de Cobre para la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .

La **Tabla 4.2** muestra los resultados del promedio ( $\bar{X}$ ), varianza ( $\sigma$ ) y desviación estándar ( $\sigma^2$ ) para los datos de potencial y corriente obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico. El aumento de los valores de la  $\sigma$  y  $\sigma^2$  son un indicador de que a medida que aumenta la temperatura el ataque sobre la superficie se hace más localizado (Malo et al., 2002),

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

este comportamiento se observa en las diferentes mezclas de trabajo. El valor de LI tiene valores de 1, o cercanos a 1, lo que corrobora que el mecanismo de corrosión que predomina sobre la superficie del material es por picadura sin importar la mezcla de trabajo, y a medida que aumenta la temperatura las picaduras sobre la superficie se hacen más presentes.

La **Figura 4.11** muestra los valores de resistencia en ruido ( $R_n$ ) obtenidos para las diferentes mezclas en las tres temperaturas. La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  disminuyen su valor de  $R_n$  conforme aumenta la temperatura. La mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestran una relación con el aumento de temperatura, debido a que  $80^\circ\text{C}$  la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$  sufre un incremento en el valor con respecto al obtenido a  $50^\circ\text{C}$ , así mismo la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  muestra su valor más alto de  $R_n$  a  $50^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.11** Grafico de Arrhenius para los valores de  $R_n$  del Cobre en las mezclas de trabajo a  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

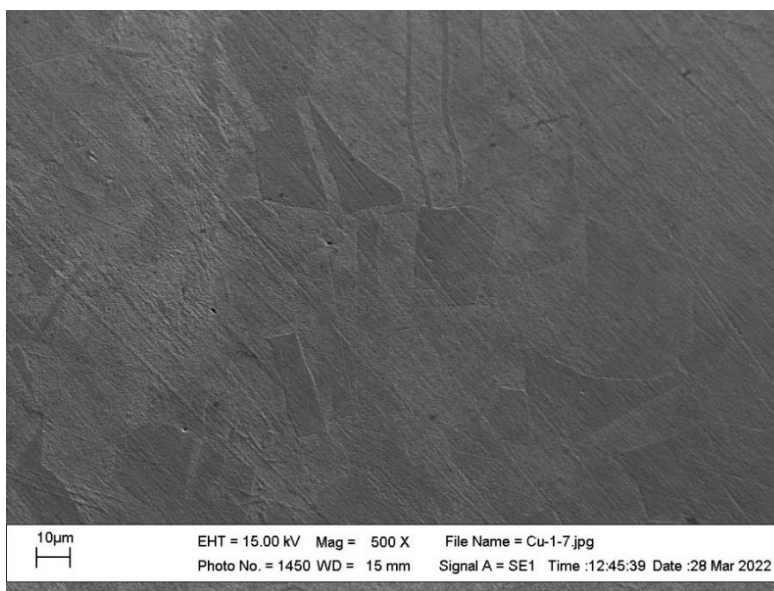
EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

**Tabla 4.2** Valores de  $\bar{X}$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^2$  y LI para Cobre en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

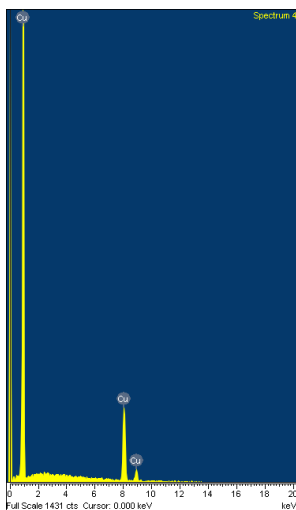
Mezcla	Temperatura °C	$\bar{X}_E$ mV	$\bar{X}_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E$ mV	$\sigma_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E^2$ mV	$\sigma_i^2$ mA/cm <sup>2</sup>	LI
LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	-3.83x10 <sup>-03</sup>	-2.67x10 <sup>-07</sup>	6.18x10 <sup>-03</sup>	3.31x10 <sup>-06</sup>	3.82x10 <sup>-05</sup>	1.10x10 <sup>-11</sup>	1.00
	50°C	-9.40x10 <sup>-03</sup>	-8.65x10 <sup>-06</sup>	2.65x10 <sup>-01</sup>	5.01x10 <sup>-04</sup>	7.03x10 <sup>-02</sup>	2.51x10 <sup>-07</sup>	1.00
	80°C	7.42x10 <sup>-04</sup>	-3.06x10 <sup>-06</sup>	6.44x10 <sup>-01</sup>	1.19x10 <sup>-03</sup>	4.14x10 <sup>-01</sup>	1.41x10 <sup>-06</sup>	1.00
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	1.27x10 <sup>-03</sup>	2.47x10 <sup>-08</sup>	5.75x10 <sup>-03</sup>	2.61x10 <sup>-06</sup>	3.30x10 <sup>-05</sup>	6.79x10 <sup>-12</sup>	1.00
	50°C	6.22x10 <sup>-04</sup>	-7.96x10 <sup>-07</sup>	3.82x10 <sup>-01</sup>	4.23x10 <sup>-04</sup>	1.46x10 <sup>-01</sup>	1.79x10 <sup>-07</sup>	1.00
	80°C	-2.98x10 <sup>-03</sup>	-8.00x10 <sup>-07</sup>	3.40x10 <sup>-01</sup>	5.51x10 <sup>-04</sup>	1.15x10 <sup>-01</sup>	3.04x10 <sup>-07</sup>	1.00
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	2.38x10 <sup>-03</sup>	-4.20x10 <sup>-07</sup>	5.40x10 <sup>-03</sup>	1.16x10 <sup>-05</sup>	-2.91x10 <sup>-05</sup>	1.34x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	1.15x10 <sup>-02</sup>	-3.16x10 <sup>-05</sup>	2.53x10 <sup>-02</sup>	6.83x10 <sup>-05</sup>	6.38x10 <sup>-04</sup>	4.66x10 <sup>-09</sup>	0.91
	80°C	1.12x10 <sup>-03</sup>	-5.02x10 <sup>-07</sup>	7.18x10 <sup>-03</sup>	3.25x10 <sup>-05</sup>	5.16x10 <sup>-05</sup>	1.05x10 <sup>-09</sup>	1.00
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	5.14x10 <sup>-05</sup>	1.28x10 <sup>-05</sup>	6.32x10 <sup>-03</sup>	2.08x10 <sup>-05</sup>	3.99x10 <sup>-05</sup>	4.33x10 <sup>-10</sup>	0.85
	50°C	-2.49x10 <sup>-03</sup>	4.59x10 <sup>-05</sup>	3.38x10 <sup>-01</sup>	1.08x10 <sup>-03</sup>	1.14x10 <sup>-01</sup>	1.16x10 <sup>-06</sup>	1.00
	80°C	-5.53x10 <sup>-03</sup>	4.39x10 <sup>-05</sup>	5.48x10 <sup>-03</sup>	8.24x10 <sup>-05</sup>	3.00x10 <sup>-05</sup>	6.79x10 <sup>-09</sup>	0.88

### 4.1.5 Análisis superficial

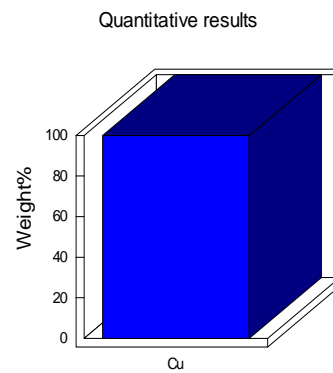
La **Figura 4.12** muestra la microestructura revelada de la muestra de cobre a 500 X y los resultados del análisis elemental. Es posible observar el tamaño de grano, así como la morfología, a su vez el análisis elemental confirma la pureza de la muestra.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.12** a) Microestructura del cobre, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos.



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

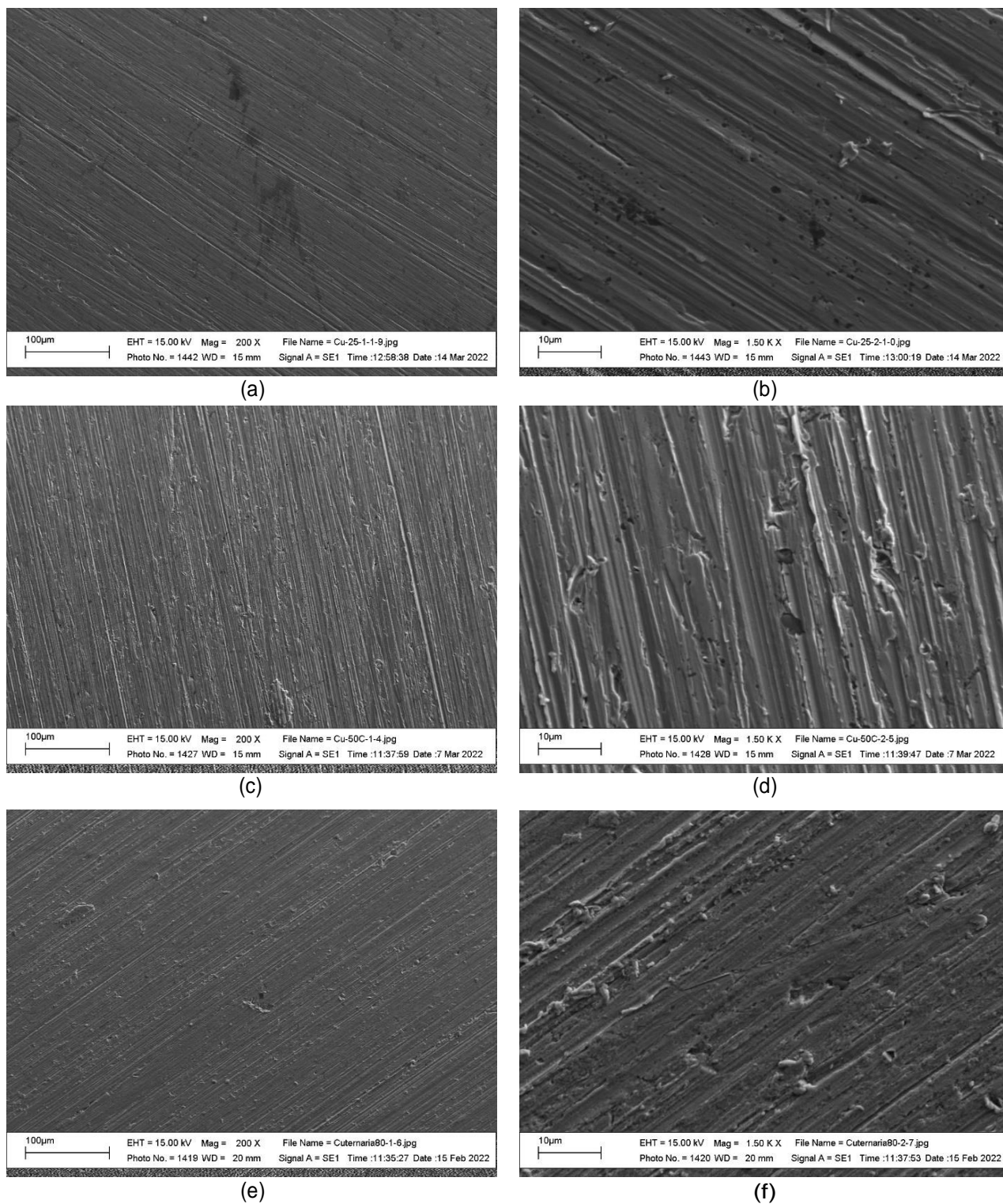
La **Figura 4.13** se muestra la microestructura superficial del cobre corroído durante 7 días en la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a 25, 50 y 80°C .

La serie **a y b)** muestra micrografías a 200 X y 1.5 KX , en ellas es posible apreciar la superficie del material. A 200 X se observa una superficie homogénea, sin embargo, con el segundo aumento a 1.5 KX se observa la presencia de picaduras de forma irregular las cuales se localizan en sitios puntuales, estas picaduras se van agrupando hasta formar un sitio atacado de mayor tamaño.

Con el aumento de temperatura a 50°C (serie **c y d)** la superficie a 200 X muestra una mayor heterogeneidad debido al aumento del ataque del proceso de corrosión, con el aumento a 1.5 KX es posible observar un mayor número de picaduras irregulares sobre la superficie del material las cuales ya no se agrupan pero crecieron en tamaño, así como zonas de desprendimiento, las cuales podrían deberse a la ruptura que sufrió la capa protectora generada por los productos de corrosión.

A 80°C (serie **e y f)** la superficie a 200 X muestra una mayor homogeneidad sobre la superficie que la observada a 50°C , con el aumento de magnitud a 1.5 KX es posible observar un cambio en la geometría de las picaduras las cuales se muestran de forma irregular, a su vez las zonas de desprendimiento aumentaron de tamaño lo que pudo generar una mayor homogeneidad sobre la superficie vista a una magnitud de 200 X .

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.13** Aspecto de la superficie del Cobre corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C , c - d) 50°C y f - g) 80°C .

### 4.2 Latón

A continuación, se presentan los resultados para la muestra de Latón.

#### 4.2.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

En la **Figura 4.14** se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) para el Latón en las diferentes mezclas de trabajo a tres temperaturas.

A 25°C el valor de  $E_{\text{corr}}$  mostrado por la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O es constante a través del tiempo, y es el segundo resultado menos activo. Con la elevación de la temperatura a 50°C el valor inicial de  $E_{\text{corr}}$  adquirió valores más nobles con respecto a 25°C, sin embargo, hubo un incremento a números negativos a través del tiempo hasta alcanzar un resultado similar al previamente observado a 25°C, así mismo se pueden observar zonas de inestabilidad a lo largo de la prueba. Por último, a 80°C vuelve a mostrar un valor de  $E_{\text{corr}}$  constante a través del tiempo, sin embargo, este se vuelve más activo comparado con las temperaturas anteriores.

A 25°C y 50°C se puede observar como con la adición individual de CaCl<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub> el valor de  $E_{\text{corr}}$  se ve modificado hacia valores más activos.

El valor de  $E_{\text{corr}}$  para la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O avanzó hacia números más positivos con respecto al valor inicial. Con la elevación de la temperatura a 50°C la zona de recuperación desapareció, manteniendo el valor de  $E_{\text{corr}}$  constante en el tiempo y a un valor cercano al obtenido al final de la prueba a 25°C. A 80°C el resultado de  $E_{\text{corr}}$  mostró ser constante con a lo largo de la prueba, además de que presenta el valor más grande con respecto a las dos temperaturas anteriores.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  también mostró una tendencia hacia números negativos de  $E_{\text{corr}}$  conforme incremento la temperatura. A  $25^\circ\text{C}$  muestra un ligero desplazamiento a través del tiempo hacia valores más activos, obteniendo los resultados más negativos al final de la prueba a comparación de las demás mezclas de trabajo. Con la elevación de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  la depresión generada por el desplazamiento a valores más negativos disminuyó, por lo que el valor de  $E_{\text{corr}}$  muestra mayor constancia con el incremento de la temperatura de trabajo, así mismo el resultado de  $E_{\text{corr}}$  adquirió valores más negativos con el aumento de temperatura.

El valor de  $E_{\text{corr}}$  para la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra un cambio significativo con la elevación de la temperatura, sin embargo, posee los resultados más nobles con respecto a las demás mezclas de trabajo sin importar la temperatura. Con el aumento de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  el valor de  $E_{\text{corr}}$  tendió hacia números más negativos conforme avanzó el tiempo.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

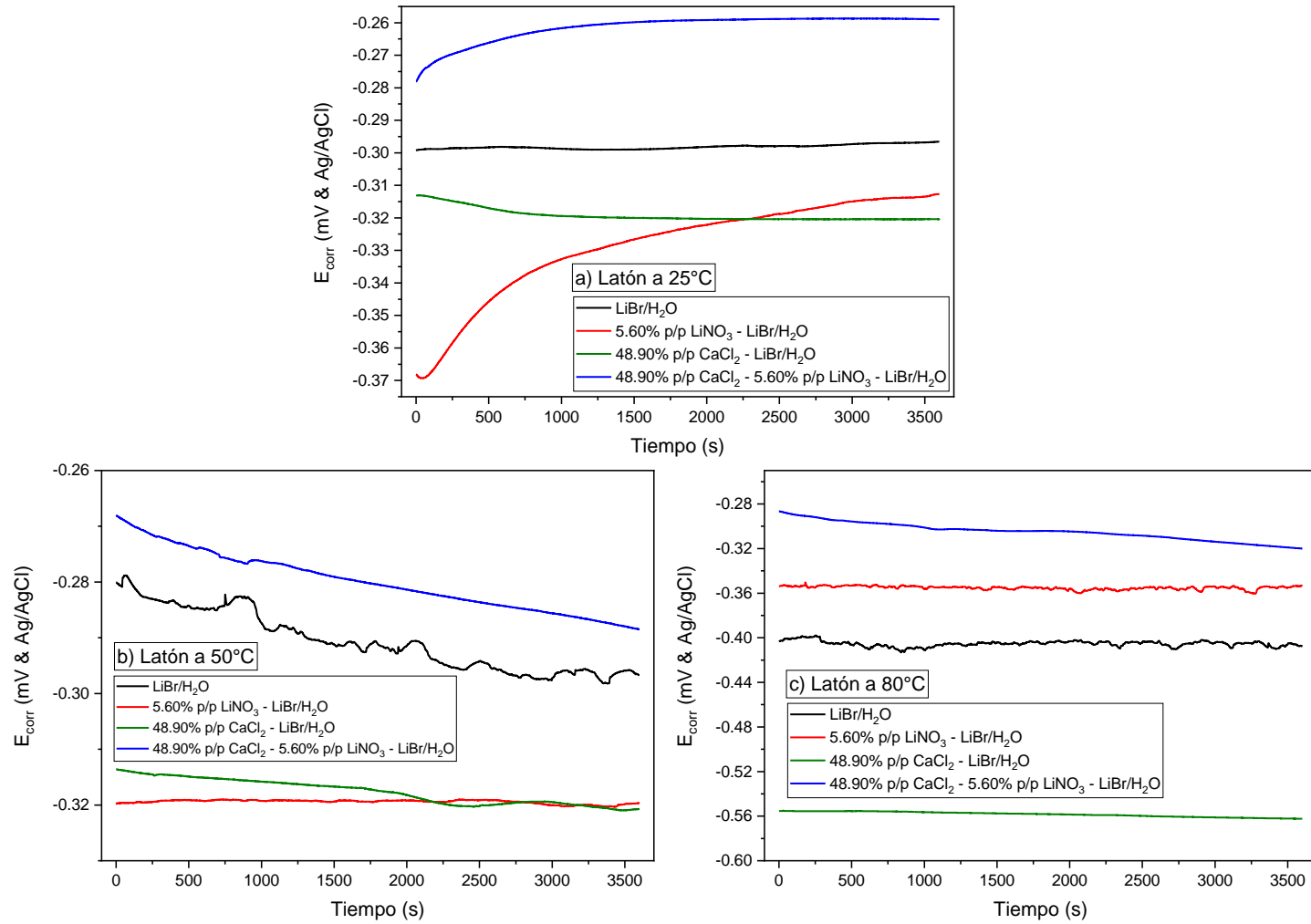


Figura 4.14 Diagramas de OCP de Latón a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .

