



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

**Estudio Electroquímico de Mezclas de Gasolina con
Diferentes Bioetanoles en Aluminio**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGETICA

ALFREDO BRITO FRANCO

DIRECTOR: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ.

SINODALES: DR. ISAÍ ROSALES CADENA.

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ.

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DR. SERGIO ALONSO SERNA BANQUERA

CUERNAVACA, MORELOS.

FEBRERO, 2019

RESUMEN.

En este trabajo se determinó del comportamiento a la corrosión del aluminio en diferentes tipos de bioetanoles mezclados con gasolina, los bioetanoles utilizados fueron de manzana, mango, naranja y caña. Las técnicas electroquímicas realizadas fueron espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal. Las probetas estuvieron inmersas durante noventa días en las mezclas gasolina con bioetanol en concentraciones de 10 y 20% (en vol.) (E10-E20). Las probetas corroídas fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido. Los resultados obtenidos muestran que para las mezclas de bioetanol de naranja, manzana y mango en sus dos concentraciones existe una disminución en sus valores de impedancia con respecto al de la gasolina, siendo el bioetanol de caña el que presenta una susceptibilidad más alta a la corrosión ya que sus valores de impedancia disminuyen hasta cuatro órdenes de magnitud con referencia a la de gasolina. Para la técnica de resistencia a la polarización lineal el bioetanol de mango fue la que presentó valores similares al de la gasolina durante los noventa días de inmersión. Para la técnica de ruido electroquímico se obtuvo que tanto para gasolina como para las concentraciones E10 se presentan eventos aislados con una amplitud por encima de la media indicando la existencia de corrosión localizada y para las concentraciones de E20 se presentan transitorios muy discretos con amplitudes característicos de corrosión uniforme o pasivación. Mediante SEM se observó la existencia de corrosión localizada para las probetas en concentración E10 y corrosión uniforme para las probetas en concentraciones E20.

ABSTRACT

In this work, the corrosion behavior of aluminum in different types of bioethanol/gasoline blends has been evaluated by using electrochemical techniques. Evaluated bioethanols included bioethanol from Apple, mango, orange and sugar cane in concentrations of 10 and 20%, whereas employed techniques included electrochemical impedance spectroscopy (EIS), electrochemical noise (EN) and linear polarization resistance (LPR) during 90 days. Corroded samples were analyzed in a scanning electronic microscope (SEM). Obtained results have shown that orange, apple and mango bioethanols/gasoline, in both concentrations, there is a decrease in the impedance value as compared to that for pure gasoline, with the highest corrosion rate exhibited by the sugar cane bioethanol. LPR results indicate that the mango bioethanol/gasolina blends exhibited similar corrosion rates to that exhibited by gasoline. On the other hand, EN measurements showed that in both pure gasoline and the 10% concentration noise reading showed indicating a high susceptibility towards localized type of corrosion, whereas those exhibited by th 20% concentration indicated a susceptibility towards uniform type of corrosion or passivation, which was corroborated by the SEM micrographs.

AGRADECIMIENTOS.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la maestría.

Al centro de investigación en ingeniería y ciencias aplicadas (CIICAp) por el apoyo brindando para la realización de mis estudios de maestría.

A mi asesor, Dr. José Gonzalo González Rodríguez por compartir sus conocimientos y asesorarme durante este proceso.

A mis revisores, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. Isaí Rosales Cadena, Dr. José Alfredo Hernández Pérez, Dr. Sergio Alonso Serna Bernal, por sus observaciones y correcciones.

A mi familia por su amor y apoyo incondicional.

A mis amigos y compañeros por su apoyo brindado.

DEDICATORIA.

A mi madre por ser la persona que me ha acompañado durante todo mi trayecto tanto estudiantil como de vida, por su confianza y amor.

A mi padre quien con sus consejos me enseñó a no desfallecer ni rendirme ante nada y del cual estoy seguro de que desde el cielo él está orgulloso de la persona en la que me he convertido.

Por qué sé que no existirá una forma de agradecerles toda una vida de sacrificios y esfuerzos quiero que sientan que el objetivo logrado también es suyo y que la fuerza que me ayudó fue apoyo.

Con cariño y admiración.

CONTENIDO

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	7
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	8
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	8
1.4 ALCANCE.....	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 CORROSIÓN.....	9
2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CORROSIÓN.....	11
2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	13
2.2.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	13
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	15
2.2.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	19
2.3 BIOETANOL.....	25
2.3.1 CLASIFICACIÓN DEL BIOETANOL.....	25
2.4 ALUMINIO 6061.....	26
2.4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALUMINIO 6063.....	27
CAPITULO 3 METODOLOGÍA.....	28
3.1 MATERIAL, EQUIPO Y ELECTROLITO.....	28
CAPITULO 4 RESULTADOS.....	33
4.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR.....	33
4.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (PCA).....	34
4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. DIAGRAMA DE NYQUIST Y BODE.....	37
4.4 DIAGRAMA DE MODULO DE IMPEDANCIA CON RESPECTO AL TIEMPO.....	51
4.5 RUIDO ELECTROQUÍMICO. ESPECTROS DE RUIDO EN CORRIENTE Y POTENCIA.....	53
4.6 RUIDO EN RESISTENCIA RN.....	55
4.7 ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN.....	58
4.8 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	59

4.9 ANÁLISIS DE SUPERFICIE MEDIANTE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM.	61
CAPITULO 5. CONCLUSIÓN.	65
BIBLIOGRAFÍA	67

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1 a) electrodo de grafito b) electrodos de trabajo de aluminio 6063 y c) electrodo de referencia de cloruro de plata.....	29
Figura 2 Mezcla de los bioetanoles con la gasolina.	31
Figura 3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para los bioetanoles de mango, naranja, caña y manzana.	34
Figura 4 Potencial de circuito abierto en concentraciones de E10 y E20 para a) Bioetanol de caña b) Bioetanol de manzana c) Bioetanol de mango y d) Bioetanol de naranja.	36
Figura 5 a) diagrama de Nyquist para la gasolina y b) diagrama de Bode para la gasolina.....	38
Figura 6 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de caña en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de caña en concentración E10.	39
Figura 7 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de caña en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de caña en concentración E20.	41
Figura 8 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de manzana en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de manzana en concentración E10.....	42
Figura 9 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de manzana en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de manzana en concentración E20.....	44
Figura 10 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de mango en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de mango en concentración E10.....	46
Figura 11 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de mango en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de mango en concentración E20.....	47
Figura 12 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de naranja en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de naranja en concentración E10.....	49
Figura 13 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de naranja en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de naranja en concentración E20.....	51
Figura 14 Modulo de impedancia con respecto al tiempo para todos los bioetanoles en a) concentración E10 y b) concentración E20.....	53
Figura 15 Ruido en corriente y en potencial para el aluminio 6063 en gasolina para las pruebas del día 7 y día 84.	54