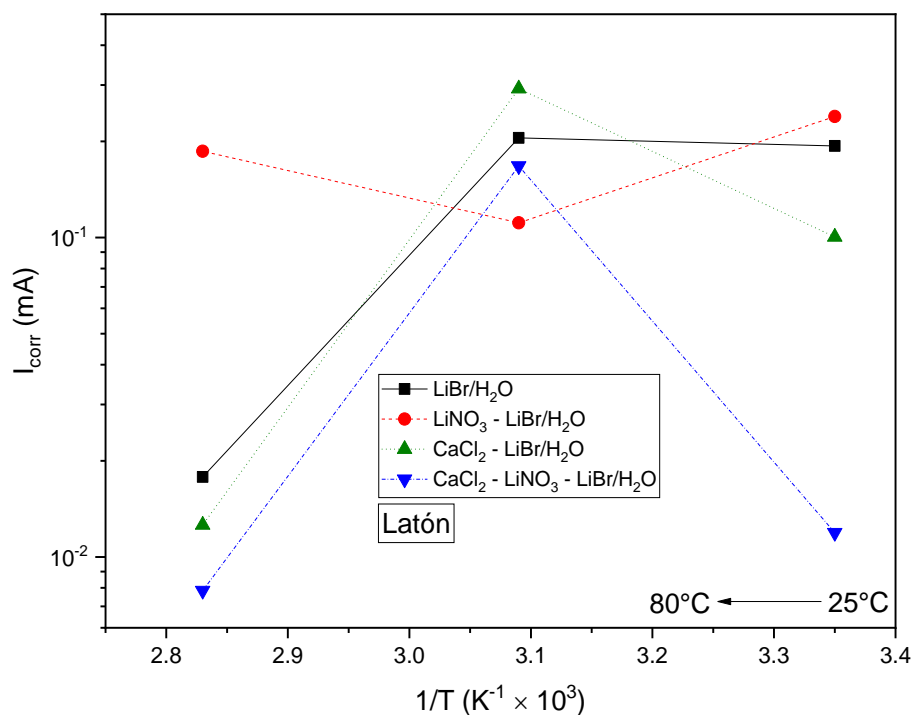
#### 4.2.2 Curvas de polarización (CP)

La **Tabla 4.3** muestra los valores de  $E_{\text{corr}}$  en las diferentes mezclas y temperaturas de trabajo calculado a partir de la extrapolación de Tafel. La mezcla de LiBr/H<sub>2</sub>O presenta los resultados de  $E_{\text{corr}}$  más activos a 50°C, en cambio la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a 80°C muestran valores más nobles, mientras que la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O adquieren los valores más activos. Este comportamiento concuerda con los resultados de  $E_{\text{corr}}$  obtenidos en la prueba de OCP.

**Tabla 4.3** Valores de  $E_{\text{corr}}$  para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C

Mezcla	Temperatura		
	25°C	50°C	80°C
LiBr/H <sub>2</sub> O	-574	-666	-626
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-635	-431	-725
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-569	-581	-947
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-419	-572	-450

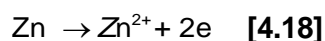
La **Figura 4.15** muestra una gráfica tipo Arrhenius con la variación de los valores de densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) a las diferentes temperaturas de trabajo calculada a partir de la extrapolación de Tafel. Las mezclas de trabajo LiBr/H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O presentan un comportamiento similar al alcanzar su máximo de  $i_{\text{corr}}$  a 50°C y su mínimo de  $i_{\text{corr}}$  a 80°C. A diferencia de las mezclas anteriores la compuesta por LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O, presenta su mínimo de  $i_{\text{corr}}$  a 50°C. No se observa una tendencia de la  $i_{\text{corr}}$  a incrementar con el aumento de la temperatura.



**Figura 4.15** Grafica de Arrhenius para los valores de  $I_{corr}$  del Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Figura 4.16** muestra las curvas de polarización para las diferentes mezclas a las tres temperaturas de trabajo.

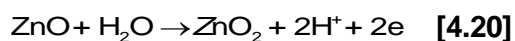
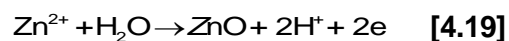
Por encima del  $E_{corr}$  comienza la zona de disolución anódica, donde la densidad de corriente aumenta linealmente con el potencial, el primer proceso que ocurre es la disolución densificación de Zn debido a que tiene un valor de  $E_{corr}$  más activo que el de Cu (Souissi et al., 2007), posteriormente sucede la disolución de Cu cómo se mostró en la **Ec. 4.1**. La densificación del latón ocurre a través de la siguiente reacción



La rama anódica de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O presenta una primera zona de pasivación en donde la  $I_{corr}$  se muestra constante, esto a un potencial cercano de -405 mV para las tres

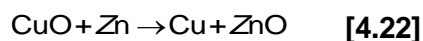
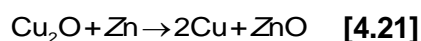
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

temperaturas de trabajo, además, de que a 50°C presenta zonas inestabilidad previas. Esta zona previa de pasivación puede deberse a la generación de óxidos de Zn (Foad El-Sherbini et al., 2006; Ravichandran et al., 2004), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



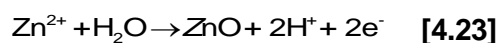
Por encima de esta primera pasivación se alcanza el primer máximo de densidad de corriente. Este pico de densidad de corriente y su consiguiente disminución está asociado a la formación de una capa porosa muy insoluble de complejos de cobre sobre la superficie (**Ec. 4.2**). Esta zona disminuye en tamaño conforme aumenta la temperatura de trabajo, así mismo se desplaza hacia valores más altos de  $i_{\text{corr}}$ .

El aumento posterior de la densidad de corriente se debe a la disolución de la capa de los complejos de cobre (**Ec. 4.3 – 4.4**). A altos valores de potencial tiene lugar la formación de óxidos de cobre (**Ec. 4.6 – 4.7**) debido a que el latón se enriquece de cobre a medida que se empobrece de Zn durante la polarización anódica a potenciales altos de acuerdo con las siguientes reacciones (Abd El Meguid & Awad, 2009):



Por debajo del valor de  $E_{\text{corr}}$  en la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O existe una corriente límite catódica indicando una limitación de la difusión de las moléculas de oxígeno de la solución hacia la superficie de acuerdo con la **Ec. 4.8**.

De acuerdo con Ravichandran et al. (2004) la reacción del Zn está definida de la siguiente manera.





## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

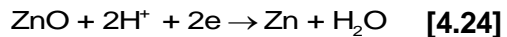
Considerando de esta manera que la velocidad de reducción no solo está determinada por la reducción de oxígeno, sino también por la evolución de hidrogeno. Así mismo, la velocidad de reducción también está determinada por la difusión de  $\text{Br}^-$  hacia la superficie de acuerdo con las ecuaciones **Ec. 4.9 – 4.10**. Conforme aumenta la temperatura la zona de evolución de hidrogeno aumenta, así como también lo hace la corriente limite.

La rama anódica de la mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  por encima de la zona de disolución muestra una pequeña zona de pasivación, dicha zona de pasivación decrece a  $50^\circ\text{C}$ , pero vuelve a crecer a  $80^\circ\text{C}$ . Esta zona de pasivación se debe a la generación de óxidos de  $\text{Zn}$  como se mencionó anteriormente (**Ec. 4.19 – 4.20**), la cual parece ser favorecida con la adición de  $\text{LiNO}_3$ , debido al aumento de tamaño de dicha zona.

Posteriormente se alcanza el primer máximo de densidad de corriente, comportamiento compartido con la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$ . El pico de densidad y su consiguiente disminución se asocia con la formación y el crecimiento de una capa porosa muy insoluble de complejos de cobre sobre la superficie. Dicha zona se alcanza a valores de potencial previos con respecto a la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$ .

El aumento posterior de la densidad de corriente se debe a la disolución de dicha capa de complejos de cobre (**Ec. 4.3 – 4.4**), sin embargo, en esta zona de disolución se observan dos zonas de pasivación, las cuales desaparecen conforme aumenta la temperatura de trabajo.

La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no presenta una densidad de corriente limite en la rama catódica, a excepción de  $50^\circ\text{C}$  donde presenta un pico en dirección contraria a la densidad de corriente, esto debido a la presencia de un proceso de oxidación instantáneo que esta atribuido a la reducción de óxido de  $\text{Zn}$ , de acuerdo con la siguiente reacción (Hinton & Wilson, 1989).



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La falta de una corriente limite en la rama catódica se atribuye a los procesos de reducción de  $\text{NO}_3^-$  (**Ec. 4.11 – 4.12**), que tienen como producto  $\text{OH}^-$ , esto genera que dicha pendiente se deprima. Así mismo se puede observar al final de la curva de la corriente catódica como la meseta representativa del proceso de evolución de hidrogeno se ve disminuida con el aumento de la temperatura.

La rama catódica de la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra una zona de pasivación previa al máximo de densidad de corriente, a excepción de  $25^\circ\text{C}$ . Este cambio en el comportamiento ha sido reportado con anterioridad por Foad El-Sherbini et al. (2006) el cual menciona que la concentración de haluros puede inhibir la disolución activa o bien provocar cambios notables en la región pasiva. Se cree que este comportamiento está asociado con la capacidad de los iones haluro para absorber y bloquear los sitios de disolución activos en la superficie del metal. El grado de inhibición disminuye en el orden  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ .

Posteriormente se alcanza el primer máximo de densidad de corriente, comportamiento compartido con las mezclas anteriores. El pico de densidad y su consiguiente disminución se asocia con la formación y el crecimiento de una capa porosa muy insoluble de complejos de  $\text{CuBr}$  y  $\text{CuCl}$ , debido a la presencia de ambos iones haluro ( $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) en la solución esta zona se genera antes en comparación con la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$  y  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$ . Sin embargo, a  $80^\circ\text{C}$  resulta no presentarse dicha zona.

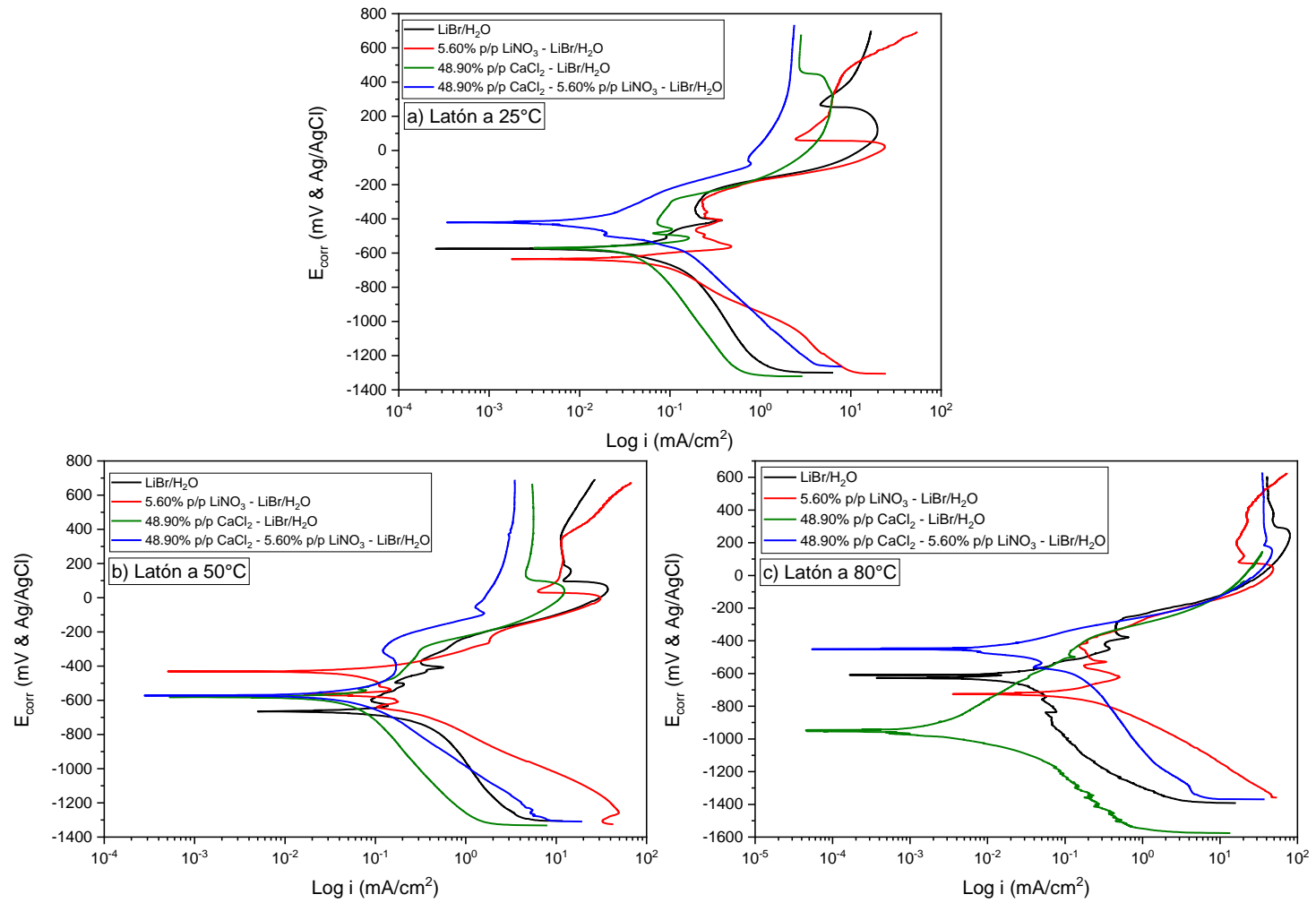
El aumento posterior de la densidad de corriente se debe a la disolución de la capa de estos complejos, la cual está sujeta a la velocidad de difusión de los iones haluro a la superficie del material de acuerdo con las **Ec. 4.3 – 4.4** y **4.13 – 4.14**. Dando lugar a la formación de especies de óxidos de cobre y estaño a altos valores potencial, las cuales su formación parece verse favorecidas con el aumento de la temperatura, a excepción de  $80^\circ\text{C}$ .

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Por debajo del valor de  $E_{\text{corr}}$  la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  exhibe una densidad de corriente limite catódica la que sabe que no solo está delimitada por la difusión de las moléculas de oxígeno hacia la superficie (**Ec. 4.8**), también por la evolución de  $\text{H}^+$  (**Ec. 4.23**), donde dicha zona de evolución de hidrogeno parece verse favorecida con el aumento de temperatura. La difusión de  $\text{Br}^-$  (**Ec. 4.9 – 4.10**) y la difusión de  $\text{Cl}^-$  (**Ec. 4.16 – 4.17**) hacia la superficie también contribuyen a la formación de dicha corriente limite.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no muestra una zona de pasivación previa al máximo de densidad de corriente y su posterior disminución, a excepción de  $50^\circ\text{C}$ . El máximo de densidad de corriente sufre un desplazamiento hacia valores altos de densidad conforme aumenta la temperatura de trabajo. Así mismo conserva la densidad de corriente limite catódica, como la presencia de un proceso de oxidación instantáneo, a excepción de  $50^\circ\text{C}$  que no presenta dicho proceso. La meseta que indica la evolución de hidrogeno se ve favorecida con el aumento de temperatura de trabajo, tal como se observó en las mezclas de trabajo previas.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.16** Diagramas de CP de Latón a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

### **4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el Latón a tres distintas temperaturas se muestran en la **Figura 4.17 – 4.18**.

A 25°C la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución, esta se ve representada con el primer valor a altas frecuencias del diagrama de impedancia cuyo valor está por encima de las demás mezclas de trabajo, así mismo, el ángulo de fase a altas frecuencias crece a un valor cercano a -50°. A bajas frecuencias se tiene la formación de un segundo semicírculo, este representa a los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del material (absorción, adsorción y difusión), este segundo semicírculo se ve representado por el incremento del ángulo de fase en el rango de frecuencias de 10<sup>-1</sup> - 10<sup>1</sup> Hz.

El mecanismo de corrosión no se ve modificado con el aumento de la temperatura de trabajo.

Con el aumento de la temperatura a 50°C el diámetro del semicírculo a altas frecuencias disminuye, así como el valor de módulo de impedancia, más sin embargo el ángulo de fase creció a valores cercanos a -60°, así mismo sigue presentando la posible formación de otro semicírculo a bajas frecuencias. A 80°C se observa una disminución del diámetro del semicírculo a altas frecuencias, sin embargo, a bajas frecuencias incremento el diámetro del segundo semicírculo, a su vez se observan dos aumentos del ángulo de fase, uno a altas frecuencias con tendencia a -45° y otro a bajas frecuencias con un valor cercano a -40°.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

A 25°C con la adición individual y en conjunto de  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  hace que el diámetro de los semicírculos generados aumente, así mismo los valores de impedancia y ángulo de fase se ven modificados.

La mezcla  $\text{LiNO}_3$ - $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  muestra una modificación sobre el mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura, en donde el proceso de difusión se ve disminuido con el aumento de esta.

A 25°C se observa la generación de un primer semicírculo a altas frecuencias, así como la posible generación de un segundo a bajas frecuencias con un posible proceso de difusión, el ángulo de fase tiene un valor cercano a  $-60^\circ$  y el valor de impedancia es el segundo más grande a comparación de las demás mezclas de trabajo. Con el aumento de la temperatura a 50°C los procesos de difusión a bajas frecuencias disminuyen, así como el diámetro de del semicírculo a bajas frecuencias, el valor de impedancia obtenido es más grande a comparación de las demás mezclas de trabajo, sin embargo, el ángulo de fase disminuye a valores cercano a  $-50^\circ$  y aumenta la amplitud. A 80°C hubo disminución del diámetro del semicírculo a altas y bajas frecuencias, el aumento del ángulo de fase ahora se muestra a frecuencias medias alcanzando un valor cercano de  $-55^\circ$  así como una mayor amplitud de la observada a temperaturas posteriores.

La mezcla  $\text{CaCl}_2$ - $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  no muestra una modificación del mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura.

A 25°C tiene un comportamiento similar a la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , mostrando un semicírculo deprimido a altas frecuencias y la formación de un segundo semicírculo a bajas frecuencias, el ángulo de fase se ve desplazado a frecuencias medias con un valor de  $-45^\circ$ , y el valor de impedancia es el valor más grande a altas frecuencias con respecto a las demás mezclas de

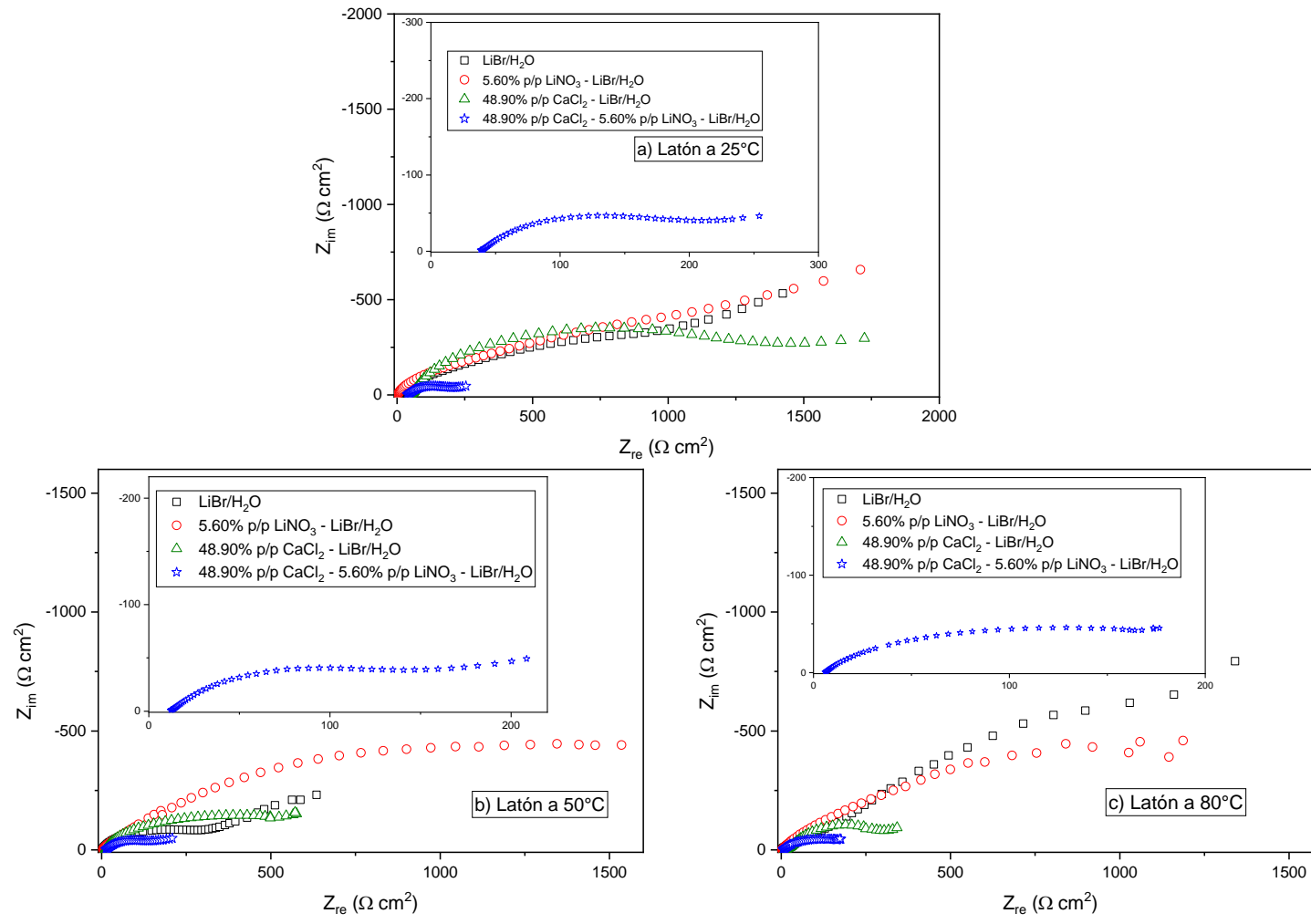
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

trabajo. El aumento de la temperatura a 50°C generó una disminución del diámetro del semicírculo, así como un ligero aumento del ángulo de fase. Con el último aumento de temperatura a 80°C volvió a disminuir el diámetro del semicírculo, así como los valores de módulo de impedancia, el ángulo de fase sufrió un desplazamiento hacia bajas frecuencias, y una disminución del valor a  $-40^\circ$ .

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  presentó el mismo mecanismo de corrosión que la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$ .

A 25°C se tiene la formación de un primer semicírculo a altas frecuencias y un segundo a bajas frecuencias, conforme aumentó la temperatura de trabajo este segundo semicírculo fue reduciendo en tamaño, siendo casi imperceptible su formación a 80°C. Caso contrario con los valores de ángulo de fase, los cuales parecían aumentar a valores cercanos a  $-40^\circ$  y desplazarse a medianas frecuencias conforme aumentaba la temperatura de trabajo.

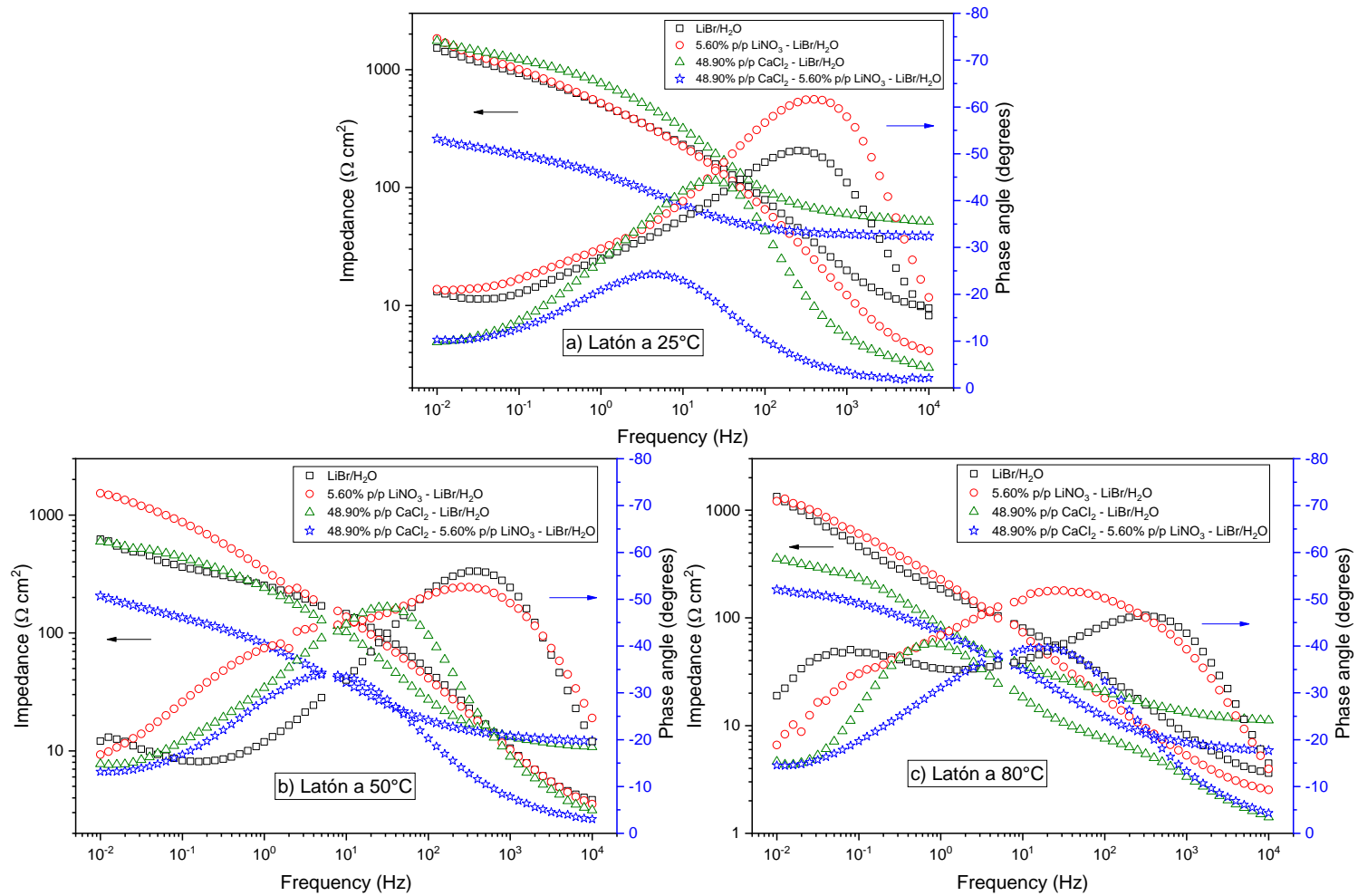
# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.17** Diagramas de Nyquist de Latón a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C .



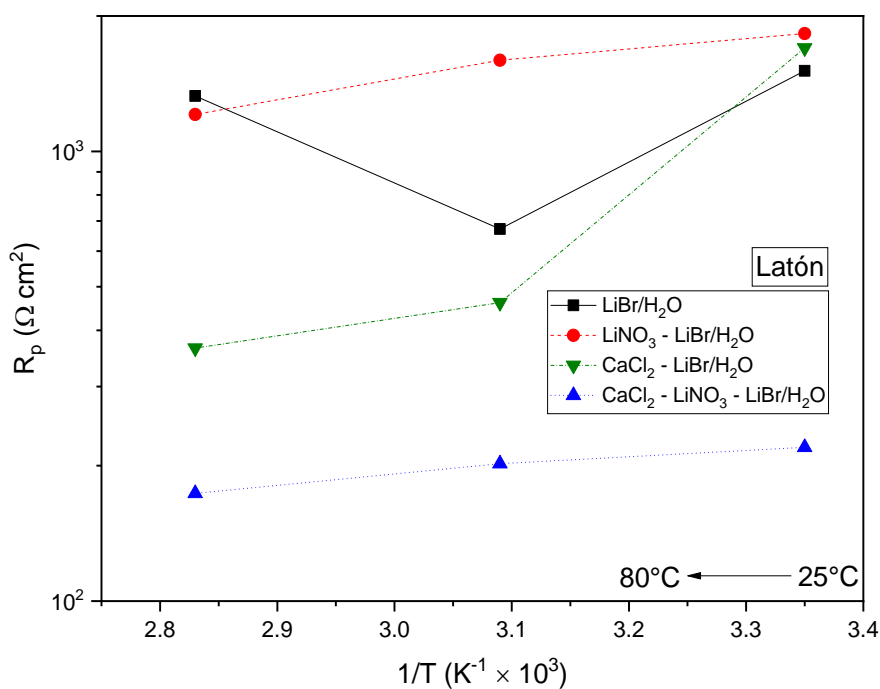
# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.18** Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Bronce a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

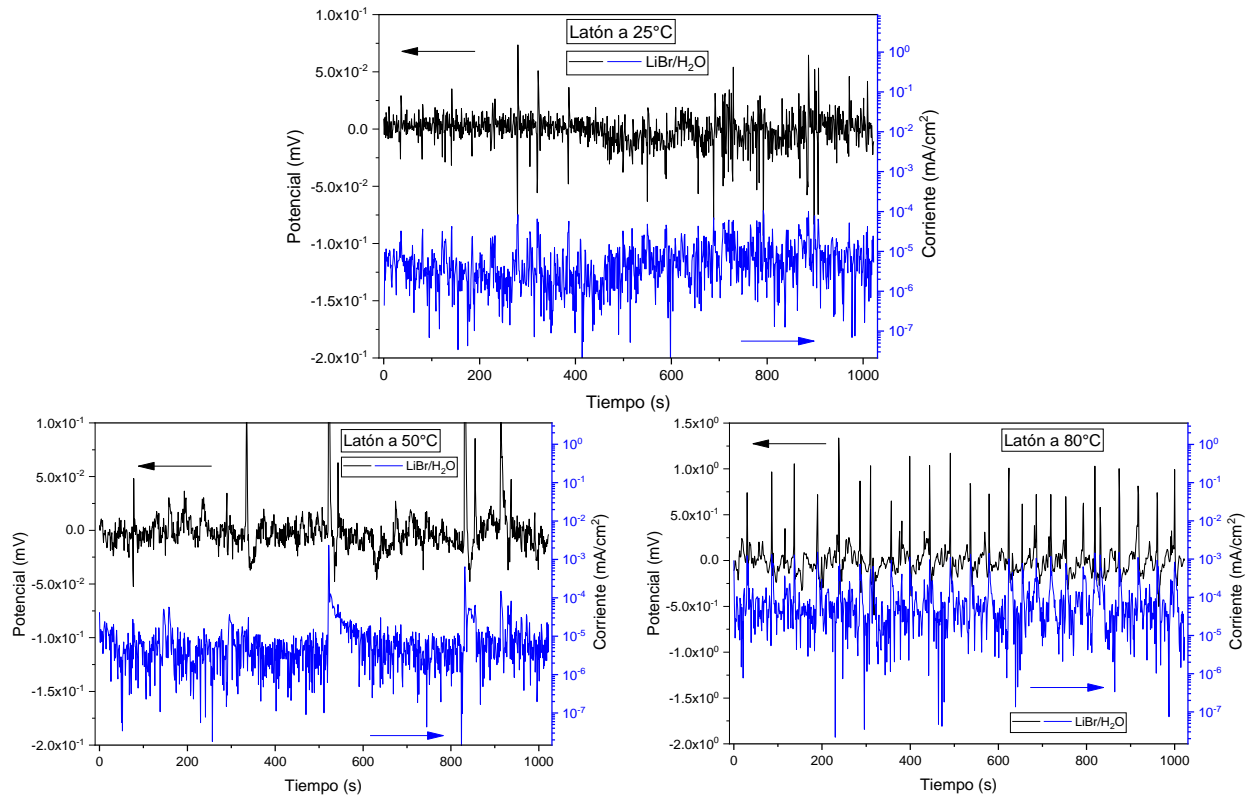
La **Figura 4.19** muestra el valor máximo de la impedancia a la más baja frecuencia, equivalente a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos para las diferentes mezclas en las tres temperaturas de trabajo. Se observa una tendencia a disminuir el valor de  $R_p$  con el aumento de la temperatura, a excepción de la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , que presenta su valor de  $R_p$  más alto a  $80^\circ\text{C}$ . Los valores más pequeños le pertenecen a la mezcla  $\text{CaCl}_2 - \text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  y los más altos a la mezcla  $\text{LiNO}_3 - \text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.19** Gráfico tipo Arrhenius para los valores de  $R_p$  para Latón en las mezclas de trabajo a  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

**4.2.4 Ruido electroquímico (ENA)**

La **Figura 4.20** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. Conforme aumenta la temperatura la presencia de transitorios se hace más notoria, así como el aumento de magnitud. Los valores de potencial a 25°C están cercano a valores de  $5 \times 10^{-02}$ , cuando la temperatura su aumenta a 80°C el potencial alcanza valores de  $5 \times 10^{-01}$ , una orden magnitud de diferencia. La presencia de transitorios en potencial y corriente a 80°C muestran un comportamiento periódico.



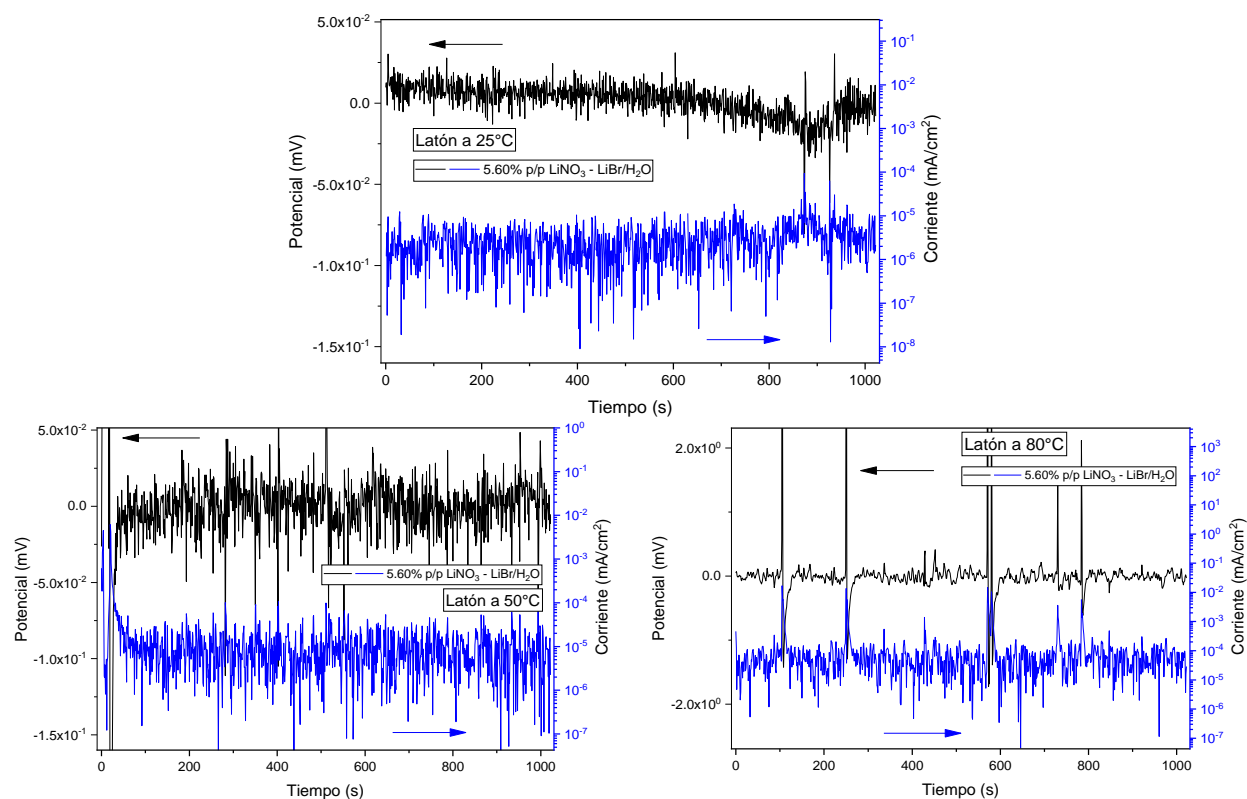
**Figura 4.20** Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo LiBr/H<sub>2</sub>O a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Figura 4.21** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. Se observa un comportamiento similar

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

al ya mostrado por la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , en donde los transitorios aumentan de intensidad con el aumento de la temperatura, así mismo, a  $25^\circ\text{C}$  se observa una disminución del potencial que puede ser atribuido a la generación de productos de corrosión sobre la superficie, los cuales también tiene un efecto sobre la densidad de corriente, la cual en los últimos 200s muestra una disminución de los transitorios. A diferencia de lo observado al final de la prueba a  $25^\circ\text{C}$ , a  $50^\circ\text{C}$  existe la disminución de los valores de potencial y corriente se localiza en los primeros 100s, no se genera un aumento significativo de la magnitud de los transitorios con respecto a los observados a  $25^\circ\text{C}$ . Con el ultimo aumento de temperatura viene el incremento de magnitud más grande donde los transitorios en potencial alcanzan valores de  $2 \times 10^{00}$ .

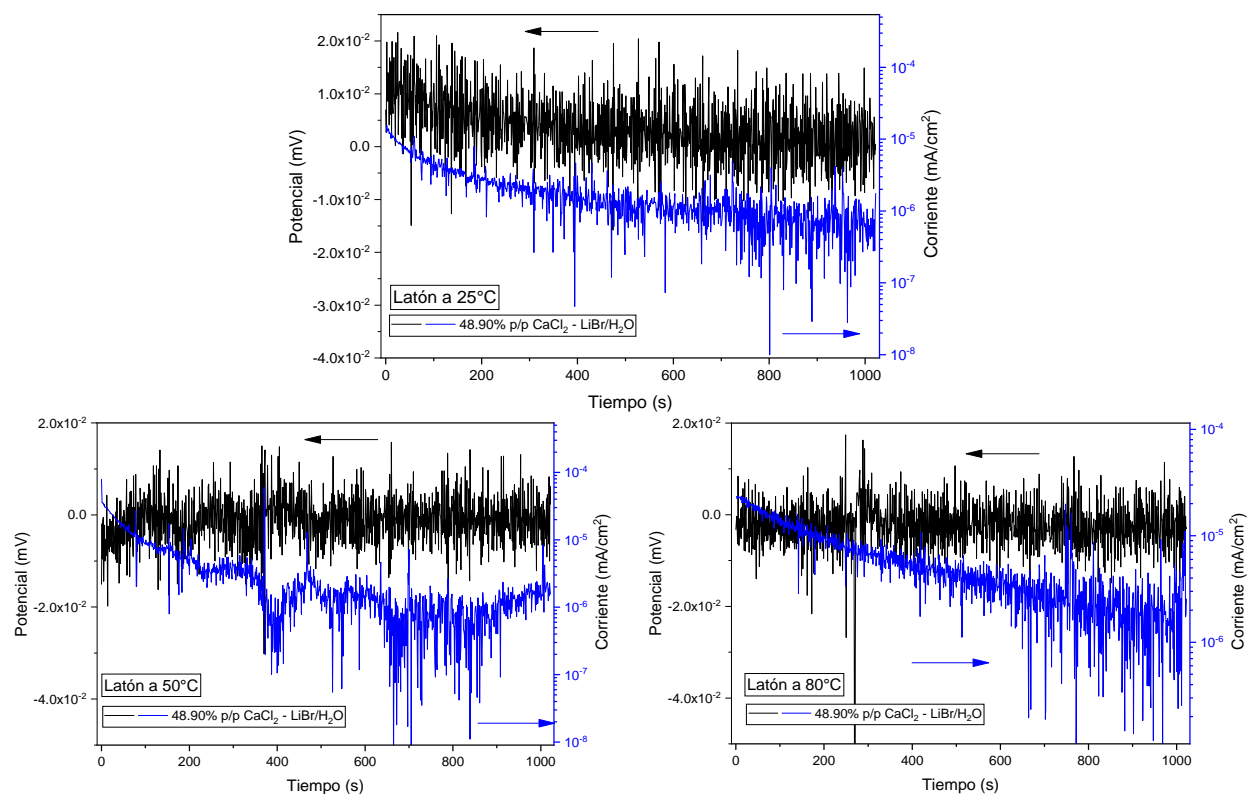
## EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA



**Figura 4.21** Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Figura 4.22** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a tres diferentes temperaturas de trabajo. Los resultados de potencial se observan similares a las tres temperaturas de trabajo, rondando valores cercanos a  $2 \times 10^{-02}$ , la densidad de corriente disminuye conforme avanza la prueba, esto puede estar atribuido a la generación de productos de corrosión sobre la superficie. A partir de los 600 s se observa un incremento de los transitorios a tres temperaturas de trabajo, atribuido a la ruptura o desprendimiento de la capa de productos de corrosión.