Figura 16 Ruido en resistencia para a) bioetanol de mango b) bioetanol de naranja c) bioetanol de caña y d) bioetanol de manzana en ambas concentraciones.....	57
Figura 17 Índices de localización para el a) bioetanol de caña b) bioetanol de naranja c) bioetanol de mango y d) bioetanol de manzana.	59
Figura 18 Resistencia a la polarización lineal para a) bioetanol de manzana b) bioetanol de mango c) bioetanol de caña y d) bioetanol de naranja en ambas concentraciones.	61
Figura 19 Micrografía del Aluminio 6063 inmerso en a) Gasolina b) bioetanol de naranja E10 c) bioetanol de naranja E20 d) bioetanol de mango E10 e) bioetanol de mango E20 f) bioetanol de manzana E10 g) bioetanol de manzana E20 h) bioetanol de caña E10 y i) bioetanol de caña E20.	64

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1 Índices de Corrosión Localizada.....24
Tabla 2 Composición Química del Aluminio 6061.27
Tabla 3 Concentración de las celdas electroquímicas.....30

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años ha surgido el problema de agotamiento de petróleo, lo cual ha derivado de una intensiva investigación para encontrar alternativas a los combustibles fósiles. Los combustibles alternativos se derivan de recursos que no sean petróleo (Iliev, 2015). La búsqueda de combustibles alternativos que prometan una correlación armoniosa con el desarrollo sustentable, la conservación de la energía y la preservación del medio ambiente señala a los biocombustibles como una solución tangible para la crisis mundial del petróleo (Kumar Agarwal, 2007).

Los actuales problemas ambientales y la sobreexplotación petrolífera, ponen de manifiesto la necesidad de buscar combustibles más ecológicos, renovables y de producción natural como el biodiesel y el bioetanol, productos que han sido promovidos mediante políticas gubernamentales que además de apoyar la agricultura y desarrollo rural, garantizan seguridad energética y mitigación del cambio climático dada la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (superintendencia., 2012).

Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Se puede presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) líquida (bioalcoholes, biodiesel) y gaseosa (biogás, hidrogeno). Dentro de los biocombustibles, los biocarburantes abarcan al subgrupo caracterizado por la posibilidad de su aplicación a los actuales motores de combustión interna (motores, diésel y Otto). Los biocombustibles en uso proceden de materias primas vegetales, a través de transformaciones biológicas y fisicoquímicas. Se encuentran desarrollados principalmente dos tipos: el biodiesel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales, y como un alcohol ligero, como metano o etanol; obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante la fermentación (García Camús & García Laborda, 2006).

El biocombustible se ha enfrentado a los desafíos de reducir el consumo de combustibles fósiles, mejorar la eficiencia y el rendimiento. El bioetanol es un candidato prometedor para la energía alternativa en aplicaciones automotrices. Se ha convertido en uno de los principales componentes para reformular los combustibles del futuro y así poder cumplir con las regulaciones ambientales cada vez más exigentes, y el poder sustituir uno de los combustibles más valiosos en el mercado internacional, la gasolina. Esto debido a la búsqueda de fuentes alternas de energía compatible con las tecnologías actuales de la industria automotriz y de promover la utilización de combustibles renovables más limpios (Torres, *et. al.*, 2002)

Debido a la baja accesibilidad de los recursos energéticos y los temas ambientales, fabricantes de automóviles y organizaciones gubernamentales están buscando combustibles amigables con el medio ambiente para sustituir a la gasolina, así como aditivos alternativos (Jafari, *et. al.*, 2011).

Entre los sectores de actividad que tienen un mayor consumo final de energía, el sector del transporte es el que se presenta como el más problemático en el futuro próximo, al ser el que más depende del petróleo. Los carburantes que proceden del petróleo suponen el 98% de la demanda global de energía en el sector del transporte. La dependencia total de estos combustibles no es lo más idóneo teniendo en cuenta las limitadas reservas del petróleo y que muchas de éstas se encuentran en zonas políticamente inestables (Garcia Camús & Garcia Laborda, 2006).

El bioetanol, es una de las alternativas de biocombustibles sustentables más prometedoras en el sector de transporte terrestre, se considera factible reemplazar entre 10% y 20% de la gasolina con bioetanol para el 2020 (Rosellio-Calle, *et. al.*, 2006)

El etanol puede reducir el consumo de petróleo y el impacto de la contaminación ambiental. El uso de gasolina mezclada con etanol como

combustible alternativo ha demostrado resultados prometedores en varios países (Jafari, *et. al.*, 2011). Se estima que para el año 2050 el bioetanol y biodiesel serán los combustibles dominantes (Mingxin, *et. al.*, 2015). Así, se prevé que el uso de combustible mezclado con etanol aumente considerablemente en un futuro próximo.

Actualmente, Uno de los biocombustibles más populares son las mezclas de E10 (10% de bioetanol-90% de gasolina), que se utiliza como sustituto de la gasolina. El etanol es uno de los componentes principales para futuros combustibles reformulados y ofrece grandes ventajas debido a sus características fisicoquímicas, disponibilidad de materias primas, bajos costos de producción, y efectos beneficiosos, entre muchos otros (von Blottnitz & Ann Curran, 2007).

Por otra parte, los combustibles resultantes de mezclas de bioetanol y gasolina pueden reducir el costo de combustible de automotriz aproximadamente 1-3% con aumento del contenido de etanol por el E10-E30 (Vol.%) comparado a la gasolina regular sin plomo (Y.H, *et. al.*, 2010)

La mezcla de etanol/gasolina mejora la ignición de la chispa rendimiento de los motores automotrices. El combustible puede reducir el contenido de sustancias nocivas de escape debido al alto número de octano (113) y tienen características antidetonantes superiores sobre el combustible de hidrocarburo con un número de octano similar (C. Costa & R. Sodré, 2010).

No obstante, existe controversia sobre la aplicación de bioetanol al combustible automotor debido a las preocupaciones con respecto a los problemas de corrosión que pueden producirse en componentes metálicos ligeros de combustible y el sistema del motor, particularmente aleaciones de aluminio. Materiales que normalmente son compatibles con la gasolina pueden deteriorarse por la presencia de etanol en el combustible porque su

composición química puede tener un efecto corrosivo en algunas autopartes (Lou & M. Singh, 2011).

Principales empresas automotrices en los Estados Unidos, Europa y Japón han desarrollado vehículos de combustible flexible FFVs (Flexible-Fuel Vehicle), cuyo sistema de combustible y motor son diseñado para funcionar en cualquier contenido de etanol incluso hasta el combustible E100 (BC & R, 2008).

Los componentes del sistema de combustible en FFVs se hacen de los materiales compatibles con etanol, como el acero inoxidable o el polímero. Sin embargo, como aditivo de la gasolina, el combustible mezclado de bioetanol es generalmente utilizado en vehículos ordinarios, donde el sistema de combustible y el motor se componen particularmente de aleaciones de aluminio. En este caso, las aleaciones de aluminio pueden corroerse en la mezcla del combustible, deterioro de la durabilidad y la seguridad de los vehículos. Generalmente, el E10 es el límite superior recomendado. (Orbital Engine Company, 2002).

Además, los intentos de aumentar el contenido de etanol de E10 a E20 o superior puede imponer un efecto corrosivo no lineal impredecible sobre las aleaciones de aluminio (Jones, *et. al.*, 2008).

El uso del etanol en motores de gasolina en los años 80 condujo a numerosos estudios de compatibilidad con materiales. El mecanismo por el cual la corrosión de los componentes metálicos de los sistemas de combustible del vehículo es debido a la presencia del agua y de algunos ácidos orgánicos, aldehídos, peróxidos, cetonas y ésteres, que pueden estar presentes en los combustibles oxigenados. El comportamiento corrosivo de los alcoholes puede ser dividido en cuatro categorías: corrosión general, corrosión localizada, corrosión seca y corrosión húmeda. La mayoría de la literatura divulga que los tipos de corrosión en autopartes metálicas que están contacto con etanol y las

mezclas de gasolina son la corrosión general y la corrosión por picadura, con la corrosión por picadura es la que aparece como una serie de agujeros en la superficie del metal. Aunque ambos tipos de corrosión pueden ocurrir simultáneamente, la corrosión por picaduras es la más peligrosa (Baena, Gómez, & Calderón, 2012).

Algunos trabajos que se han realizado con respecto a esta problemática son los que a continuación se mencionan.

Baena, Gómez, & Calderón, 2012, realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, pérdida de masa y técnicas de caracterización de superficie a diferentes metales metálicos como lo fueron la aleación de aluminio con silicio, acero al cromo, acero al carbón, acero inoxidable, aluminio, cobre y estaño, los cuales fueron inmersos en una mezcla de bioetanol al 20%-80% gasolina (E20) a 45°C, esto para determinar el comportamiento corrosivo y la inhibición de la corrosión.

La prueba de inmersión indicó que el acero al carbono tenía la mayor susceptibilidad a la corrosión en E20. Según los valores de resistencia a la polarización (R_p) estimados por la espectroscopia de impedancia electroquímica, el acero de carbón y el cobre expuestos a E20 exhibieron una susceptibilidad relativamente alta a la corrosión, mientras que los otros metales mostraron altos valores de R_p que indicaban una baja susceptibilidad a la corrosión. La adición de 0.1gl^{-1} de etanolamina en la mezcla de E20 como inhibidor de corrosión para el acero de carbón era eficaz durante los primeros 30 días de inmersión.

Jafari, *et. al.*, 2011, realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, microscopia electrónica de barrido y resistencia a la polarización lineal de los siguientes metales: aleaciones de soldadura, aluminio 6061, acero de medio carbono, acero bajo en carbono, acero inoxidable 304 y cobre para determinar los efectos del etanol como aditivo de

gasolina y el agua como contaminante en la corrosión. Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron en gasolina con concentraciones de etanol en 0%, 5%, 10%, 15% sin agua y contaminada con agua. La superficie de los especímenes examinados en gasolina mezclada con etanol al 10% se observó mediante el microscopio electrónico de barrido para comprender qué tipos de ataque de corrosión ocurrieron. Los resultados revelaron que la adición de etanol al combustible de gasolina disminuyó la resistencia de la solución y los valores de resistencia a la polarización de los especímenes, dando como resultado un aumento en las tasas de corrosión de estos especímenes en gasolina mezclada con etanol.

La adición del agua causó una disminución en la resistencia a la polarización de los especímenes ferrosos, mientras que el comportamiento observado en otros se invirtió. Entre los materiales metálicos investigados, la aleación de soldadura fue la mejor, mientras que la aleación aluminio 6061 mostró una resistencia a la corrosión satisfactoria en comparación con el resto de los materiales tanto en gasolina mezclada con etanol sin agua como contaminada con agua.

Además, no se observó ningún ataque localizado en productos de corrosión.

Y.H, *et. al.*, 2010, Examinaron las propiedades de corrosión de una aleación de aluminio, A384, en combustible de gasolina mezclado con bioetanol a diferentes contenidos de etanol (10, 15 y 20%) y temperaturas (60, 80 y 100°C). La corrosión por picaduras se desarrolló a una temperatura de 100°C. La corrosividad del combustible aumentó con el aumento de Etanol (E10<E15<E20). Sin embargo, no apareció esta tendencia coincidente para la temperatura (80°C<60°C<100°C) debido al cambio estructural de la película de hidróxido protector. El proceso de corrosión global se caracterizó por factores competitivos de etanol corrosivo y una película de óxido protector a una temperatura y un contenido de etanol determinados.

En este trabajo se realizarán pruebas de corrosión a temperatura ambiente en el aluminio en varias mezclas de gasolina en etanol a 10% y 20% de concentración de bioetanol y se utilizaran cuatro tipos de bioetanoles, los cuales son el etanol de manzana, etanol de mango, etanol de caña y etanol de bagazo de naranja.

1.1 JUSTIFICACIÓN.

El motivo de la elección del tema de tesis se debe a que la corrosión genera grandes problemas en el sector industrial y doméstico generando grandes pérdidas económicas. Por otra parte, en el aspecto de sustentabilidad se está utilizando el biocombustible que se está convirtiendo en una alternativa para sustituir el uso de los derivados del petróleo y así disminuir las emisiones de CO₂. Es por eso que este tema combinado con la utilización de biocombustibles como lo son el bioetanol ayudara a la obtención de datos que servirán para proyectos de investigación actuales y futuros, ayudando así a obtener información para saber cuál es el daño que genera la utilización de la mezcla de la gasolina/etanol en el aluminio ya que este es el material en el que están fabricados la mayoría de las partes del automóvil que están en contacto con esta mezcla. También se obtendrán datos los cuales nos determinaran si existe alguna variación en la utilización de diferentes tipos de bioetanoles y si es posible poder aumentar el contenido de bioetanol en la gasolina sin dañar los componentes metálicos del automóvil. De ser así esto ayudara a que el bioetanol tenga mayor presencia en el sector automotriz ya que se reducirían las emisiones de CO₂ y se generaría un ahorro en el costo del combustible.

1.2 OBJETIVO GENERAL.

Determinación del comportamiento a la corrosión del aluminio en diferentes tipos de bioetanol mezclado con gasolina.