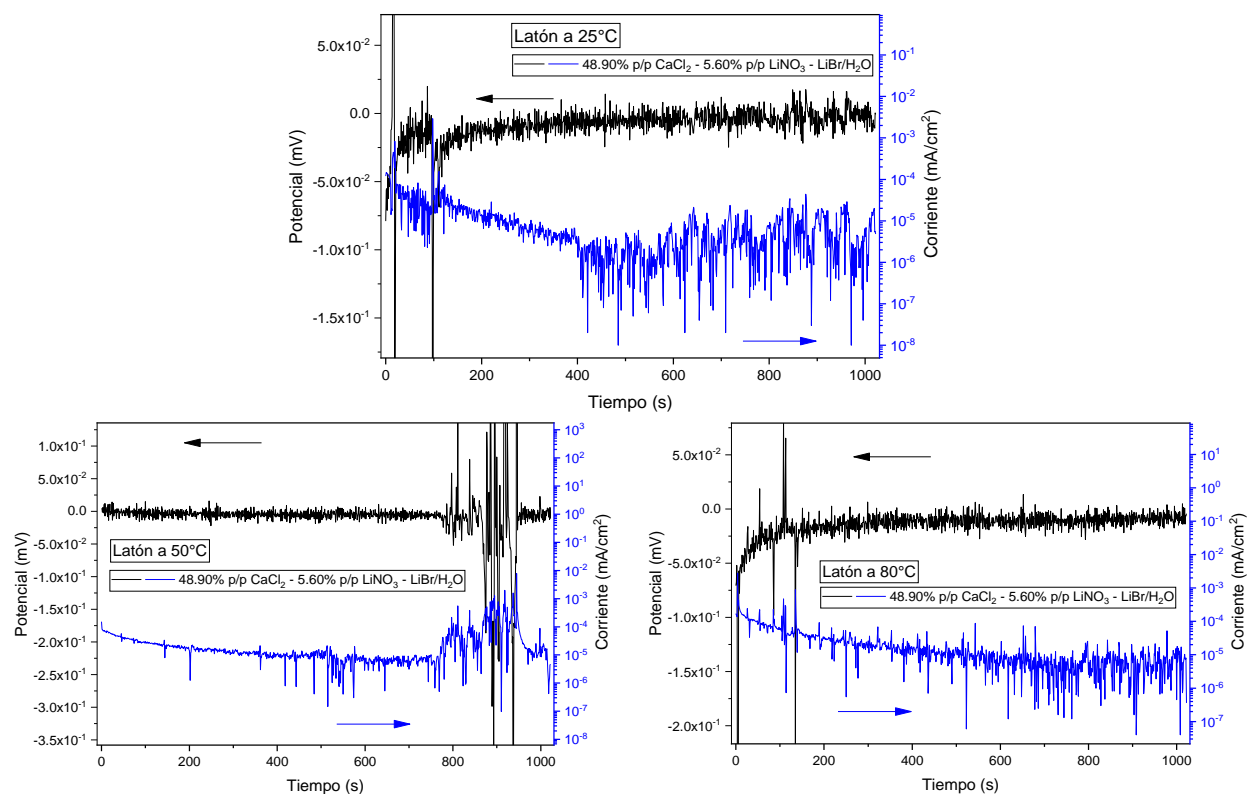
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.22** Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Figura 4.23** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. Al igual que lo observado en la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O ocurre una disminución de la densidad de corriente, este comportamiento se observa para las tres temperaturas de trabajo. Los resultados de potencial y corriente más altos fueron alcanzados a 50°C después de los 800 s, esto se atribuye a la ruptura de la capa de productos de corrosión.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

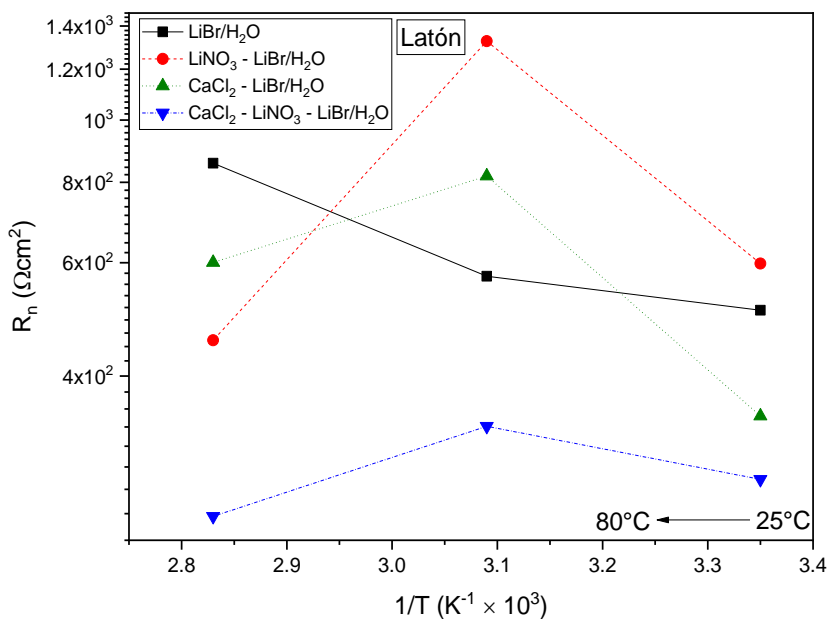


**Figura 4.23** Series de tiempo en potencial y corriente de Latón para la mezcla de trabajo CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a 25°C, 50°C y 80°C.

La **Tabla 4.4** muestra los resultados del promedio ( $\bar{X}$ ), varianza ( $\sigma$ ) y desviación estándar ( $\sigma^2$ ) para los datos de potencial y corriente obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico. El aumento de los valores de la  $\sigma$  y  $\sigma^2$  son un indicador de que a medida que aumenta la temperatura el ataque se vuelve más localizado, haciendo que el mecanismo de corrosión por picadura sea el que más tiene presencia sobre la superficie del material sin importar la composición de la mezcla de trabajo. Así mismo el valor de LI tiene valores de 1 o cercanos, por lo tanto el proceso de corrosión por picadura es el proceso que gobierna sobre la superficie del material

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La **Figura 4.24** muestra los valores de resistencia en ruido ( $R_n$ ) los cuales parecen tener un comportamiento similar, teniendo el resultado más alto a 50°C, sin embargo el efecto más bajo varía de acuerdo a la mezcla de trabajo, mientras que la mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  muestran los valores más bajos a 80°C, la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  lo hace a 25°C. A diferencia de las tres mezclas anteriormente mencionadas, la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$  incrementa su valor de  $R_n$  con el aumento de la temperatura de trabajo, teniendo el resultado más alto a 80°C.



**Figura 4.24** Grafica de Arrhenius para los valores de  $R_n$  para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.



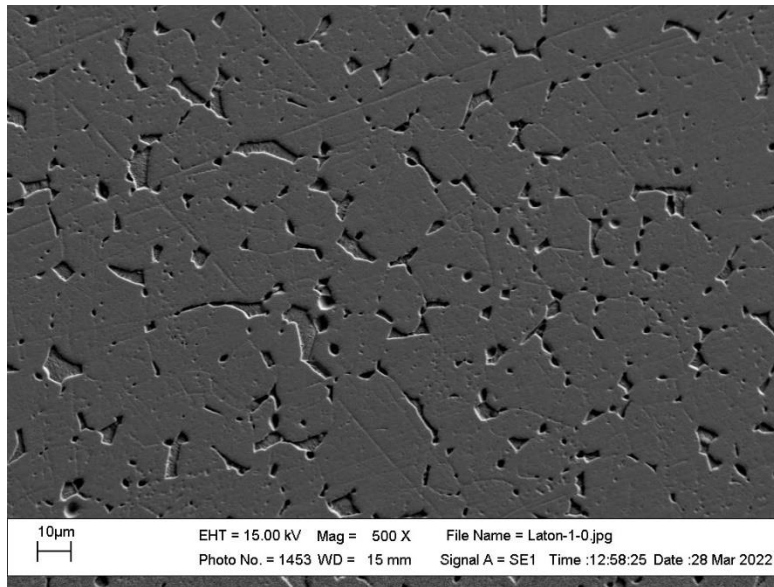
EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

**Tabla 4.4** Valores de  $\bar{X}$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^2$  y LI para Latón en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

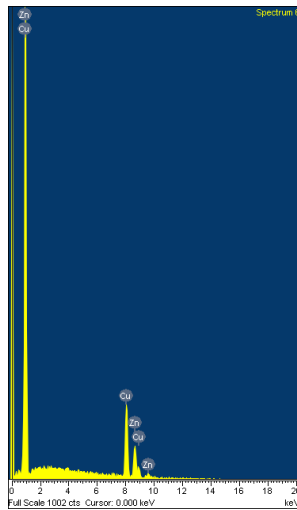
Mezcla	Temperatura °C	$\bar{X}_E$ mV	$\bar{X}_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E$ mV	$\sigma_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E^2$ mV	$\sigma_i^2$ mA/cm <sup>2</sup>	LI
LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	-9.72x10 <sup>-04</sup>	-6.37x10 <sup>-04</sup>	1.50x10 <sup>-02</sup>	2.96x10 <sup>-05</sup>	2.25x10 <sup>-04</sup>	8.76x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	1.52x10 <sup>-04</sup>	1.41x10 <sup>-06</sup>	4.69x10 <sup>-02</sup>	8.21x10 <sup>-05</sup>	2.20x10 <sup>-03</sup>	6.74x10 <sup>-09</sup>	1.00
	80°C	7.54x10 <sup>-03</sup>	8.22x10 <sup>-07</sup>	2.00x10 <sup>-01</sup>	2.33x10 <sup>-04</sup>	4.00x10 <sup>-02</sup>	5.44x10 <sup>-08</sup>	1.00
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	1.48x10 <sup>-03</sup>	-4.46x10 <sup>-07</sup>	1.06x10 <sup>-02</sup>	1.77x10 <sup>-05</sup>	1.12x10 <sup>-04</sup>	3.13x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	-6.03x10 <sup>-04</sup>	1.74x10 <sup>-06</sup>	3.78x10 <sup>-01</sup>	2.85x10 <sup>-04</sup>	1.43x10 <sup>-01</sup>	8.12x10 <sup>-08</sup>	1.00
	80°C	-1.46x10 <sup>-03</sup>	-1.41x10 <sup>-06</sup>	4.73x10 <sup>-01</sup>	1.04x10 <sup>-03</sup>	2.23x10 <sup>-01</sup>	1.08x10 <sup>-06</sup>	1.00
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	3.50x10 <sup>-03</sup>	1.48x10 <sup>-06</sup>	6.29x10 <sup>-03</sup>	1.82x10 <sup>-05</sup>	3.96x10 <sup>-05</sup>	3.29x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	-1.14x10 <sup>-03</sup>	3.81x10 <sup>-06</sup>	5.42x10 <sup>-03</sup>	6.63x10 <sup>-06</sup>	2.94x10 <sup>-05</sup>	4.39x10 <sup>-11</sup>	0.97
	80°C	-2.55x10 <sup>-03</sup>	5.66x10 <sup>-06</sup>	7.56x10 <sup>-03</sup>	1.26x10 <sup>-05</sup>	5.71x10 <sup>-05</sup>	1.58x10 <sup>-10</sup>	0.91
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	-8.71x10 <sup>-03</sup>	-9.09x10 <sup>-06</sup>	2.80x10 <sup>-02</sup>	1.01x10 <sup>-04</sup>	7.83x10 <sup>-04</sup>	1.03x10 <sup>-08</sup>	1.00
	50°C	-4.54x10 <sup>-03</sup>	1.24x10 <sup>-05</sup>	9.43x10 <sup>-02</sup>	2.82x10 <sup>-04</sup>	8.88x10 <sup>-03</sup>	7.95x10 <sup>-08</sup>	1.00
	80°C	-1.49x10 <sup>-02</sup>	1.97x10 <sup>-05</sup>	2.50x10 <sup>-02</sup>	1.03x10 <sup>-04</sup>	6.23x10 <sup>-04</sup>	1.06x10 <sup>-08</sup>	0.98

**4.2.5 Análisis superficial**

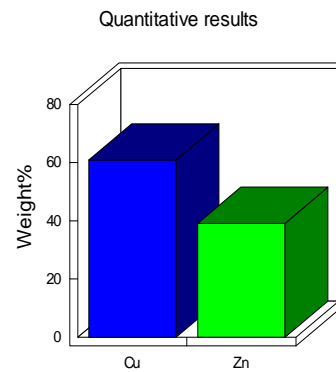
La **Figura 4.25** muestra la microestructura revelada de la muestra de latón a 500 X y el análisis elemental. Es posible observar el tamaño de grano, así como la morfología dando una perspectiva en la relación a la pérdida de peso, el mecanismo y la cinética de la corrosión.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.25** a) Microestructura del Latón, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

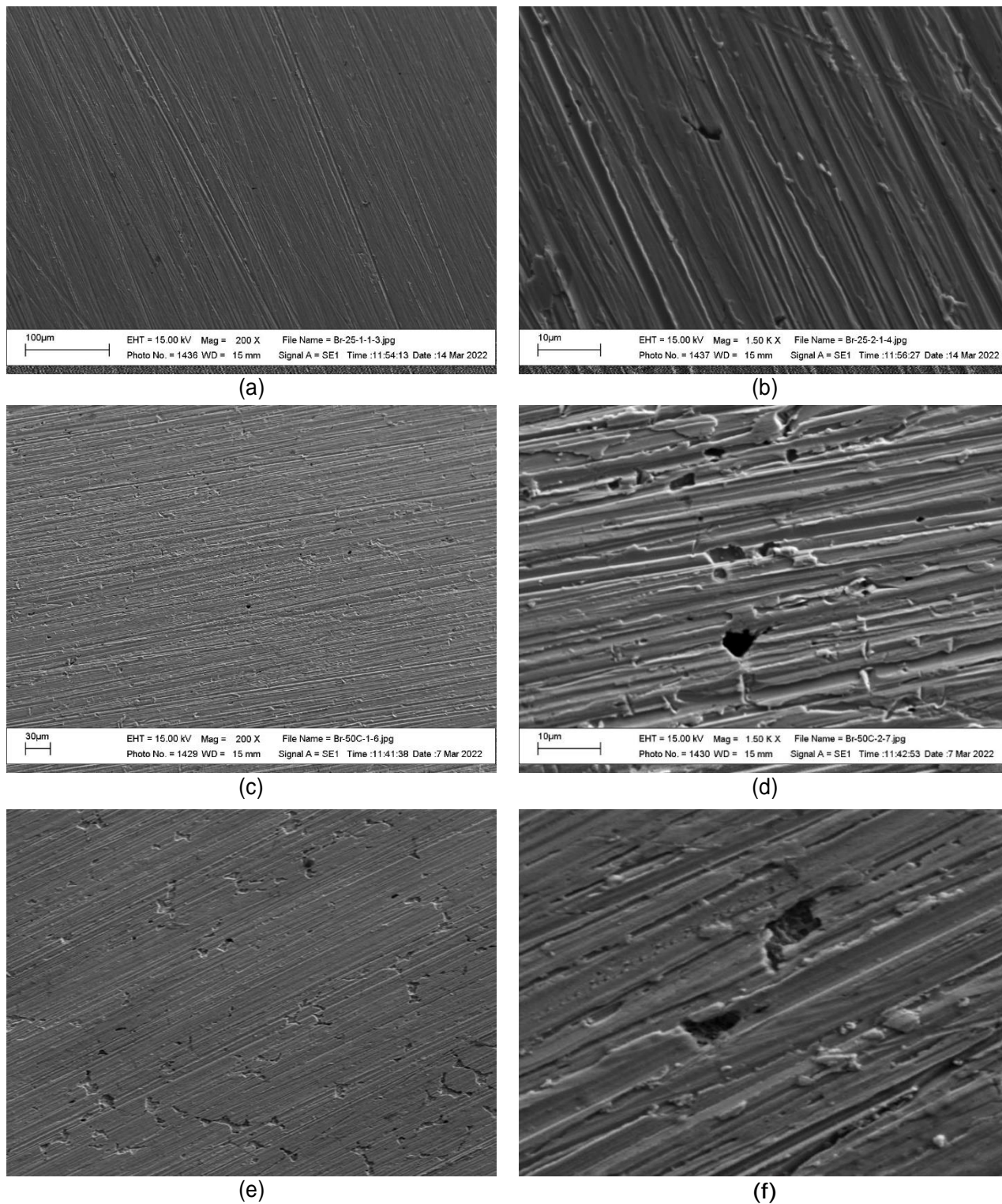
La **Figura 4.26** se muestra la microestructura superficial del latón corroído durante 7 días en la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a 25, 50 y 80°C.

La serie **a y b)** muestra micrografías a 200 X y 1.5 KX, a 200 X se observa una superficie homogénea, sin embargo, con el segundo aumento a 1.5 KX se observa la presencia de picaduras irregulares de tamaño considerable, además de otras pequeñas las cuales se van agrupando hasta formar una de mayor tamaño.

Con el aumento de temperatura a 50°C (serie **c y d)** la superficie a 200 X muestra una mayor heterogeneidad debido al aumento del ataque del proceso de corrosión, con el aumento a 1.5 KX es posible observar un mayor número de picaduras sobre la superficie del material de mayor tamaño, así como zonas de desprendimiento debido a la ruptura que sufrió la capa protectora generada por los productos de corrosión.

A 80°C (serie **e y f)** la superficie a 200 X muestra un mayor ataque sobre la superficie que la observada a 50°C, con el aumento de magnitud a 1.5 KX es posible observar un cambio en el tamaño de las picaduras, las cuales se generan en los sitios más activos de la aleación.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.26** Aspecto de la superficie del Latón corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C , c - d) 50°C y e - f) 80°C .

### 4.3 Aluminio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la muestra de aluminio.

#### 4.3.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

En la **Figura 4.27** se presenta la variación del OCP en las diferentes mezclas de trabajo a tres temperaturas distintas para el aluminio.

Con la de temperatura a 25°C el valor inicial de  $E_{\text{corr}}$  más activo corresponde a la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O, sin embargo, conforme avanza la prueba él  $E_{\text{corr}}$  se mueve a valores más positivos, hasta alcanzar el valor menos activo con respecto a las demás mezclas de trabajo. Este comportamiento se conserva a 50°C y 80°C, no obstante, la recuperación del  $E_{\text{corr}}$  disminuye conforme se eleva la temperatura de trabajo, también se observan zonas de inestabilidad, cuya presencia incrementa al final de la prueba a 80°C.

A 25°C con la adición individual de LiNO<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> el resultado inicial de  $E_{\text{corr}}$  es modificado hacia valores más nobles.

El resultado de  $E_{\text{corr}}$  para la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O arrojo valores más activos con la elevación de la temperatura de trabajo.

El resultado a 25°C obtiene un incremento hacia números más activos, sin embargo, después de alcanzar un punto máximo, vuelve a disminuir hacia valores más nobles. El resultado de  $E_{\text{corr}}$  fue similar a las tres temperaturas de trabajo posteriores. Con la elevación de temperatura a 50°C la zona de activación desaparece y él resultado de  $E_{\text{corr}}$  avanza hacia valores más nobles a través del tiempo. A 80°C el comportamiento se mostró constante durante toda la prueba, con pequeñas zonas de inestabilidad.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  también mostró una tendencia hacia valores más activos de  $E_{\text{corr}}$  conforme aumento la temperatura.

Con la temperatura de trabajo de  $25^\circ\text{C}$  se mostró un comportamiento casi constante en el tiempo, con un ligero aumento hacia números más negativos, el valor de  $E_{\text{corr}}$  fue el segundo menos activo al inicio de la prueba. Con la elevación de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  el valor de  $E_{\text{corr}}$  mostró resultados más activos y al igual que a  $25^\circ\text{C}$  este incremento a través del tiempo. A  $80^\circ\text{C}$  el resultado de  $E_{\text{corr}}$  muestra un crecimiento a hacia números más activos, para una posterior recuperación a valores más positivos, sin embargo, no fue suficiente para alcanzar un resultado menos activo con respecto a las otras mezclas de trabajo.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  también arrojó una tendencia hacia valores más activos de  $E_{\text{corr}}$  conforme la temperatura se elevó, a excepción de  $50^\circ\text{C}$ , donde se obtienen sus resultados más nobles.