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Determinar el efecto de las concentraciones de los bioetanol en gasolina en la velocidad, tipo y mecanismo de corrosión en el aluminio.
2. Determinar la composición química del bioetanol en la velocidad, tipo y mecanismo de corrosión en mezclas bioetanol/gasolina.

1.4 ALCANCE.

Se realizarán pruebas de corrosión en aluminio.

Se utilizarán cuatro tipos: caña, manzana, mango y bagazo de naranja.

Se utilizarán varias mezclas de diferentes tipos bioetanol en gasolina: 0%, 10% y 20% a temperatura ambiente. Las técnicas que se utilizarán serán tres técnicas electroquímicas: ruido electroquímico, impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal. Las muestras corroídas, así como las mezclas bioetanol/gasolina se analizarán por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos x y cromatografía de líquidos.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1 CORROSIÓN.

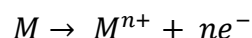
Se denomina corrosión al ataque destructivo de un metal por una reacción química o electroquímica por la interacción con el medio que lo rodea, produciendo un deterioro en sus propiedades físicas y químicas (Sánchez Ortiz *et al.* 2010).

Una reacción química involucra la interacción del metal con el medio ambiente que está determinada por un mecanismo de reacciones químicas, y una reacción electroquímica es la interacción del metal con un electrolito, donde además de transferencia de masa, características de una reacción química, ocurre transferencia de carga (iones y/o electrones) (Raichev, *et al.* 2008).

La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, lo que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica.

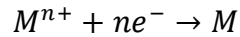
En una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

Ánodo: porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción.



Cátodo: porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con

determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.



Electrolito: sustancia en la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

Diferencial de potencial: desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Conductor metálico: cable externo que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción.

La frontera entre el metal y el electrolito recibe el nombre de interface y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En la interfase, también llamada doble capa electroquímica se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las fases del metal y del electrolito que limita, pero es eléctricamente neutra.

El deterioro por causas físicas no se llama corrosión, pero se describe como erosión, excoiación o desgaste. En algunos casos, el ataque químico es acompañado por el deterioro físico que se describen como corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. (Winston Revie & H. Uhlig , 2008)

La corrosión se involucra en aspectos tanto económicos, humanos como sociales y de ahí su importancia.

De los aspectos económicos se tiene:

- Reposición del equipo corroído.
- Coeficiente de seguridad y sobre diseño para soportar la corrosión.
- Mantenimiento preventivo como la aplicación de recubrimientos.

- Paros de producción debida a fallas por corrosión.
- Contaminación de productos.
- Pérdida de eficiencia ya que los coeficientes de seguridad, sobre diseño de equipo y productos de corrosión, por ejemplo, decrecen la velocidad de transmisión de calor en cambiadores de calor.
- Pérdida de productos valiosos.
- Daño de equipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión.

Dentro de los aspectos humanos y sociales tenemos:

- La seguridad, ya que fallas violentas pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos.
- Condiciones insalubres, por ejemplo, contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bien un producto de la corrosión misma.
- Agotamiento de los recursos naturales, tanto en metales como en combustibles usados para su manufacturera.
- Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

Tanto los aspectos sociales, humanos y económicos están interrelacionados entre sí, lo cual exhibe muchas razones por la cual es importante controlar la corrosión.

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CORROSIÓN.

La corrosión ocurre de diferentes formas, pero su clasificación se basa en los siguientes factores:

- En base a las condiciones de operación:
 - Corrosión en gases.

- Corrosión en medios no electrolitos.
 - Corrosión atmosférica.
 - Corrosión subterránea.
 - Corrosión en electrolitos.
 - Corrosión por corriente vagabunda.
 - Corrosión por contacto o corrosión galvánica.
 - Corrosión bajo tensión.
 - Corrosión por erosión.
 - Corrosión por cavitación.
 - Corrosión por hendidura.
 - Corrosión bacteriana.
- Mecanismo de corrosión: puede ser corrosión química o corrosión electroquímica.
 - Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme donde la corrosión procede sobre toda la superficie metálica que está expuesta a un ambiente corrosivo, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica al ser expuesta a un ambiente corrosivo, solamente resultan afectadas áreas pequeñas (Raichev, *et al.* 2008).

La clasificación por apariencia, corrosión uniforme o localizada es muy útil para una discusión preliminar que, en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible (Marquez, 2002).

2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas electroquímicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico, para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera. Para esto, es necesario contar con un equipo llamado Potenciostato-Galvanostato el cual se aplica una señal eléctrica al sistema, este equipo es capaz de manejar tanto potencial como corriente (Jara, 2006). Con la aplicación de una señal eléctrica directa o alterna, se pueden realizar diversos estudios del material como, por ejemplo: determinar el potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ruido electroquímico, análisis de corrosión localizada, etc. Estos estudios tanto potencioestáticos como galvánicos se puede determinar parámetros como velocidad de corrosión, resistencia a la polarización o índices de corrosión localizada entre otros (Fagúndez, s.f.).

2.2.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La técnica electroquímica de la resistencia a la polarización permite medir la velocidad instantánea de corrosión, ha sido la más utilizada en los últimos 50 años (Llongueras, 2002) y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión E_{corr} , en caso de una reacción controlada por transferencia de carga. Por lo tanto, esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios de las velocidades de corrosión debido a la presencia de bacterias, inhibidores, biocidas, etc. (Saavedra, 1998).

Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler - Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de ± 5 a ± 30 mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a

través de una ecuación, que considera una relación lineal en la vecindad del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p$$

$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p}$$

En el artículo publicado en el Journal of Electrochemical Society en 1957, Stern y Geary escribieron: “se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose” (Llongueras, 2002). La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

Donde

- b_a = pendiente de Tafel anódica.
- b_c = pendiente de Tafel catódica.
- R_p = resistencia a la polarización.
- i_{corr} = densidad de corriente de corrosión.

Cuando los electrones circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama Resistencia a la polarización (R_p). La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Así esta ecuación es una analogía de la ley de Ohm, que establece que la intensidad de la corriente eléctrica i que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia

de potencial aplicada V , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo R , según expresa la ecuación:

$$i = \frac{V}{R} \text{ Ley de ohm.}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ Stern y Geary.}$$

La constante B depende exclusivamente de las pendientes de Tafel, que son calculadas a partir de una curva de Tafel o de polarización o su búsqueda en la bibliografía especializada (Graver & Moreland, 1985). Por otra parte, se reportan en la literatura, pendientes de Tafel que oscilan entre valores de 60 a 120 mV/dec (Llongueras, 2002).

Es de suma importancia mencionar que la ecuación de Stern y Geary, es válida cuando exista control activacional o de transferencia de carga. El metal debe estar sumergido en un electrolito conductor, o sea que la resistividad de las soluciones no sea alta y debe encontrarse libre de películas resistivas, pues la R_p es una técnica que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos se recomienda el uso de otra técnica electroquímica llamada Espectroscopia de impedancia electroquímica.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se aplica para la evaluación del comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo, electrolito y es útil en la interpretación de los fenómenos del interés tanto científico como tecnológico como la electrocatálisis, la corrosión o el comportamiento de recubrimientos sobre substratos metálico (Piratoba Morales et al. 2009).

La EIS debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Es una técnica no destructiva, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios pocos conductores (Gutiérrez, 2007).

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida (Macdonald & Johnson, 2005)

La impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de los materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos (Gutiérrez, 2007).

Una ventaja importante de la EIS sobre otras técnicas de laboratorio es la posibilidad de usar una pequeña amplitud de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

La EIS se basa en la aplicación a la interface de un voltaje armónico cuya amplitud es de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace variar desde mili Hertz hasta Mega Hertz, se detecta la corriente y se despliegan diagramas de impedancia Z como lo son el diagrama de Nyquist o módulo de impedancia Z , donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$) frente a la parte real (Z'). es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros y en el diagrama de bode se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (Φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada

sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia (Piratoba Morales *et al.* 2009).

El procedimiento experimental comúnmente empleado, es la aplicación de una pequeña señal de potencial alterno a un electrodo, y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. Así el equipo electrónico usado, procesa las mediciones de potencial y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. A la relación existente entre impedancia y frecuencia se le denomina espectro de impedancias (<http://chemistry.huji.ac.il/>, s.f.). En la EIS generalmente se aplica un barrido de frecuencias de 10⁶ Hz a 10⁻⁴ Hz obteniéndose un espectro de impedancias, con una amplitud de 5 a 50 mV (Orozco , 2001). Esta técnica permite trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Debido al tamaño de la señal de excitación, se espera que la respuesta del sistema sea pseudolineal, donde la respuesta en corriente será sinusoidal a la misma frecuencia y diferente ángulo de fase (Arzola, 2001). En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser una impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones (Winston, 2000):

- Causalidad: La respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada.
- Linealidad: la relación entre la perturbación y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- Estabilidad: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación de la perturbación.
- Finita: el valor de la impedancia debe ser finita cuando la frecuencia se aproxime a 0 y ∞ , ser continua y finita valuada en todas las frecuencias intermedias.

Antes de intentar modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda seno es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fases y las amplitudes del voltaje y la corriente.

El uso de la técnica de impedancia puede proporcionar diferente información sobre un sistema de corrosión:

- Resistencia del electrolito, R_s .
- Resistencia a la polarización, R_p , frecuentemente llamada resistencia a la transferencia de carga, la cual se utiliza para calcular la velocidad de corrosión.
- Impedancia de Warburg, la cual proporciona información sobre los procesos controlados por difusión.
- Capacitancia, C_{dl} , la cual proporciona información sobre las propiedades de la capa dialéctica y películas (O de J, 2009).

En la técnica de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un espectro de Nyquist donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente, siendo una extensión del diagrama de Argand.

Otra representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el diagrama de Bode, que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se presentan los valores del logaritmo de la frecuencia $\log(f)$ y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia $\log(Z)$. Otra variante de esta representación es sustituir $\log(Z)$ por $\log(\varphi)$. A diferencia del diagrama de Nyquist, estos gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado.

2.2.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO

El ruido se ha definido como cualquier perturbación no deseada que oscurece o interfiere con una señal (Motchenbacher & Fitchen, 1973). También se define como cualquier sonido no deseado (Nostrand). Por extensión, el ruido es cualquier perturbación no deseada dentro de una banda de frecuencia útil, como ondas eléctricas no deseadas en cualquier transmisión canal o dispositivo. Dicha perturbación, cuando se produce, se denomina interferencia (Loto, 2012).

Los sistemas de corrosión electroquímica producen por si mismo, es decir bajo ningún tipo de excitación externa, señales en forma de pequeñas variaciones estocásticas en potencial y en corriente, suministrando valiosa información de los procesos asociados a la superficie metálica, a este fenómeno se le conoce como ruido electroquímico (Sarmiento Klapper, Goellner, & Heyn, 2007).

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultáneamente. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente "idéntico". El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idéntico o de un solo electrodo bajo control potencioestático (Malo Tamayo & Uruchurtu Chavarin).

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica, o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas).

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de mV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y de nA a mA para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento.

Los procesos de corrosión pueden ser investigados mediante la observación del Ruido Electroquímico. En el caso de la corrosión por picaduras, el cual es un caso especial de corrosión localizada, existen varios métodos para el análisis de los datos de ruido, entre los más populares están el índice de picado y densidad de poder espectral (Darowicki *et. al* 2002). El ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor de la raíz media cuadrática (por sus siglas en inglés, RMS, Root Mean Square) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la huella dactilar de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente. Para el análisis de ruido electroquímico, los datos de ruido en potencial y corriente deben ser recolectados simultáneamente. La aproximación experimental para la recolección de los datos de EN requiere el uso de dos electrodos de trabajo (por sus siglas en inglés, WE, Work Electrodes) nominalmente idénticos, los cuales son acoplados a través de un amperímetro de resistencia cero (por sus siglas en

inglés, ZRA, zero-resistance ammeter). Actualmente, existen diferentes formas para analizar los datos de EN. En las técnicas usuales para la medición de ruido electroquímico (por sus siglas en inglés, ENM, Electrochemical Noise Measurement), las fluctuaciones de la corriente son seguidas a través de dos electrodos nominalmente idénticos y son medidas por un ZRA, al mismo tiempo, las fluctuaciones en voltaje son medidas con respecto a un electrodo de referencia (RE, Reference Electrode). De esta forma, el cálculo de la resistencia al ruido (por sus siglas en inglés, R_n , Noise Resistance), es realizado tomando la razón de la desviación estándar del voltaje (σ_v) entre la desviación estándar de la corriente (σ_i) (Miramontes de Leon *et. al* 2000).

Considérese un sistema de dos electrodos de acero inmersos en una solución de cloruro de sodio. Se mide el ruido en potencial entre un electrodo de acero y un electrodo de referencia de calomel. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiéndolo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos de acero utilizados para medir la corriente efectiva, como un solo electrodo del doble del área de uno de ellos (Malo Tamayo & Uruchurtu Chavarin).