A  $25^\circ\text{C}$  el valor de  $E_{\text{corr}}$  resulta constante en tiempo, siendo el resultado más activo al final de prueba. Con la elevación de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  el valor de  $E_{\text{corr}}$  sufre un aumento hacia números más negativos, sin embargo, vuelve a disminuir a valores más nobles, se observan zonas de inestabilidad después de los 1500 s. A  $80^\circ\text{C}$  su comportamiento es similar al observado en la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$ , en donde el valor de  $E_{\text{corr}}$  muestra un crecimiento a hacia números más negativos, para una posterior recuperación a valores más positivos, obteniendo el segundo resultado más noble al final de la prueba.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

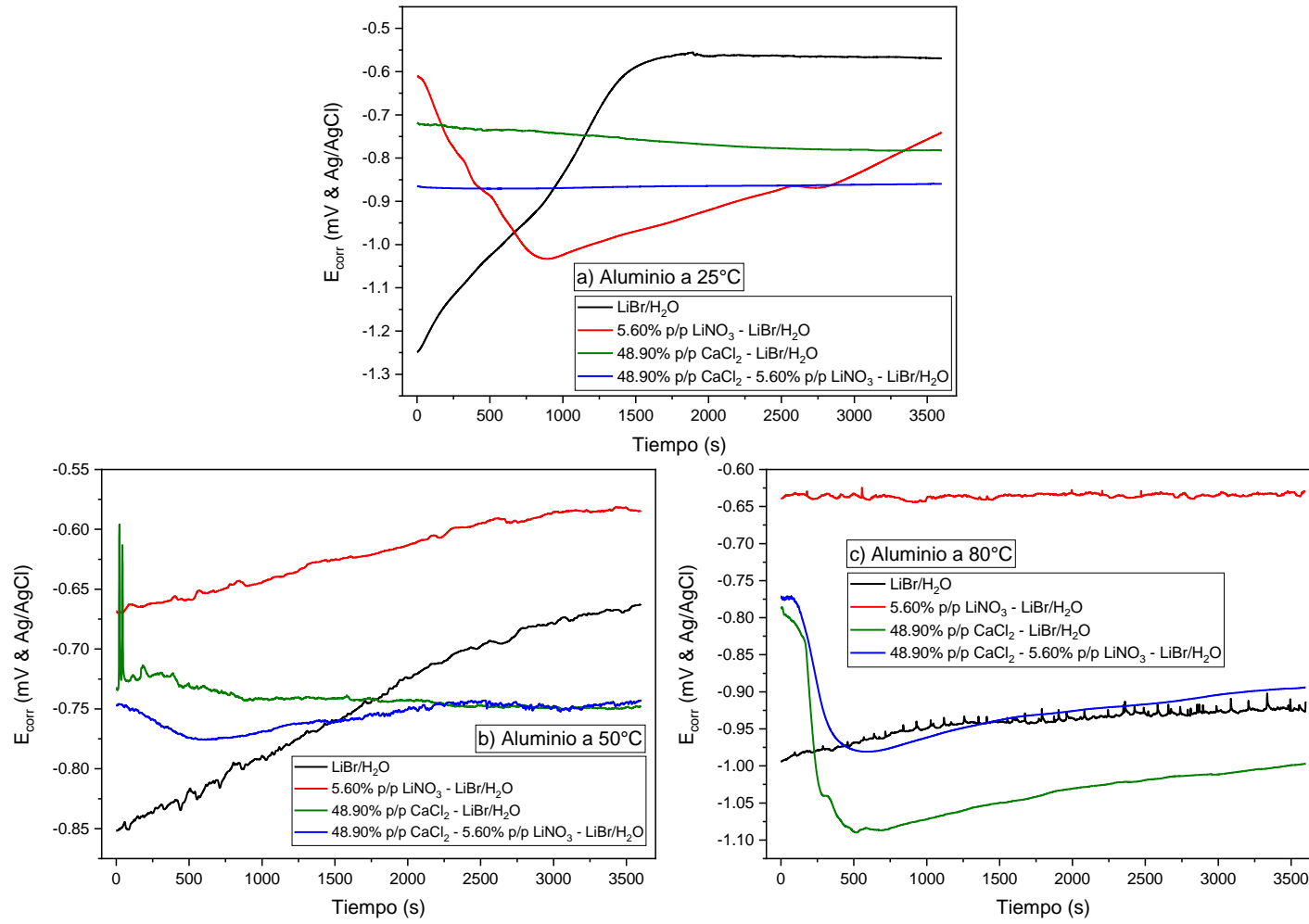


Figura 4.27 Variación del valor OCP de Aluminio a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

### 4.3.2 Curvas de polarización (CV)

La **Tabla 4.5** muestra los resultados de  $E_{corr}$  y  $E_{pit}$  en las diferentes mezclas y temperaturas de trabajo calculado a partir de la extrapolación de Tafel. Para la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O y LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O se observa una disminución del valor de  $E_{corr}$ , generando resultados menos activos, sin embargo, a 80°C recupera nuevamente hacia números de  $E_{corr}$  activos sin alcanzar a los obtenidos a 25°C. A diferencia de los observado anteriormente la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O presentan un incremento del valor de  $E_{corr}$  hacia resultados más negativos conforme aumento la temperatura de trabajo.

El valor de  $E_{pit}$  incrementa a valores más negativos con la elevación de la temperatura, obteniendo los más activos a 80°C para todas las mezclas de trabajo a excepción de la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O la cual tiene el comportamiento contrario, el resultado de  $E_{pit}$  muestra valores más nobles.

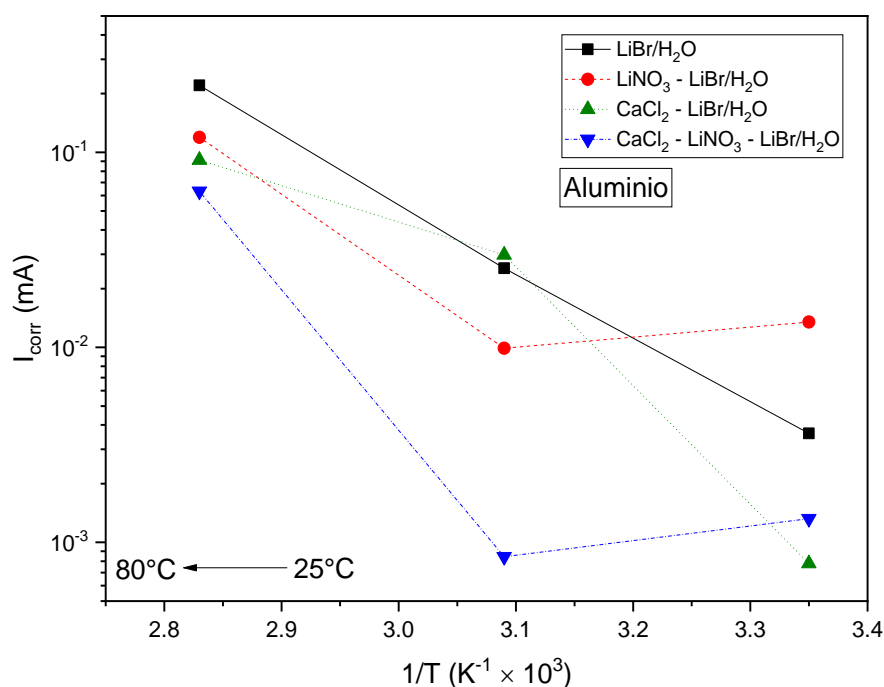
**Tabla 4.5** Valores de  $E_{corr}$  para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

Mezcla	Temperatura					
	25°C		50°C		80°C	
	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)
LiBr/H <sub>2</sub> O	-1019	-613	-830	-518	-929	-452
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-838	-265	-723	-346	-798	-362
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-822	-705	-911	-747	-1115	-784
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	-857	-	-859	-662	-968	-734



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La **Figura 4.28** muestra una gráfica de Arrhenius con la variación de  $I_{corr}$  a las diferentes temperaturas de trabajo calculada a partir de la extrapolación de Tafel. Las mezclas LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O presentan una correlación con el aumento de la temperatura, donde la  $I_{corr}$  aumenta con la elevación de la temperatura, obteniendo así el valor más alto de  $I_{corr}$  a 80°C y el menor a 25°C. Por otro lado LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O muestran un comportamiento similar donde el resultado más alto se encuentra a 80°C y el menor a 50°C.

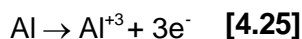


**Figura 4.28** Grafico de Arrhenius para los valores de  $I_{corr}$  para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

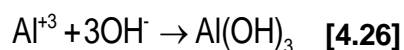
La **Figura 4.29** muestra las curvas de polarización para las diferentes mezclas a tres a temperaturas de trabajo.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Por encima del  $E_{\text{corr}}$  se encuentra la zona de disolución anódica, donde la densidad de corriente aumenta linealmente con el potencial, el primer proceso que ocurre es la disolución de Al, de acuerdo con la siguiente ecuación (Wu & Hebert, 2002) .



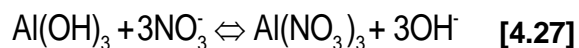
Posterior al área de disolución se observa una zona de pasivación presente a las tres temperaturas de trabajo para la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O . Esta zona de pasivación se le atribuye a la generación de óxidos de Al, de acuerdo con la siguiente ecuación (Luo, 2015).



Con el aumento de la temperatura de trabajo a 50°C y 80°C la zona de pasivación redujo su tamaño así mismo se presentó a valores de densidad de corriente más grandes. A 80°C se puede observar zonas de inestabilidad las cuales pueden ser generadas por los iones libres de Br<sup>-</sup> los cuales favorecen la ruptura de la zona de pasivación.

Por debajo del valor de  $E_{\text{corr}}$  se observa una pendiente deprimida, con la ausencia de corriente limite, en la cual a valores cercanos a 1600 mV presenta una zona de evolución de hidrogeno, esta aumenta con el aumento de la temperatura de trabajo.

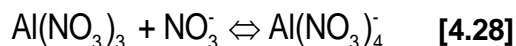
La adición de LiNO<sub>3</sub> a la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O genero un crecimiento en la zona de pasivación. Esto se debe a la formación de un compuesto transitorio resistivo de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en la película superficial del hidróxido de aluminio (Luo, 2015; Pyun et al., 1999).



Con el aumento de la temperatura de trabajo a 50°C y 80°C la zona de pasivación se mostró menos estable, además de que redujo su tamaño.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

El compuesto transitorio contribuiría a la inhibición de la disolución anódica del aluminio por debajo del  $E_{pit}$ , sin embargo, por encima del  $E_{pit}$  este compuesto se disuelve a partir de la siguiente reacción de complejación.

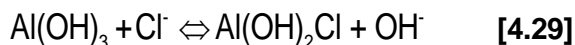


La disolución química de la película superficial puede causar picaduras en la película superficial de hidróxido de aluminio.

La mezcla  $LiNO_3$ - $LiBr/H_2O$  presenta a su vez pendiente catódica deprimida, sin la presencia de una corriente límite.

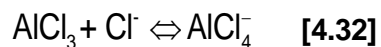
La mezcla  $CaCl_2$ - $LiBr/H_2O$  no presenta una zona de pasivación a  $25^\circ C$ , pero con el aumento de temperatura la zona de pasivación aparece, sin embargo, el tamaño de esta es no es tan grande como el de las mezclas previas.

La incorporación de  $CaCl_2$  formaran compuestos transitorios tales como  $Al(OH)_2Cl$ ,  $Al(OH)Cl_2$  y  $AlCl_3$ , debido a la presencia de iones  $Cl^-$  en la solución. Los cuales se forman a partir de las siguientes reacciones (Pyun et al., 1999).



De igual manera que con los complejos generados con  $NO_3^-$  su contribución a la inhibición de la disolución anódica del aluminio solo se da por debajo del  $E_{pit}$  y por encima del  $E_{pit}$  este compuesto se disuelve a partir de la siguiente reacción de complejación (Beccaria & Poggi, 1986; Benedeti et al., 1995).

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



Debajo del  $E_{\text{corr}}$  existe una corriente limite catódica la cual puede atribuirse a la generación de los compuestos  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  y  $\text{AlCl}_3$ , debido a que su formación dependerá de la velocidad de difusión del ion  $\text{Cl}^-$  de la solución hacia la superficie del material.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  no presenta una zona de pasivación a  $25^\circ\text{C}$ , sin embargo, al igual que con la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  el aumento de temperatura favoreció la formación de dicha zona de pasivación. También se observa una corriente limite catódica presente en las tres temperaturas de trabajo la cual esta atribuida a la velocidad de difusión de los iones  $\text{Cl}^-$  de la solución hacia la superficie del material.

# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

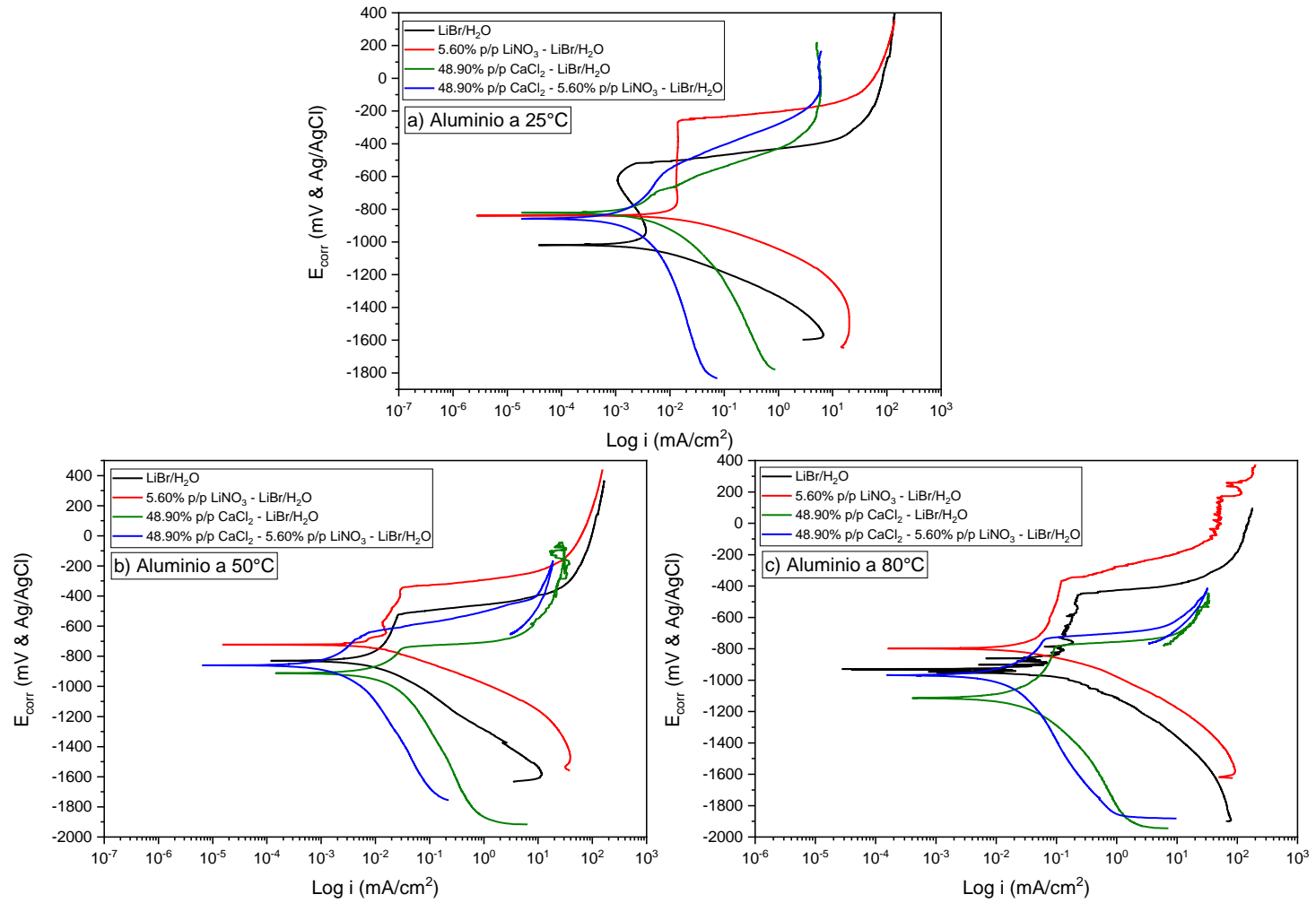


Figura 4.29 Diagramas de CP de Aluminio a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

### 4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el aluminio a tres distintas temperaturas se muestran en la **Figura 4.30 – 4.31**.

A 25°C la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias el cual representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución, mientras que a bajas frecuencias el semicírculo presenta un comportamiento inductivo debido a la nucleación de picaduras sobre la superficie (Wang et al., 2014). El diagrama de ángulo de fase muestra un ángulo que crece a valores cercanos a -70° en un rango de frecuencias de 10<sup>1</sup> - 10<sup>3</sup> Hz mientras que a bajas frecuencias el ángulo de fase en el rango de frecuencias 10<sup>-2</sup> - 10<sup>-1</sup> Hz presenta un aumento hacia valores positivos, generados por la adsorción/desorción de especies intermedias.

El mecanismo de corrosión no se ve modificado con el aumento de la temperatura de trabajo, sin embargo, a 80°C en el rango de bajas frecuencias se observa la posible generación de un segundo semicírculo deprimido. Con el aumento de la temperatura a 50°C no presento un cambio significativo sobre el semicírculo deprimido a altas frecuencias, así mismo el comportamiento inductivo se sigue conservando a bajas frecuencias, mientras que el ángulo de fase sufre una disminución en su valor a -60° y en su amplitud. A 80°C persiste el semicírculo deprimido a altas frecuencias, así como comportamiento inductivo a bajas frecuencias, el ángulo de fase no muestra un cambio en su valor, pero si en amplitud la cual se ve reducida.

A 25°C con la adición individual y en conjunto de LiNO<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> hace que el diámetro de los semicírculos aumente, así mismo los valores de impedancia y ángulo de fase se ven modificados.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  muestra una modificación sobre el mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura, en donde el proceso de difusión se ve disminuido con el aumento de esta. A  $25^\circ\text{C}$  se observa la generación de un primer semicírculo a altas frecuencias, así como la posible generación de un segundo a bajas frecuencias con un posible proceso de difusión, el ángulo de fase tiene el mismo valor que la mezcla  $\text{LiBr/H}_2\text{O}$ , sin embargo, sufre un desplazamiento a la izquierda. Con el aumento de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  se genera la disminución del diámetro del semicírculo a altas frecuencias, así mismo se genera un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, mientras que el ángulo de fase sufre una disminución en su valor a  $-60^\circ$  y también un nuevo aumento a bajas frecuencias. Con el aumento de la temperatura a  $80^\circ\text{C}$  el semicírculo crece en tamaño, pero conserva el comportamiento deprimido, a esta temperatura muestra nuevamente los valores más grandes de impedancia.

La mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  muestra una modificación sobre el mecanismo de corrosión con el aumento de la temperatura, en donde el proceso de difusión se ve disminuido con el aumento de esta, y los procesos de adsorción y desorción de especies son los que gobiernan sobre la superficie. A  $25^\circ\text{C}$  presenta la generación de un primer semicírculo a altas frecuencias, y la posible formación de un segundo a bajas frecuencias, el ángulo de fase presenta dos aumentos uno a altas y otro a bajas frecuencias ambos con un valor cercano a  $-45^\circ$ . Con el aumento de la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  se genera un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, mientras que el ángulo de fase no cambia en valor, pero si sufre un desplazamiento del segundo aumento hacia altas frecuencias y a bajas frecuencias alcanza valores positivos de  $20^\circ$ . A  $80^\circ\text{C}$  presenta la mayor disminución del diámetro del semicírculo a altas frecuencias, sigue conservando su comportamiento inductivo a medianas frecuencias debido a la presencia de especies sobre la superficie, la disolución de estas especies genera la presencia de un segundo semi círculo a bajas frecuencias. El ángulo de fase muestra sus valores más altos a esta

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

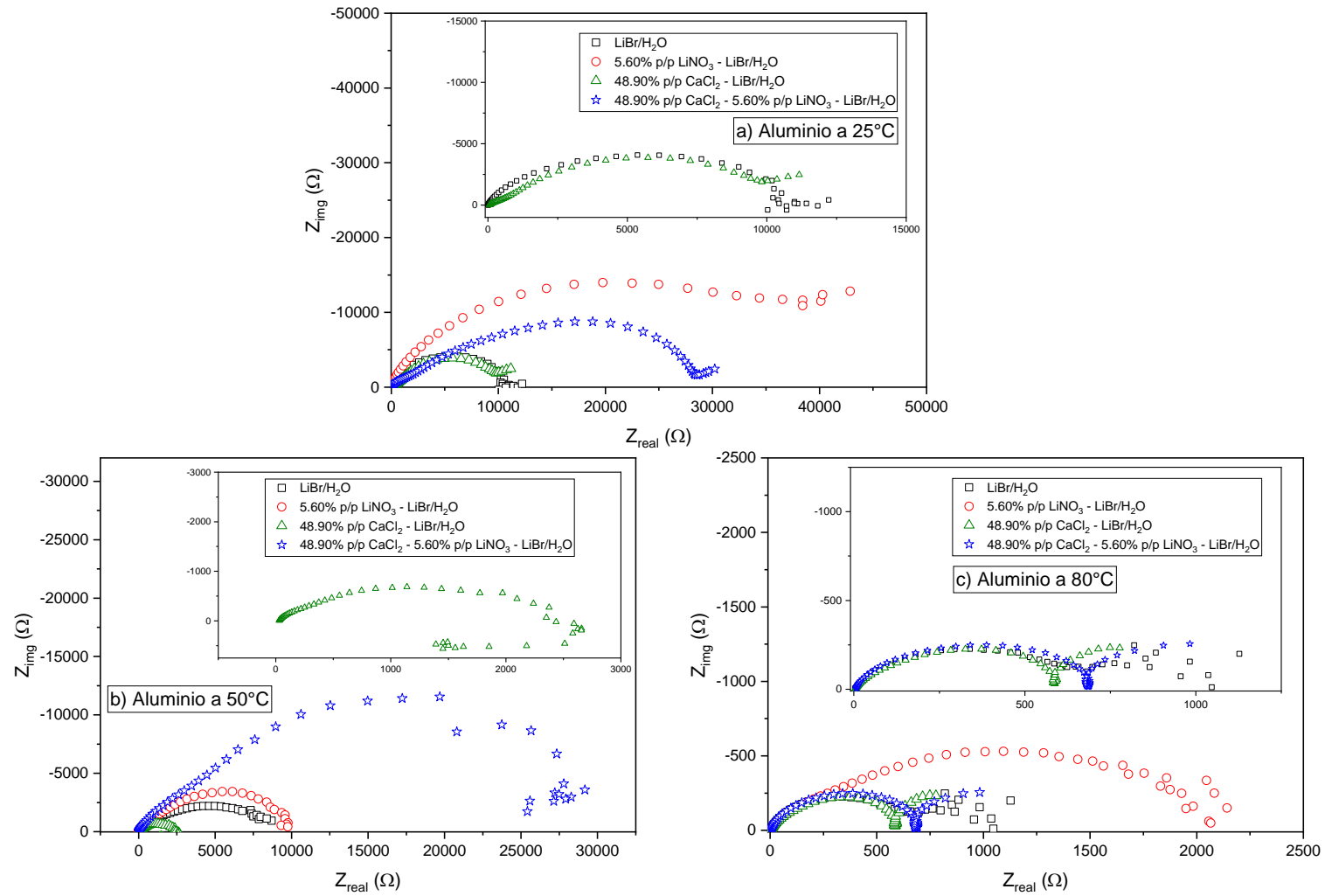
temperatura de trabajo, cercanos a  $-70^{\circ}$ , a medianas frecuencias muestra un desplazamiento hacia valores positivos para después una recuperación hacia valores negativos.

La mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  presenta la generación de un primer semicírculo a altas frecuencias, para dar lugar a la formación de un segundo semicírculo a medianas frecuencias, el cual se ve deprimido a bajas frecuencias teniendo su origen en las abscisas, para después mostrar la posible formación de un segundo semicírculo. Sobre el ángulo de fase se pueden observar dos constantes de tiempo una a altas frecuencias con los valores de ángulo más altos, y otra a medianas frecuencias. Con el aumento de la temperatura a  $50^{\circ}\text{C}$  genero un aumento del diámetro del semicírculo observado a medianas frecuencias, sin embargo, a bajas frecuencias mostró un comportamiento inductivo teniendo origen en las abscisas. El ángulo de fase sigue conservando las dos constantes de tiempo, a altas frecuencias se siguen observando los valores más altos de ángulo de fase, así como un aumento en la amplitud, a bajas frecuencias existe una tendencia hacia valores positivos.

Con el aumento de la temperatura a  $80^{\circ}\text{C}$  el crecimiento del diámetro del semicírculo a medianas frecuencias desapareció, haciendo que el semicírculo se deprimiera más hacia las abscisas generando un ciclo el cual se debe a la disolución de las especies sobre la superficie, especies que generaban el comportamiento inductivo, a bajas frecuencias se presenta nuevamente la posible generación de otro semicírculo. El ángulo de fase presenta sus valores más altos a comparación de los observados a las temperaturas anteriores, así mismo el aumento del ángulo a medianas frecuencias desaparece, ahora se observa un desplazamiento hacia valores positivos, con una recuperación a bajas frecuencias.

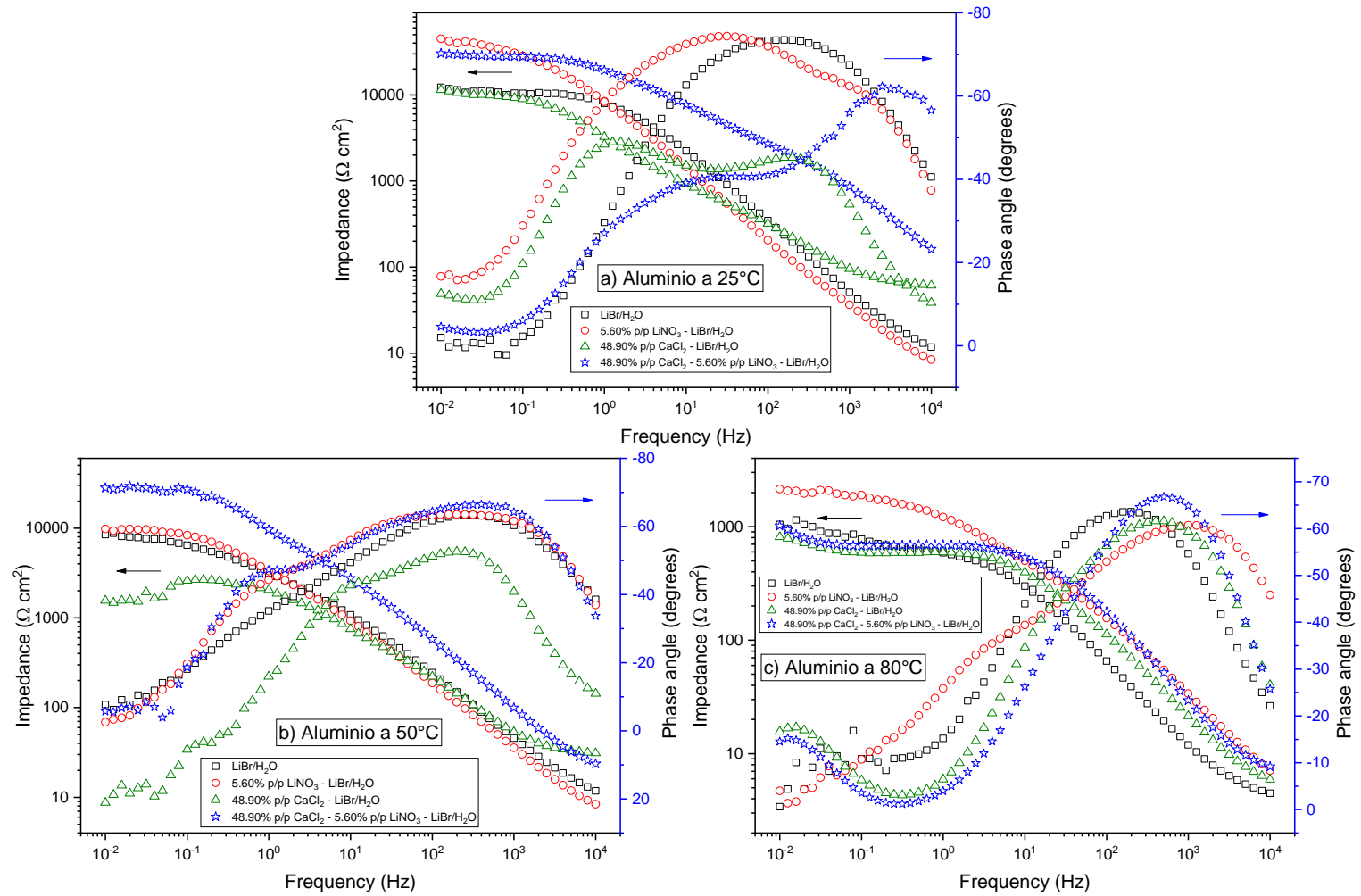


# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.30** Diagramas de Nyquist de Aluminio a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

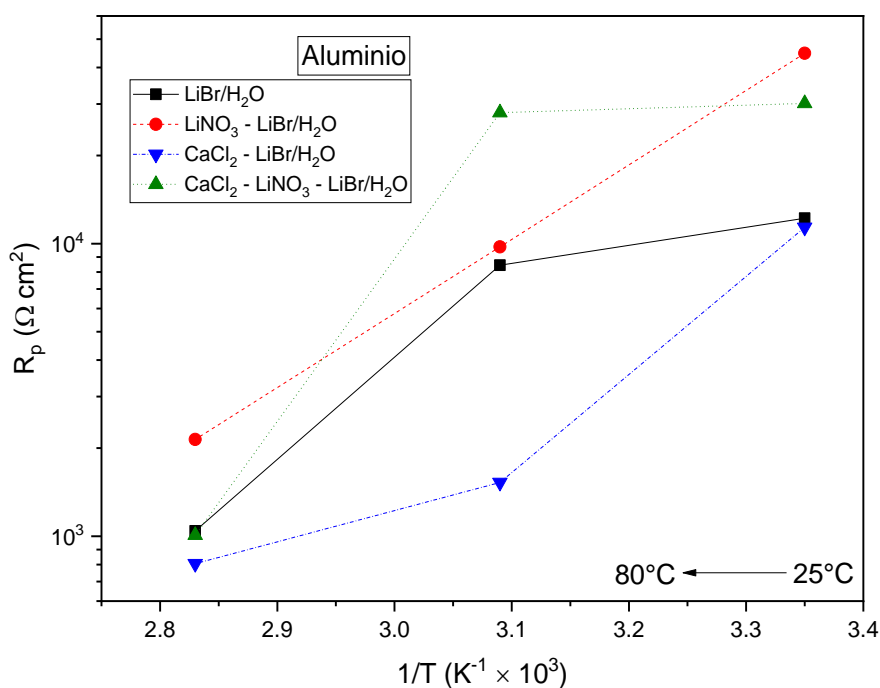
# EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.31** Diagramas de módulo de impedancia y ángulo de fase de Aluminio a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

La **Figura 4.32** muestra el valor máximo de impedancia a la más baja frecuencia, equivalente a la  $R_p$  obtenida para las diferentes mezclas en las tres temperaturas de trabajo. En dicha figura podemos observar una tendencia a disminuir el valor de  $R_p$  conforme aumenta la temperatura, teniendo los valores más bajos a 80°C y los más altos a 25°C. La mezcla  $\text{LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  tiene los valores de  $R_p$  más altos a comparación de las otras mezclas de trabajo a excepción de 50°C, donde el valor más alto le pertenece a la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr/H}_2\text{O}$ . La mezcla ternaria muestra los valores más bajos de  $R_p$  para todas las temperaturas de trabajo.



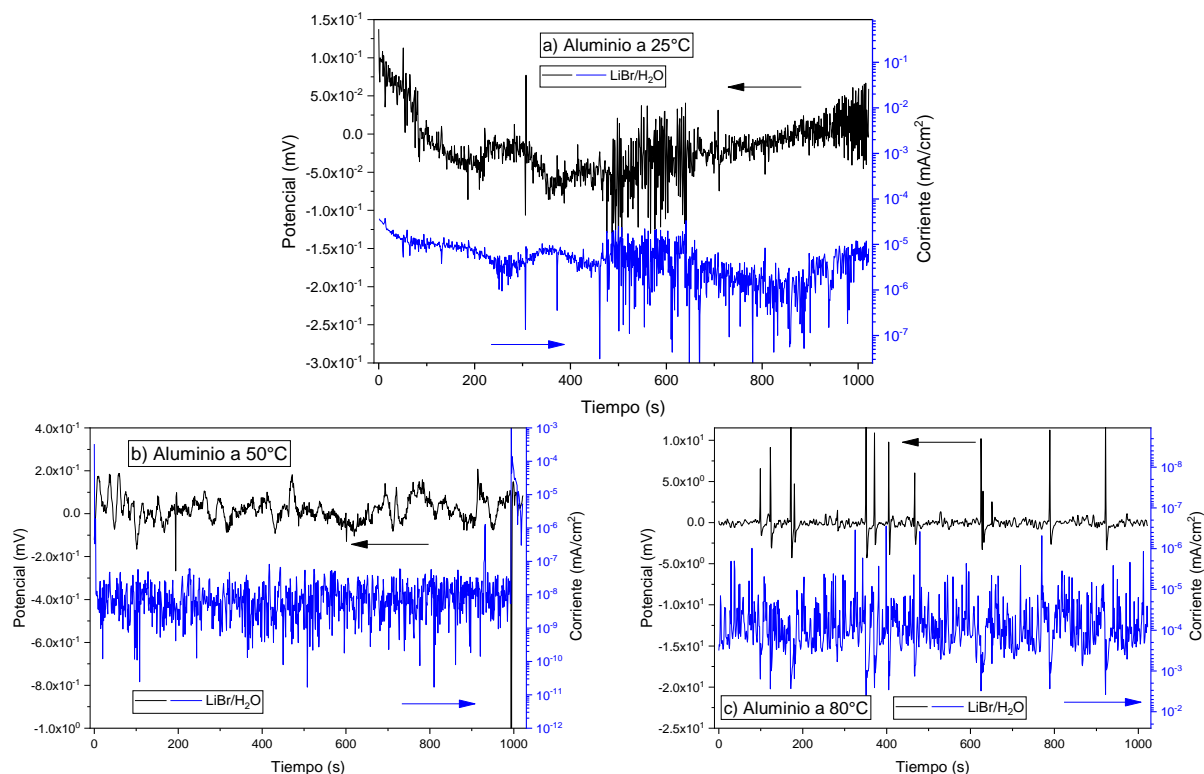
**Figura 4.32** Grafico de Arrhenius para los valores de  $R_p$  para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

### **4.3.4 Ruido electroquímico (ENA)**

La **Figura 4.33** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. A 25°C se observa la disminución de la densidad de corriente debido a la formación de una capa de productos de corrosión, la cual presenta una ruptura posterior a los 400s, generando un aumento de la densidad de corriente. El potencial muestra un comportamiento similar, con tendencia a valores más activos después de la ruptura de la capa de productos de corrosión.

Con el aumento de la temperatura a 50°C hubo un aumento en el resultado de densidad de corriente y potencial, así si mismo se observa una mayor fluctuación en los valores de potencial, característico de un proceso de corrosión uniforme, además los transitorios de corriente muestran tamaños similares entre ellos. A 80°C los valores de densidad de corriente y potencial vuelven a aumentar, sin embargo, esta vez la presencia de transitorio es mayor tanto en corriente como potencial, por lo que el proceso de corrosión por picadura será el que gobernará sobre la superficie del material.

## EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA



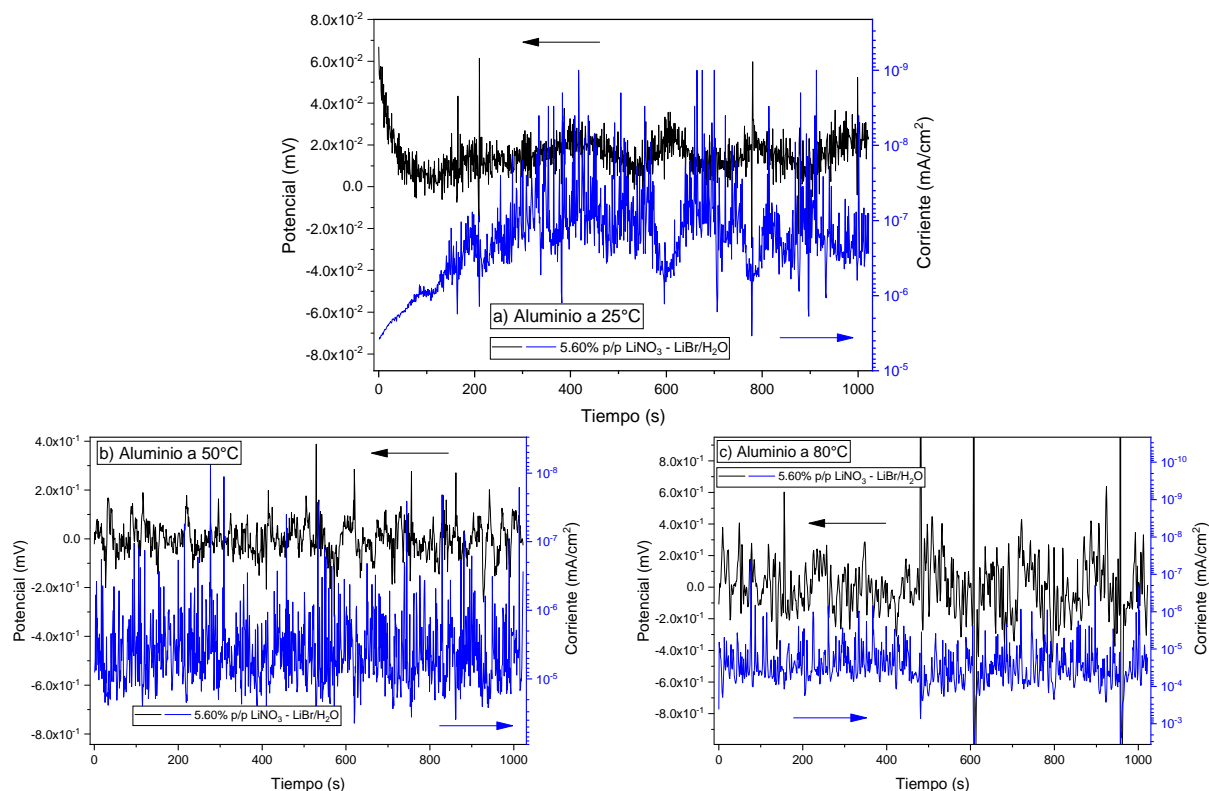
**Figura 4.33** Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo LiBr/H<sub>2</sub>O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

La **Figura 4.34** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. A 25°C se observa la disminución de los valores de potencial, así como el aumento de la densidad de corriente, esto se atribuye a la degradación de la capa de productos de corrosión. La presencia de transitorios de gran altura en la densidad de corriente se debe a la presencia de picaduras sobre la superficie del material.

El aumento de la temperatura a 50°C de trabajo hizo que las zonas de recuperación desaparecieran, así mismo los valores de densidad de corriente y potencial aumentaron con respecto a 25°C. El proceso que gobierna sobre la superficie del material es por picadura. Este

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

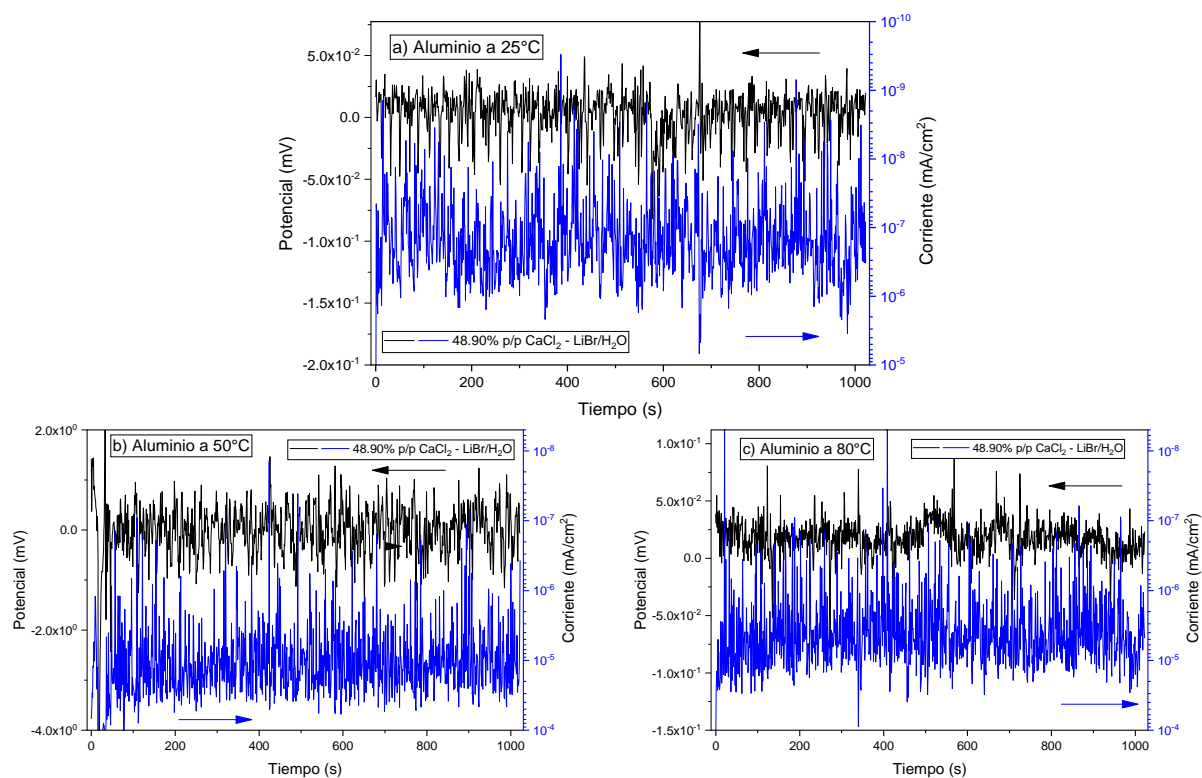
mismo comportamiento se observa para la temperatura de 80°C, la cual presenta los resultados de densidad de corriente y potencial más grandes.