A veces es necesario realizar varios tipos de análisis de datos para evaluar los parámetros que son útiles para un caso particular en RE. La primera forma de análisis es la evaluación directa de las mediciones de potencial y corriente y su variación. Otro tipo de análisis se realiza mediante el cálculo de los valores estadísticos (media, desviación estándar, sesgo, kurtosis, etc) o por análisis de la señal en frecuencia. Ambos parámetros, estadísticos y cálculos de frecuencia se basan en la premisa de la estacionariedad de la señal. Por lo tanto, son las técnicas más adecuadas para el estudio de los fenómenos estacionarios, tales como corrosión general (Ungaro *et. al* 2012).

1. El dominio o series de tiempo. Este considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial como una función del tiempo. Dentro de este dominio está el análisis de transientes y los métodos

estadísticos de análisis de datos: Media, varianza, desviación estándar, Sesgo, Kurtosis y Resistencia del Ruido.

2. El dominio de la frecuencia. Este dominio examina las señales de RE (corriente y potencial) en función de la frecuencia, aunque un potencial en el dominio del tiempo es un valor que varía como una función del tiempo y la misma señal en el dominio la frecuencia varia como una función de la frecuencia, en ambos casos las señales tendrán un ángulo de fase y una amplitud a cada frecuencia dada. En este dominio se puede mencionar el análisis de la densidad de potencia espectral y la impedancia de RE.
3. El dominio de Laplace. Este dominio puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Generalmente este dominio se utiliza mucho en el análisis de circuitos eléctricos (Galván Martínez , 2004).

El análisis estadístico de las series temporales es un método simple y rápido para la interpretación del ruido electroquímico. En seguida se definen algunos de los parámetros estadísticos de acuerdo con el tipo de información que pueden dar:

- **MEDIA:** Una primera aproximación para condensar la información, y poder estudiarla con mayor facilidad, es calcular la media de cada serie temporal. Los valores así calculados permiten estudiar cómo evoluciona el valor medio del potencial o la corriente con el tiempo. La media del potencial se puede interpretar de modo convencional.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_t$$

Es de esperarse que la medida de la corriente sea cero cuando se está midiendo la corriente entre dos electrodos nominalmente iguales, pero en la práctica es rara la vez cuando esto ocurre, ya que existen

pequeñas diferencias que se encuentran alrededor de cero debido a la conducta de la corrosión en los dos electrodos.

- **DESVIACIÓN ESTÁNDAR.** La desviación estándar es igual a la raíz cuadrada de la varianza.

$$\sigma = \sqrt{S^2}$$

La desviación estándar es un parámetro estadístico que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. La desviación estándar es utilizada para calcular la resistencia de ruido R_n , la corriente I_{rms} y el índice de localización IL . Un alto nivel de ruido en la señal de voltaje no tiene que ser consecuencia de una alta velocidad de corrosión, sino que más bien está asociado con procesos de corrosión localizada o situaciones de pasividad.

- **RAÍZ MEDIA CUADRÁTICA RMS:** El valor de rms es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o de la corriente. En términos prácticos es una medida de la cantidad de energía disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier corriente directa o promedio de potencial o corriente:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_t^2}$$

- **ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN:** La técnica de ruido electroquímico tiene una gran aplicación en el estudio de fenómenos de corrosión localizada y una manifestación de ello, es el llamado Índice de Localización (IL), que es otro parámetro estadístico que se ha utilizado en el análisis de la señal de ruido en corriente y que se define como la relación que existe entre la desviación estándar (σ) y el valor rms de la corriente (Llongueras, 2002).

$$IL = \frac{\sigma_I}{I_{rms}}$$

En general, la corrosión localizada se asocia con eventos electroquímicos de mayor amplitud que la corrosión uniforme. Es por ello que se utilizan métodos concernientes con la identificación de eventos de gran amplitud (Eden, 1998) y (Botana, Aballe, & Bárcena, 2002) han reportado la clasificación para el índice de localización, la cual se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Índices de Corrosión Localizada.

Tipo de Corrosión	Valores de IL	
	Máximos.	Mínimos.
Localizada.	1.0	0.1
Mixta.	0.1	0.01
Uniforme.	0.01	0.001

- RESISTENCIA DEL RUIDO: Resistencia de ruido, R_n , fue definida con idea de complementar la información proporcionada por los registros de ruido de corriente y voltaje separadamente. La resistencia en ruido se define como:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i}$$

Donde la σ_v es la desviación estándar de ruido en potencia y σ_i es la desviación estándar del ruido de corriente. La relación que tienen estas magnitudes se debe a que existe una buena correlación entre los valores de ruido de potencia y los valores de ruido de corriente, donde las variaciones en potencial se consideran como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente. la diferencia que existe entre R_p y R_n , es que para R_n es necesario desplazar del equilibrio el sistema de forma espontánea lo que es llamado ruido electroquímico mientras que para calcular R_p es necesario polarizar la muestra imponiendo una

señal externa, aunque existen diversos autores que han demostrado que R_n y R_p son equivalentes (Tan, 1999).

2.3 BIOETANOL.

El término bioetanol pareciera que encierra la aplicación de una tecnología complicada; sin embargo, la realidad se hace distinta gracias a que este combustible se produce a partir de la fermentación de productos agrícolas tales como maíz, trigo, cebada, remolacha, caña de azúcar, sorgo, entre otros.

El bioetanol puede ser utilizado para producir biocombustibles de alto poder energético con características muy similares a las de la gasolina, los cuales conllevan a una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. Este tipo de combustible, además de ser usado como sustituto de la gasolina, puede ser mezclado con esta en concentraciones del 5 o el 10% para producir los llamados combustibles E5 y E10, los cuales trabajan en los motores actuales sin que requieran ningún tipo de modificación, razón por la cual se han popularizado en el mercado.

2.3.1 CLASIFICACIÓN DEL BIOETANOL.

El bioetanol de primera generación se obtiene a partir de cereales como maíz, cebada, trigo y cultivos ricos en azúcares como caña de azúcar, remolacha azucarera y sorgo.

El bioetanol de segunda generación se obtiene de biomasa como residuos forestales, residuos agrícolas, cultivos de forraje, bagazos o madera.

El bioetanol de primera generación se obtiene a partir de cereales y cultivos ricos en azúcares. Los cereales aportan almidones, los cuales deben ser

transformados en azúcares por medio de un proceso de hidrólisis para su fermentación. Los cultivos ricos en azúcares entran directamente a la etapa de fermentación, ya que no requieren ser hidrolizados. El bioetanol de segunda generación se obtiene de biomasa la cual está constituida por celulosas, requiriendo un proceso de hidrólisis para su transformación en azúcares y posteriormente a la fermentación (superintendencia., 2012).

2.4 ALUMINIO 6061.

El aluminio 6061 es una aleación de aluminio endurecido que contiene como principales elementos aluminio, magnesio y silicio. Originalmente denominado "aleación 61S" fue desarrollada en 1935. Tiene buenas propiedades mecánicas y para su uso en la tubería principal de suministro de combustible en el sistema automotor (Jafari *et. al* 2011). Es una de las aleaciones de aluminio más comunes para uso general. Se emplea comúnmente en formas pre templadas como el 6061-O y las templadas como el 6061-T6 y 6061-T651.

Es usado en todo el mundo para los moldes de inyección y soplado, construcción de estructuras de aeronaves, como las alas y el fuselaje de aviones comerciales y de uso militar; en refacciones industriales, en la construcción de yates, incluidos pequeñas embarcaciones, en piezas de automóviles, en la manufactura de latas de aluminio para el empaquetado de comida y bebidas. Es fácil de maquinar y resistente a la corrosión (Gallo, 2013)

2.4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALUMINIO 6061.

La proporción de aluminio debe oscilar entre el 95.85 y el 98.56 por ciento, mientras que el resto de los elementos de la aleación atiende a los márgenes establecidos mostrados en la tabla 2 (ALACERMAS, 2018).

Tabla 2 Composición Química del Aluminio 6061.

Elemento químico	Mínimo (%)	Máximo (%)
Si	0.40	0.80
Fe		0.70
Cu	0.15	0.40
Mn		0.15
Mg	0.80	1.20
Cr	0.04	0.35
Zn		0.25
Ti		0.15
Otros elementos.		0.15
Al	98.56	95.85

CAPITULO 3 METODOLOGÍA.

3.1 MATERIAL, EQUIPO Y ELECTROLITO.

Se utilizaron electrodos de trabajo de aluminio 6061 para las pruebas electroquímicas donde las dimensiones de los electrodos de trabajo fueron de 2 cm de longitud, 0.635 cm de diámetro y un área de trabajo aproximada de 0.316 cm^2 .

Las mediciones de las técnicas electroquímicas se realizaron mediante diferentes equipos los cuales fueron:

- Potenciostato/Galvanostato marca ACM Instruments.
- Amperímetro de resistencia Zero (Auto ZRA) marca ACM Instruments
- Generador de señales marca Gamry Instruments.

Para el diseño experimental de la celda electroquímica se utilizó el arreglo convencional de tres electrodos que se mencionan a continuación y como se muestran en la Figura 1:

- Electrodo de trabajo Aluminio 6061.
- Electrodo idéntico de Aluminio 6061 (técnica de ruido electroquímico).
- Contraelectrodo de grafito.
- Electrodo de referencia de Plata/cloruro de plata.

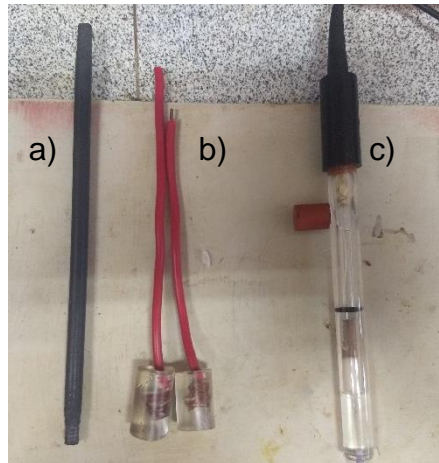


Figura 1 a) electrodo de grafito b) electrodos de trabajo de aluminio 6061 y c) electrodo de referencia de cloruro de plata.

Las soluciones utilizadas para el diseño de las celdas electroquímicas fueron las siguientes:

- Bioetanol de manzana
- Bioetanol de mango
- Bioetanol de naranja.
- Bioetanol de caña
- Gasolina.

Para la preparación de los electrodos de trabajo de aluminio 6061 se realizó de la siguiente manera:

- Primero se cortaron probetas de aluminio 6061 de 2 cm de longitud por 0.635 cm de diámetro.
- Seguido se unieron las probetas donde se utilizó alambre de cobre para crear conexión entre la probeta y el potencióstato.
- Lo siguiente fue que las probetas fueron encapsuladas con resina epoxica.

- Una vez encapsuladas las probetas, estas fueron pulidas con lijas de carburo de silicio de grano 80, 240, 400, 600, P1200 y P2000.
- Posteriormente se lijaron a espejo con paño y alúmina.
- Finalmente se lavaron con agua y jabón.

Para la preparación de las mezclas de los bioetanoles de manzana, mango, naranja y caña con la gasolina se consideró un volumen total de 50ml por cada celda electroquímica.

Para las celdas electroquímicas de E10 (90% gasolina-10% etanol) se utilizó 45ml de gasolina y 5ml de etanol.

Para las celdas electroquímicas de E20 (80% gasolina-20% etanol) se utilizó 40ml de gasolina y 10 ml de etanol.

En total fueron utilizadas 9 celdas electroquímicas como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Concentración de las celdas electroquímicas.

ETANOL	CONCENTRACIÓN.	
Mango	E10	E20
Manzana	E10	E20
Caña	E10	E20
Naranja	E10	E20
Gasolina.	E0	

La Figura 2 muestra los recipientes de vidrio en las que fueron depositadas las mezclas de los bioetanoles con la gasolina y como fueron etiquetados para su fácil manejo.



Figura 2 Mezcla de los bioetanolos con la gasolina.

La metodología seguida para la realización de las técnicas electroquímicas fueron las siguientes.

Se uso un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia y uno electrodo de grafito como electrodo auxiliar.

Para la técnica de espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS) se utilizó el software Gamry Instruments con la siguiente programación:

- Se trabajó al potencial de corrosión.
- Frecuencia de 0.01 a 10 000 Hz.
- Puntos por década de 10.
- Amplitud de señal de 50 mV.

Para la técnica de ruido electroquímico en potencia y corriente se utilizó el ZRA ACM Instruments y el software Sequencer versión 3.05 con la siguiente programación:

Se utilizo un sistema de dos electrodos idénticos además del electrodo de plata/cloruro de plata.

- 1024 lecturas por bloque, midiendo ruido en potencial y en corriente.
- Tomando una lectura de potencial y corriente por segundo.

Para la técnica LPR fue utilizado el potencióstato ACM Instruments y el software Sequencer versión 3.05 con la siguiente programación:

- Se aplicó un potencial de ± 50 mV alrededor del potencial de corrosión.
- Velocidad de barrido de 60 mV/min.

Pruebas de EIS, ruido electroquímico y LPR se realizaron mediciones cada semana durante 3 meses.

CAPITULO 4 RESULTADOS.

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR.

Mediante la prueba de espectroscopia de infrarrojo se identificaron los grupos funcionales de los bioetanolos de caña, mango, naranja y manzana con el objetivo de estudiar los diferentes componentes químicos presentes en estos.