**Figura 4.34** Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo LiNO<sub>3</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

La **Figura 4.35** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla CaCl<sub>2</sub>-LiBr/H<sub>2</sub>O a tres diferentes temperaturas de trabajo. Las tres temperaturas exhiben un comportamiento similar en corriente y potencial, estos valores aumentan conforme aumenta la temperatura de trabajo, obteniendo los resultados más grandes a 80°C. La presencia de transitorios es cada vez más frecuente con el aumento de temperatura, por lo tanto, el proceso de corrosión que gobierna sobre la superficie del material es por picadura.

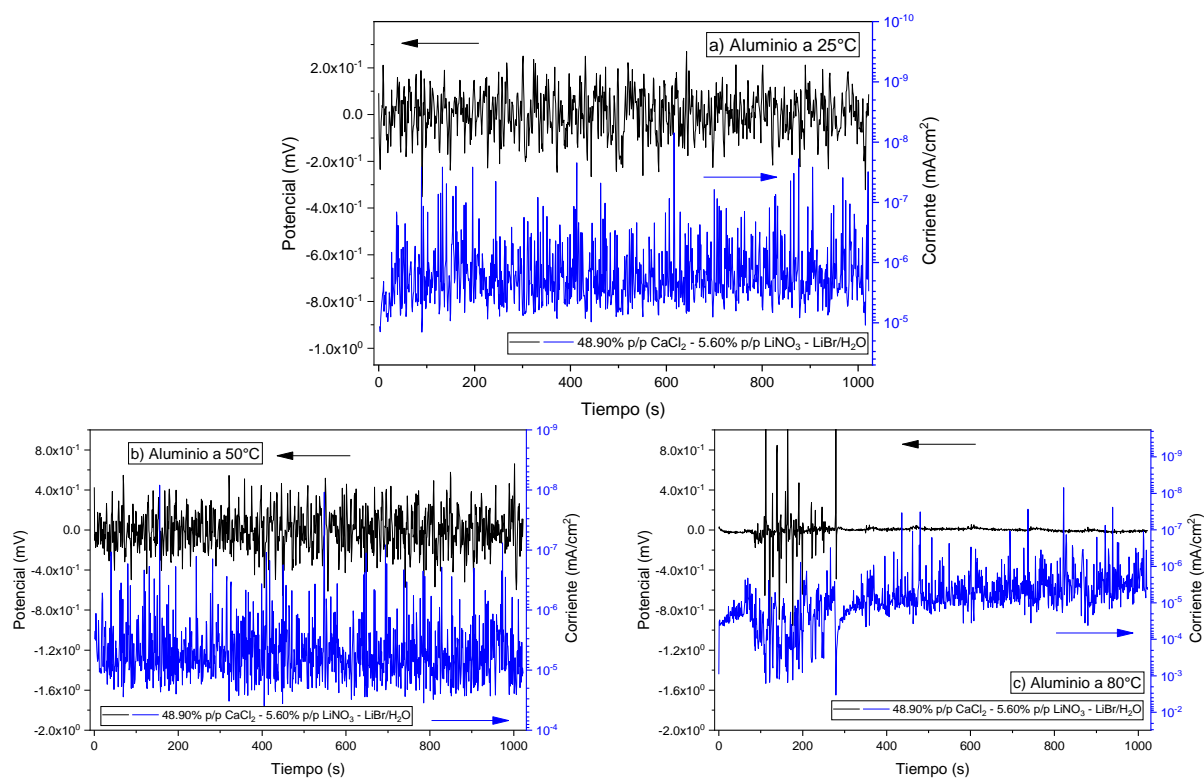
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.35** Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $50^\circ\text{C}$  y c)  $80^\circ\text{C}$ .

La **Figura 4.36** muestra los diagramas de ruido electroquímico de la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  a tres diferentes temperaturas de trabajo. Presenta un comportamiento similar al observado en la mezcla  $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ , donde los valores de densidad de corriente y potencial aumentan conforme aumenta la temperatura de trabajo, sin embargo, a  $80^\circ\text{C}$  se puede observar la ruptura de una capa de productos de corrosión y su posterior recuperación.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



**Figura 4.36** Series de tiempo en potencial y corriente de Aluminio para la mezcla de trabajo  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a) 25°C, b) 50°C y c) 80°C.

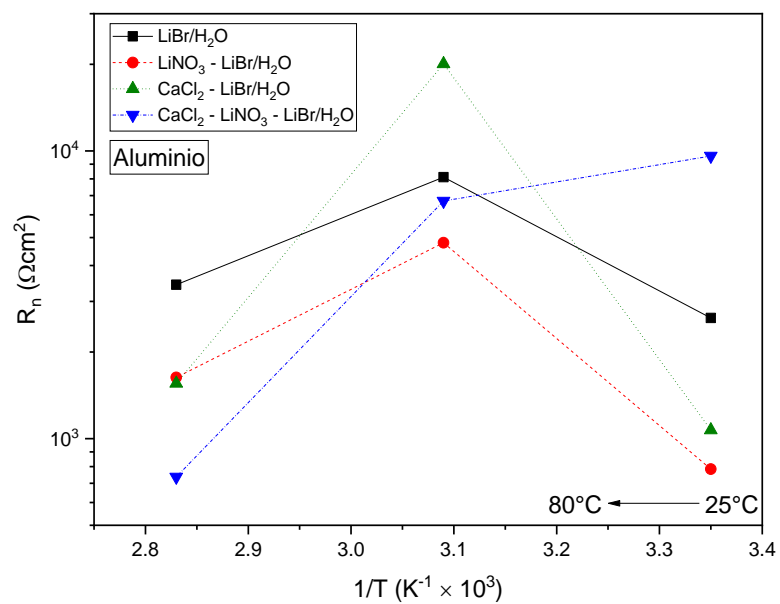
La **Tabla 4.6** muestra los resultados del promedio ( $\bar{X}$ ), varianza ( $\sigma$ ) y desviación estándar ( $\sigma^2$ ) para los datos de potencial y corriente obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico. El aumento de los valores de la  $\sigma$  y  $\sigma^2$  conforme aumenta la temperatura es un indicador de que el ataque superficial se vuelve más localizado, generando una mayor cantidad de picaduras sobre la superficie del material. Así mismo el valor de  $L$  tiene valores de 1 o cercanos, esto es un indicador de que el proceso de corrosión por picadura es el que predomina sobre la superficie del material

La **Figura 4.37** muestra los valores de  $R_n$ , las diferentes mezclas de trabajo muestran un comportamiento similar obteniendo los valores más altos a 50°C y los más bajos a 25°C, a



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

excepción de la mezcla terciaria, la cual muestra tener una relación inversa con la temperatura, debido a que cuando esta aumenta el valor de  $R_n$  disminuye, obteniendo el resultado más bajo a 80°C.



**Figura 4.37** Grafico tipo Arrhenius para los valores de  $R_n$  para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

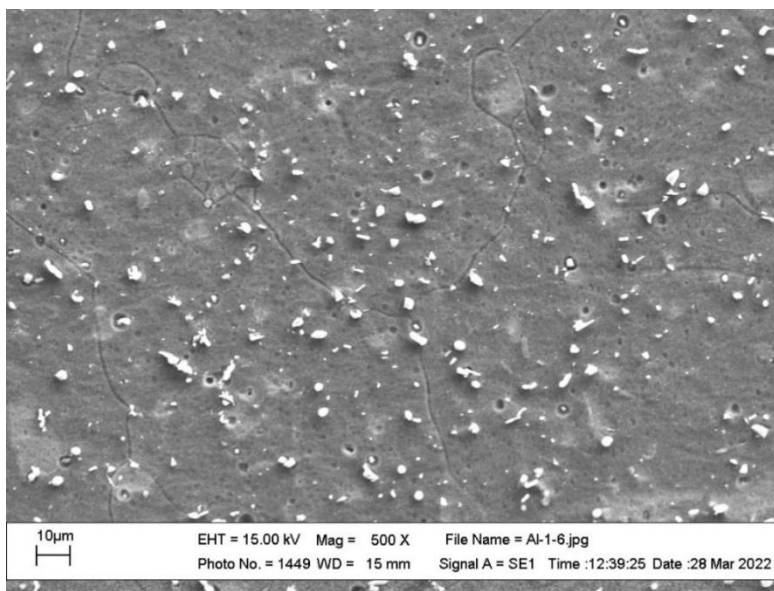
EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

**Tabla 4.6** Valores de  $\bar{X}$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^2$  y LI para Aluminio en las mezclas de trabajo a 25°C, 50°C y 80°C.

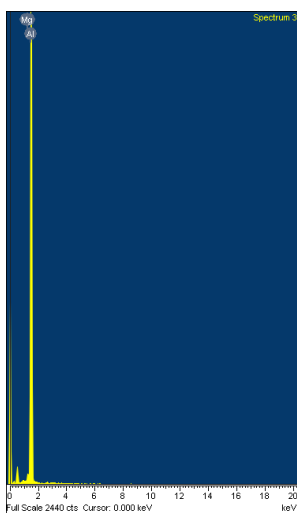
Mezcla	Temperatura °C	$\bar{X}_E$ mV	$\bar{X}_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E$ mV	$\sigma_i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\sigma_E^2$ mV	$\sigma_i^2$ mA/cm <sup>2</sup>	LI
LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	-1.77x10 <sup>-02</sup>	5.29x10 <sup>-06</sup>	3.91x10 <sup>-02</sup>	1.49x10 <sup>-05</sup>	1.53x10 <sup>-03</sup>	2.21x10 <sup>-10</sup>	0.94
	50°C	-2.35x10 <sup>-02</sup>	-4.84x10 <sup>-06</sup>	1.37x10 <sup>00</sup>	1.69x10 <sup>-04</sup>	1.87x10 <sup>00</sup>	2.84x10 <sup>-08</sup>	1.00
	80°C	1.89x10 <sup>-03</sup>	-6.55x10 <sup>-06</sup>	1.36x10 <sup>00</sup>	3.97x10 <sup>-04</sup>	1.85x10 <sup>00</sup>	1.57x10 <sup>-07</sup>	1.00
LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	1.53x10 <sup>-02</sup>	5.61x10 <sup>-07</sup>	9.41x10 <sup>-03</sup>	1.20x10 <sup>-05</sup>	8.84x10 <sup>-05</sup>	1.44x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	5.13x10 <sup>-04</sup>	-4.57x10 <sup>-07</sup>	6.83x10 <sup>-02</sup>	1.42x10 <sup>-05</sup>	4.66x10 <sup>-03</sup>	2.02x10 <sup>-10</sup>	1.00
	80°C	6.93x10 <sup>-03</sup>	-1.20x10 <sup>-06</sup>	6.34x10 <sup>-01</sup>	3.88x10 <sup>-04</sup>	4.01x10 <sup>-01</sup>	1.51x10 <sup>-07</sup>	1.00
CaCl <sub>2</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	3.09x10 <sup>-03</sup>	-5.54x10 <sup>-07</sup>	1.78x10 <sup>-02</sup>	1.66x10 <sup>-05</sup>	3.17x10 <sup>-04</sup>	2.76x10 <sup>-10</sup>	1.00
	50°C	-3.02x10 <sup>-01</sup>	-7.80x10 <sup>-06</sup>	7.74x10 <sup>00</sup>	3.85x10 <sup>-04</sup>	5.98x10 <sup>01</sup>	1.48x10 <sup>-07</sup>	1.00
	80°C	1.77x10 <sup>-02</sup>	-2.40x10 <sup>-06</sup>	1.47x10 <sup>-02</sup>	9.42x10 <sup>-06</sup>	2.15x10 <sup>-04</sup>	8.87x10 <sup>-11</sup>	0.97
CaCl <sub>2</sub> -LiNO <sub>3</sub> -LiBr/H <sub>2</sub> O	25°C	2.70x10 <sup>-03</sup>	-3.07x10 <sup>-07</sup>	9.34x10 <sup>-02</sup>	9.72x10 <sup>-06</sup>	8.71x10 <sup>-03</sup>	9.44x10 <sup>-11</sup>	1.00
	50°C	-3.90x10 <sup>-04</sup>	1.03x10 <sup>-06</sup>	1.99x10 <sup>-01</sup>	2.96x10 <sup>-05</sup>	3.94x10 <sup>-02</sup>	8.77x10 <sup>-10</sup>	1.00
	80°C	3.43x10 <sup>-04</sup>	-3.54x10 <sup>-06</sup>	1.33x10 <sup>-01</sup>	1.80x10 <sup>-04</sup>	1.76x10 <sup>-02</sup>	3.25x10 <sup>-08</sup>	1.00

### 4.3.5 *Análisis superficial*

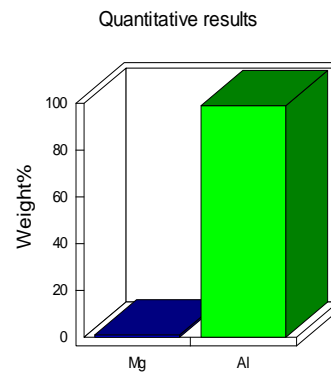
La **Figura 4.38** muestra la microestructura revelada de la muestra de aluminio a 500 X y los resultados del análisis elemental. Es posible observar el tamaño de grano, así como la morfología, a su vez el análisis elemental confirma la pureza de la muestra.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.38** a) Microestructura del aluminio, b) análisis elemental y c) resultados cuantitativos.

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

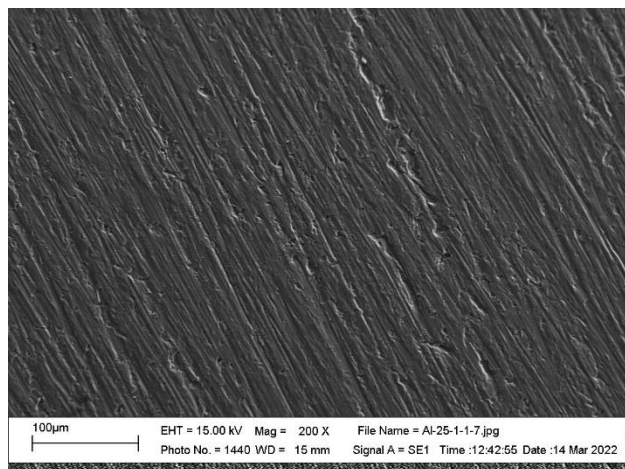
La **Figura 4.39** se muestra la microestructura superficial del aluminio corroído durante 7 días en la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  a 25, 50 y 80°C.

La serie **a y b** muestra micrográficas a 200 X y 1.5 KX, en ellas es posible apreciar la superficie del material. A 25°C se observa una superficie heterogénea, que con el segundo aumento a 1.5 KX es posible observar la presencia de picaduras de forma circulares y elípticas las cuales se localizan en sitios puntuales, estas picaduras se van agrupando hasta formar un sitio de mayor tamaño, a su vez es posible observar zonas de desprendimiento generadas por la ruptura de la capa de productos de corrosión.

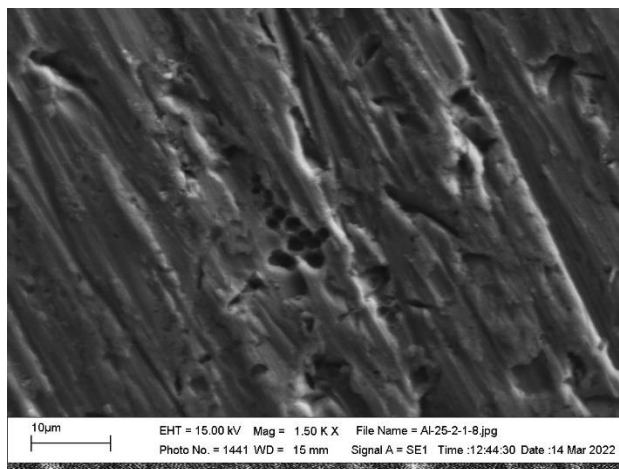
Con el aumento de temperatura a 50°C (serie **c y d**) la superficie a 200 X muestra una mayor heterogeneidad debido al aumento de los procesos de corrosión, con el aumento a 1.5 KX es posible observar un mayor número de picaduras circulares sin observar un agrupamiento, pero si un aumento del tamaño de estas, las zonas de desprendimiento aumentaron con el aumento de temperatura.

A 80°C (serie **e y f**) la superficie a 200 X muestra una mayor homogeneidad a comparación de lo observado a 50°C, sin embargo, con el aumento a 1.5 KX fue posible observar el aumento de tamaño y el número de picaduras presentes sobre la superficie, así como su cambio en geometría, las cuales pasaron de ser circulares u ovalas a irregulares por el aumento de tamaño, así mismo las zonas de desprendimiento se muestran de un mayor tamaño.

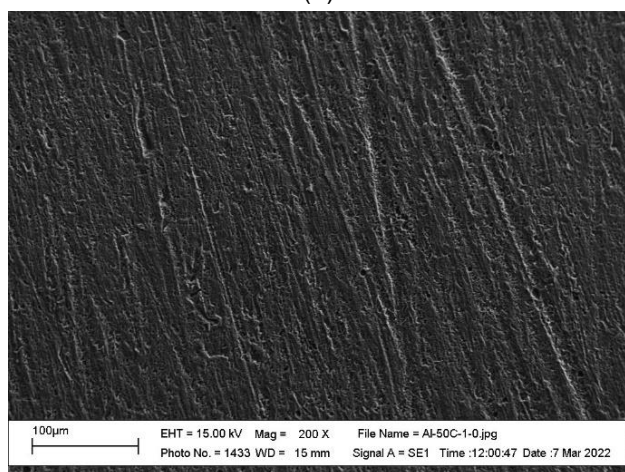
## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA



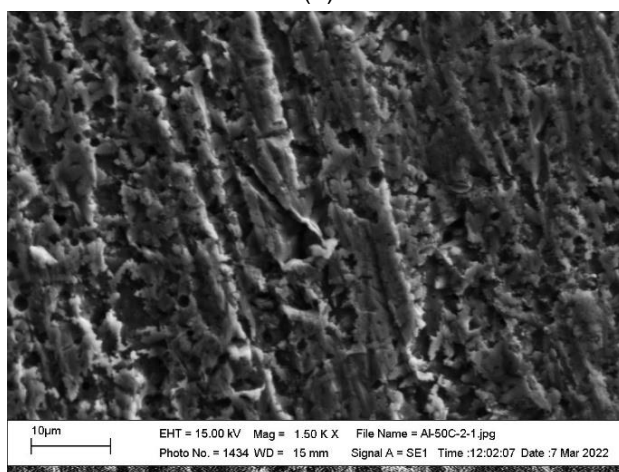
(a)



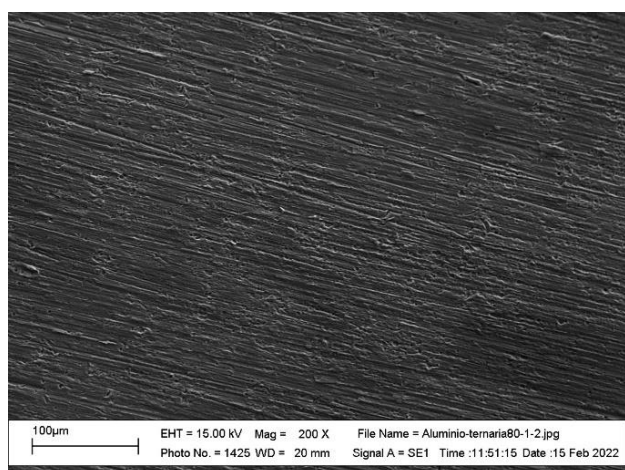
(b)



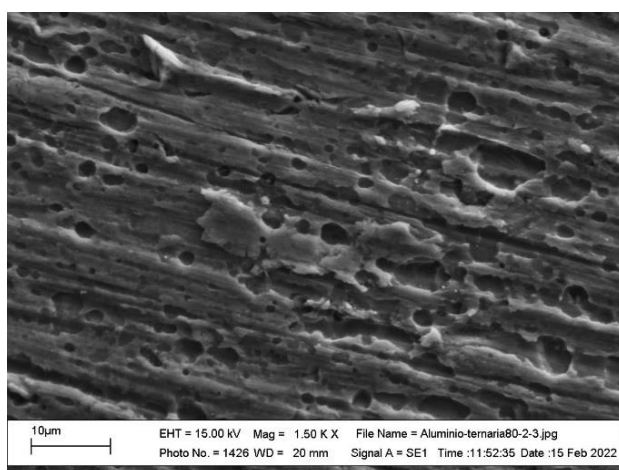
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 4.39** Aspecto de la superficie del Aluminio corroído en la mezcla terciaria: a - b) 25°C, c - d) 50°C y e - f) 80°C.

## Capitulo 5. Conclusiones

La investigación previa logro reportar por primera vez el efecto de la adición del  $\text{LiNO}_3$  y del  $\text{CaCl}_2$  sobre el comportamiento a la corrosión del cobre, latón y aluminio en la mezcla  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$  en las diferentes temperaturas de trabajo. Además, se obtuvo el primer registro de ruido electroquímico ayudando a concluir el mecanismo de corrosión predominante sobre la superficie de los materiales.

En cuanto a los tres materiales el valor de potencial a circuito abierto (OCP), se desplazo hacia valores nobles con la adición de  $\text{LiNO}_3$  disminuyendo la probabilidad de sufrir corrosión sobre la superficie, sin embargo, los valores más pasivos se obtuvieron con la adición de  $\text{CaCl}_2 + \text{LiNO}_3$ . De manera contraria la adición en solitario de  $\text{CaCl}_2$  genero un desplazamiento hacia números más negativos haciendo más propensa a la superficie de sufrir corrosión.

Las curvas de polarización para los tres materiales mostraron que la adición de  $\text{LiNO}_3$  favorece los procesos de pasivación y la mitigación de la corriente limite catódica, caso contrario del observado con la adición de  $\text{CaCl}_2$ . El aumento de la temperatura trabajo no influye en el mecanismo de corrosión, pero si en la velocidad de este, haciendo que los procesos de disolución sucedieran más rápido.

El valor de  $i_{\text{corr}}$  disminuyo al menos un orden de magnitud con la adición  $\text{CaCl}_2 + \text{LiNO}_3$  a  $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ . El aluminio presenta los valores de  $i_{\text{corr}}$  más bajos para la mezcla con respecto al cobre y latón en las diferentes temperaturas, lo cual lo convierte en el material menos susceptible a sufrir corrosión sobre la superficie.

A partir de los diagramas de Nyquist se determinó que, para cobre y latón, el mecanismo de corrosión se mantiene inalterado con el aumento de la temperatura y con la adición de  $\text{LiNO}_3$

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

y/o  $\text{CaCl}_2$ . Mientras que el aumento de la temperatura hace que el mecanismo de corrosión del aluminio sea controlado por la adsorción/desorción de especies intermedias.

A partir de las pruebas de ruido electroquímico se determinó que todos los materiales desarrollaron un tipo de corrosión por picadura. El aluminio presenta los valores de  $R_p$  y  $R_n$  más altos con respecto al cobre y latón para todas las mezclas de trabajo en las diferentes temperaturas, lo cual lo sigue colocando como el material con mayor resistencia a los procesos de corrosión.

De acuerdo con el análisis superficial de las muestras sumergidas en la mezcla ternaria  $\text{CaCl}_2\text{-LiNO}_3\text{-LiBr/H}_2\text{O}$  durante 7 días la presencia, todos los materiales desarrollaron un tipo de corrosión por picadura, el tamaño y el número de picaduras aumento con el aumento de la temperatura de trabajo.

## Referencias

- Abd El Meguid, E. A., & Awad, N. K. (2009). Electrochemical pitting corrosion behaviour of  $\alpha$ -brass in LiBr containing solutions. *Corrosion Science*, 51(5), 1134–1139.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.019>
- Abdulhay, M. A., & Al-Suhybani, A. A. (1992). Open circuit potential for Copper Electrode in 1 M NaCl solutions. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 23(11), 407–412.  
<https://doi.org/10.1002/mawe.19920231114>
- Al-Hashem, A., & Carew, J. (2002). The use of electrochemical impedance spectroscopy to study the effect of chlorine and ammonia residuals on the corrosion of copper-based and nickel-based alloys in seawater. *Desalination*, 150(3), 255–262.  
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00981-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00981-5)
- Alsimet. (2015). *¿Cuáles son los tipos de corrosión más frecuentes y cómo evitarlos? | Alsimet.*  
<http://alsimet.es/es/noticias/tipos-de-corrosion-como-evitarlos>
- ASTM Standars. (2012). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements. *ASTM Standards*, i(Reapproved 2010), 1–9.  
<https://doi.org/10.1520/G0003-89R10.2>
- Bansal, P., Vineyard, E., & Abdelaziz, O. (2011). Advances in household appliances- A review. *Applied Thermal Engineering*, 31(17–18), 3748–3760.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.07.023>
- Bardal, E. (2004). Different Forms of Corrosion Classified on the Basis of Appearance. In Einar Bardal (Ed.), *Corrosion and Protection* (pp. 89–191). Springer London.  
<https://doi.org/10.1007/b97510>
- Beccaria, A. M., & Poggi, G. (1986). Influence of hydrostatic pressure and salt concentration on



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

Aluminium corrosion in NaCl solutions. *Corrosion*, 42(8), 470–475.

<https://doi.org/10.5006/1.3583053>

Benedeti, A. V., Sumodjo, P. T. A., Nobe, K., Cabot, P. L., & Proud, W. G. (1995).

Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl. *Electrochimica Acta*, 40(16), 2657–2668.

[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00108-Q](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00108-Q)

Bidi, H., Lgaz, H., Touhami, M. E., Baymou, Y., Seung-Hyun, K., Kwon, C., Park, S. K.,

Hassani, Y., & Chung, I. M. (2020). Corrosion resistance of  $\alpha$ - and ( $\alpha + \beta$ )-Brasses in a descaling solution by a mixture of imidazole and hexadecyltrimethylammonium bromide. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (Vol. 606).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125399>

Calderón, J., Rossa Mattos, Ó., & Esteves Barcia, O. (2006). Analysis of the of cobalt open-circuit-potential behavior in a slightly alkaline media. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 38, 20–30.

Casquete G., A. (2016, May). *Técnica del ruido electroquímico para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable (wrought y*

*pulvimetalúrgicos)*. <https://docplayer.es/39450087-Tecnica-del-ruido-electroquimico-para-el-estudio-del-comportamiento-frente-a-la-corrosion-de-los-aceros-inoxidables-wrought-y-pulvimetalurgicos.html>

Chen, P., He, G., Gao, Y., Zhao, X., & Cai, D. (2020). Conventional and advanced exergy

analysis of an air-cooled type of absorption-ejection refrigeration cycle with R290-mineral oil as the working pair. *Energy Conversion and Management*, 210(November 2019),

112703. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112703>

Cohen-Atiya, M., & Mandler, D. (2003). Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

potentiometric measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550–551, 267–276.

[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01145-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01145-2)

E. Brown, T., Eugene LeMay, H., E. Bursten, B., & R. Burdge, J. (2003). Electrochemistry. In *Chemistry: The Central Science (9th Edition)* (9th ed., pp. 776–821). Pearson Education.

Fernández-Domene, R. M., Blasco-Tamarit, E., García-García, D. M., & García-Antón, J. (2012). Thermogalvanic effects on the corrosion of copper in heavy brine LiBr solutions. *Corrosion Science*, 63, 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.012>

Flitt, H. J., & Schweinsberg, D. P. (2005). A guide to polarisation curve interpretation: Deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>/O<sub>2</sub> corrosion system. *Corrosion Science*, 47(9), 2125–2156. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.002>

Flores, J. M., Romero, R. D., Llongueras, J. G., & Mexicano, I. (2011). *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. 1–33.

Foad El-Sherbini, E. E., Abd-El-Wahab, S. M., Amin, M. A., & Deyab, M. A. (2006). Electrochemical behavior of tin in sodium borate solutions and the effect of halide ions and some inorganic inhibitors. *Corrosion Science*, 48(8), 1885–1898. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.002>

Frankel, G. S. (2016). Fundamentals of corrosion kinetics. *Springer Series in Materials Science*, 233, 17. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7540-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7540-3_2)

Genesca, J. (2008). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. *UNAM*.

Gomri, R. (2013). Simulation study on the performance of solar/natural gas absorption cooling chillers. *Energy Conversion and Management* Gomri, R. (2013). *Simulation Study on the Performance of Solar/Natural Gas Absorption Cooling Chillers*. *Energy Conversion and*

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

*Management*, 65, 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.Enconman.2011.10.030>, 65, 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.10.030>

Gupta, P., Chaudhary, R. S., Namboodhiri, T. K. G., & Prakash, B. (1983). The inhibitive action of some azoles towards the corrosion and dezincification of 70Cu30Zn brass in ammonia solution. *Corrosion Science*, 23(12), 1361–1371. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(83)90084-7)

Gusmano, G., Montesperelli, G., Pacetti, S., Petitti, A., & D'Amico, A. (1996). Resistance Electrochemical Noise as a tool for corrosion rate prediction. *NACE - International Corrosion Conference Series, 1996-March(November)*, 860–868.

Hinton, B. R. W., & Wilson, L. (1989). *THE CORROSION INHIBITION OF ZINC WITH CEROUIS CHLORIDE ZINC COATINGS, applied by electrodeposition, hot spraying or dipping, are widely used to protect steel from corrosion. These coatings are effective because the zinc, which forms a physical barrier.* 29(8).

Itagaki, M., Hirata, Y., & Watanabe, K. (2003). Anodic dissolution and disproportion reaction of copper in bromide solution investigated by channel flow electrode. *Corrosion Science*, 45(5), 1023–1036. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00185-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00185-3)

Jamali, S. S., & Mills, D. J. (2016). A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 95, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.016>

Josefowicz, J. Y., Xie, L., & Farrington, G. C. (1993). Observation of intermediate CuCl species during the anodic dissolution of Cu using atomic force microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 97(46), 11995–11998. <https://doi.org/10.1021/j100148a025>

Lee, H. P., & Nobe, K. (1986). Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodissolution in Chloride

Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(10), 2035–2043.

<https://doi.org/10.1149/1.2108335>

- Li, N., Luo, C., & Su, Q. (2018). *A working pair of CaCl<sub>2</sub> – LiBr – LiNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O and its application in a single-stage solar-driven absorption refrigeration cycle Application d ' une paire de fluides actifs CaCl<sub>2</sub>-LiBr-LiNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O dans un cycle frigorifique solaire mono-étagé à absorpt.* 86, 1–13.
- Li, W., Hu, L., Zhang, S., & Hou, B. (2011). Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions. *Corrosion Science*, 53(2), 735–745. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.006>
- Li, Z., Jing, Y., & Liu, J. (2016). Thermodynamic study of a novel solar LiBr/H<sub>2</sub>O absorption chiller. *Energy and Buildings*, 133, 565–576. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.10.022>
- Loto, C. A. (2012). Electrochemical noise measurement technique in corrosion research. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(10), 9248–9270.
- Luo, C. (2015). Corrosion of aluminium in concentrated LiNO<sub>3</sub> solution at high temperature. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(6), 4706–4717.
- Luo, C., & Su, Q. (2013). Corrosion of carbon steel in concentrated LiNO<sub>3</sub> solution at high temperature. *Corrosion Science*, 74, 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.001>
- Luo, C., Su, Q., Li, N., & Li, Y. (2017). Corrosion of copper in a concentrated LiNO<sub>3</sub> solution at a high temperature. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(3), 1896–1914. <https://doi.org/10.20964/2017.03.21>
- Mahbubul, I. M., Khan, M. M. A., Ibrahim, N. I., Ali, H. M., Al-Sulaiman, F. A., & Saidur, R. (2018). Carbon nanotube nanofluid in enhancing the efficiency of evacuated tube solar collector. *Renewable Energy*, 121, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.006>

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

- Mahesh, A., & Kaushik, S. C. (2012). Solar adsorption cooling system: An overview. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(2). <https://doi.org/10.1063/1.3691610>
- Malo, J. M., Uruchurtu, J., & J. Genescá. (2002). La tecnica de ruido electroquimico para el estudio de la corrosion. *Unam*, 1–22.
- Meas, Y., Rodríguez, F. J., Genescá, J., Mendoza, J., Durán, R., Uruchurtu, J., Malo, J. M., Martínez, E. A., Arganiz, C., Pérez, T., Martinez, A., Chacón, J. G., Gaona, G., Almeraya, F. M., & González, J. G. (2001). *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión* (J. Genesca (ed.)).
- Medrano, M., Bourouis, M., & Coronas, A. (2001). Double-lift absorption refrigeration cycles driven by low-temperature heat sources using organic fluid mixtures as working pairs. *Applied Energy*, 68(2), 173–185. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(00\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(00)00048-9)
- Mohtaram, S., Chen, W., & Lin, J. (2018). A Study on an Absorption Refrigeration Cycle by Exergy Analysis Approach. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 182(1), 0–5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/182/1/012021>
- Mohtaram, S., Omid, M., Lin, J., Sun, H., & Chen, W. (2019). Exergy analysis of a multi mixture working fluid absorption refrigeration cycle. *Case Studies in Thermal Engineering*, 15(October), 100540. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100540>
- Monné, C., Alonso, S., Palacín, F., & Guallar, J. (2011). Stationary analysis of a solar LiBr-H<sub>2</sub>O absorption refrigeration system. *International Journal of Refrigeration*, 34(2), 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.11.009>
- Nikbakhti, R., Wang, X., Hussein, A. K., & Iranmanesh, A. (2020). Absorption cooling systems – Review of various techniques for energy performance enhancement. *Alexandria Engineering Journal*, 59(2), 707–738. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.01.036>

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

- Papadopoulos, A. I., Kyriakides, A. S., Seferlis, P., & Hassan, I. (2019). Absorption refrigeration processes with organic working fluid mixtures- a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109(January), 239–270. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.016>
- Peng, G. S., Chen, K. H., Fang, H. C., Chao, H., & Chen, S. Y. (2010). EIS study on pitting corrosion of 7150 aluminum alloy in sodium chloride and hydrochloric acid solution. *Materials and Corrosion*, 61(9), 783–789. <https://doi.org/10.1002/maco.200905413>
- Poursaee, A., Laurent, A., & Hansson, C. M. (2010). Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>: Macro- and micro-cell corrosion perspective. *Cement and Concrete Research*, 40(3), 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.029>
- Pridasawas, W. (2011). *Solar cooling and sustainable refrigeration*. <https://iifir.org/en/fridoc/solar-cooling-and-sustainable-refrigeration-20106>
- Pyun, S. -i., Moon, S.-M., Ahn, S.-H., & Kim, S.-S. (1999). Effects of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution. *Corrosion Science*, 41(4), 653–667. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00132-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00132-2)
- R. Askeland, D., & J. Wright, W. (2016). Corrosion and Wear. In *The Science and Engineering of Materials (7th Edition)* (7 th, p. 856). Cengage Learning.
- Ramírez-Reyes, J. L., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2011). Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica. *ResearchGate*, January, 80.
- Ravichandran, R., Nanjundan, S., & Rajendran, N. (2004). Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. *Applied Surface Science*, 236(1–4), 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.04.025>
- Salazar Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Revista Tecnología En*

## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

*Marcha*, 28(3), 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>

Santamouris, M., & Argiriou, A. (1994). Renewable Energies And Energy Conservation

Technologies For Buildings In Southern Europe. *International Journal of Solar Energy*,

15(1–4), 69–79. <https://doi.org/10.1080/01425919408909823>

Sieres, J., Ortega, I., Cerdeira, F., & Álvarez, E. (2021). Drop-in performance of the low-GWP

alternative refrigerants R452B and R454B in an R410A liquid-to-water heat pump. *Applied*

*Thermal Engineering*, 182, 116049. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116049>

Souissi, N., Sidot, E., Bousselmi, L., Triki, E., & Robbiola, L. (2007). Corrosion behaviour of Cu-

10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media - Electrochemical investigation. *Corrosion*

*Science*, 49(8), 3333–3347. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.013>

Studio Srl, F. (2010). Polarisation Measurements Used for Corrosion Rates Determination.

*Journal of Sustainable Energy*, 1(1), 2067–5538. [http://www.energy-](http://www.energy-cie.ro/archives/2010/n1-1-14.pdf)

[cie.ro/archives/2010/n1-1-14.pdf](http://www.energy-cie.ro/archives/2010/n1-1-14.pdf)

Suresh, G., Kamachi Mudali, U., & Raj, B. (2019). Electrochemical Noise as Nondestructive

Evaluation Technique for Understanding and Monitoring Corrosion. *Non-Destructive*

*Evaluation of Corrosion and Corrosion-Assisted Cracking*, 198–244.

<https://doi.org/10.1002/9781118987735.ch7>

Walter, G. W. (1986). A review of impedance plot methods used for corrosion performance

analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26(9), 681–703.

[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90033-8)

Wang, X. H., Wang, J. H., & Fu, C. W. (2014). Characterization of pitting corrosion of 7A60

aluminum alloy by en and EIS techniques. *Transactions of Nonferrous Metals Society of*

*China (English Edition)*, 24(12), 3907–3916. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63550-](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63550-)

- Wu, H., & Hebert, K. R. (2002). Electrochemical transients during the initial moments of anodic oxidation of aluminum. *Electrochimica Acta*, 47(9), 1373–1383.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00862-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00862-3)
- Xu, Z. Y., & Wang, R. Z. (2016). Absorption refrigeration cycles: Categorized based on the cycle construction. *International Journal of Refrigeration*, 62, 114–136.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.10.007>
- Yaduvanshi, A., Bendapudi, R., Nkemelang, T., & New, M. (2021). Temperature and rainfall extremes change under current and future warming global warming levels across Indian climate zones. *Weather and Climate Extremes*, 31(December 2019), 100291.  
<https://doi.org/10.1016/j.wace.2020.100291>
- Yang, C., Seo, S., Takata, N., Thu, K., & Miyazaki, T. (2021). The life cycle climate performance evaluation of low-GWP refrigerants for domestic heat pumps. *International Journal of Refrigeration*, 121, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.09.020>
- Yin, S. Y., Wang, T., Hua, W., Miao, J. P., Gao, Y. Q., Fu, Y. H., Matei, D., Tyrlis, E., & Chen, D. (2020). Mid-summer surface air temperature and its internal variability over China at 1.5 °C and 2 °C global warming. *Advances in Climate Change Research*, 11(3), 185–197.  
<https://doi.org/10.1016/j.accre.2020.09.005>
- Youssef, G. I., El Meleigy, A. E., Khorshed, L. A., Attia, A., & Ashour, E. A. (2018). Inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion and corrosion fatigue of  $\alpha$ -Al bronze alloy in LiBr solution. In *Materials and Corrosion* (Vol. 69, Issue 12, pp. 1827–1836).  
<https://doi.org/10.1002/maco.201810218>
- Yuan, X.-Z., Song, C., Wang, H., & Zhang, J. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*



## EVALUACIÓN ELECTROQUIMICA

*in PEM Fuel Cells*. Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-846-9>

Zhang, D., Gao, L., & Zhou, G. (2003). *Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution. Figure 1*, 361–366.

Zhou, S., Zhao, X., Cai, D., Deng, J., Gao, Y., & He, G. (2021). Experimental evaluation on flow boiling heat transfer of R290/POE-oil working fluid for absorption refrigeration in smooth horizontal tubes. *International Journal of Thermal Sciences*, 159(August 2020), 106641. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2020.106641>