En la Figura 3 se muestran los espectros de reflexión de bandas de los grupos funcionales de cada bioetanol. Para los cuatro bioetanolos se identificaron los mismos grupos funcionales.

Se identificaron valores de las distintas bandas vibratorias correspondientes a diferentes grupos funcionales de los cuales tenemos la presencia de alcohol primario $\text{-CH}_2\text{-OH}$ en un rango de posición de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, enlaces tipo alcano $\text{CH}_3\text{-}$ en $2970\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, enlaces tipo alcano $\text{-CH}_2\text{-}$ en $1470\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$, y la presencia de un alcohol primario C-OH en 1050 cm^{-1} .

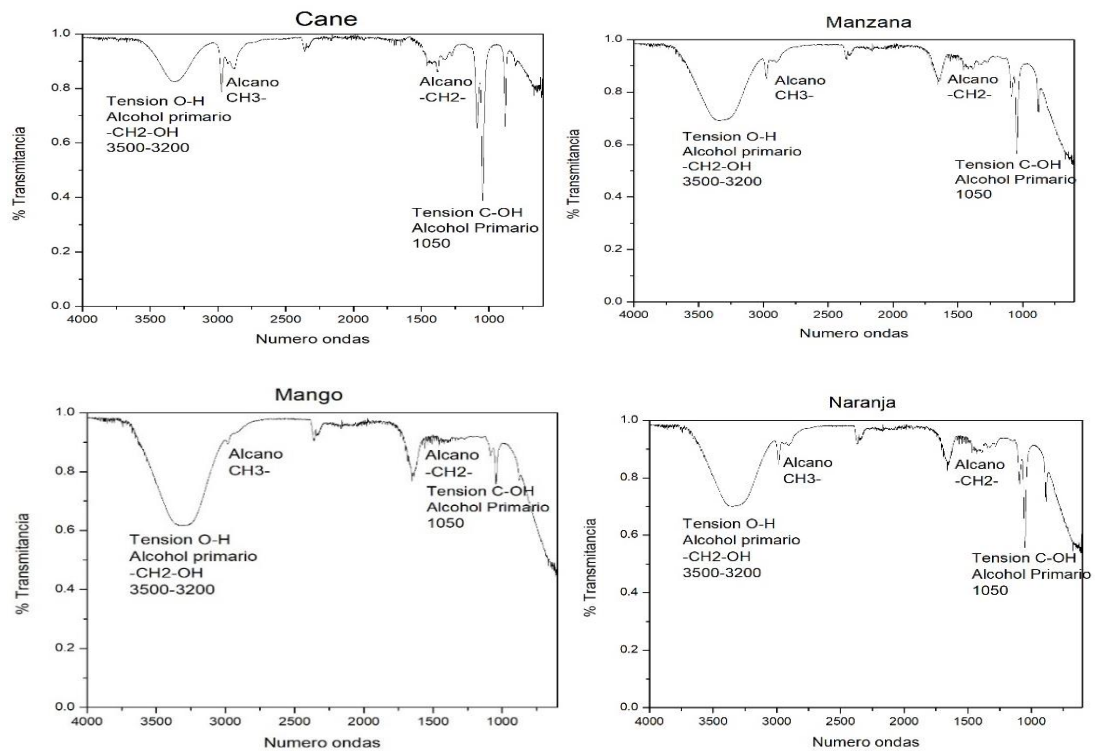


Figura 3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para los bioetanolos de mango, naranja, caña y manzana.

4.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (PCA)

Los resultados de los potenciales de circuito abierto para las pruebas de aluminio 6061 inmersos durante 90 días en gasolina mezclada con bioetanol en concentraciones de E0, E10 y E20 para los bioetanolos de caña, mango, naranja y manzana se muestran en la Figura 4

En la Figura 4a se muestra el potencial de circuito abierto para la mezcla de gasolina con bioetanol de caña en concentraciones de E10 y E20. Se observa que al aumentar la concentración de bioetanol de caña a 20% el aluminio tiene un comportamiento más activo. En concentración de E10 se muestra que el potencial durante los primeros 35 días varía entre 100 a -200mV, pasado ese tiempo la potencia disminuyo drásticamente hasta potenciales de -500mV. Para la concentración de E20 tiene un comportamiento estable durante los 90

días en los cuales los potenciales variaron entre -400 a -500 mV. Se presentó un evento aislado en donde se obtuvo un potencial de 200mV siendo este el potencial más noble que se presentó para ambas concentraciones.

La Figura 4b muestra los potenciales durante los 90 días de prueba para el aluminio 6061 en mezclas de gasolina con bioetanol de manzana en concentraciones de E10 y E20. Se observa que durante los primeros 21 días la concentración E10 tiene valores de potencial con una tendencia hacia valores más nobles incluso por encima de los valores de potencial de la gasolina, teniendo un valor máximo cercano a los 75mV, siendo este el valor más noble de las dos concentraciones. Después de los 21 días, los valores de PCA tienden a ser más activos llegando a obtener valores de hasta -550mV para la concentración de E10 y de -400mV para la concentración E20. Al finalizar los 90 días de pruebas, la concentración de E20 fue la que mejor resultado final obtuvo obteniendo un valor de PCA aproximado de -250mV, 100mV menos que el de la gasolina.

La Figura 4c muestra los potenciales durante los 90 días de prueba para el aluminio 6061 en mezclas de gasolina con bioetanol de mango en concentraciones de E10 y E20. Se observa que durante los primeros 31 días de prueba, tanto las dos concentraciones como la gasolina tienen un comportamiento similar llegando a tener valores máximos de PCA aproximados de 100mV, después los valores decrecen haciendo que el metal tenga un comportamiento más activo, teniendo potenciales aproximados de -600 a -500mV para E10 y E20 respectivamente. Al finalizar los 90 días de prueba se tiene que el que tuvo un mejor comportamiento respecto al tiempo fue la mezcla de E20 la cual cerró con potenciales cercanos a los -200mV, siendo junto con el bioetanol de manzana en la misma concentración los que al finalizar la prueba tuvieron un comportamiento más noble, teniendo una velocidad de corrosión menor.

La Figura 4d muestra los potenciales durante los 90 días de prueba para el aluminio 6061 en mezclas de gasolina con bioetanol de naranja en concentraciones de E10 y E20. En este caso se tiene un comportamiento parecido con las pruebas de bioetanol de mango, ya que inicia con potenciales que rondan entre los -100 a los 100mV durante los primeros 35 días de prueba. Después los potenciales para las dos concentraciones disminuyen hasta llegar a potenciales de -500 a -400mV para las concentraciones de E10 y E20 respectivamente. Durante los 90 días de prueba, las dos concentraciones tuvieron con potenciales muy cercanos entre sí, pudiéndose considerar que no existe una diferencia significativa entre una concentración y otra.

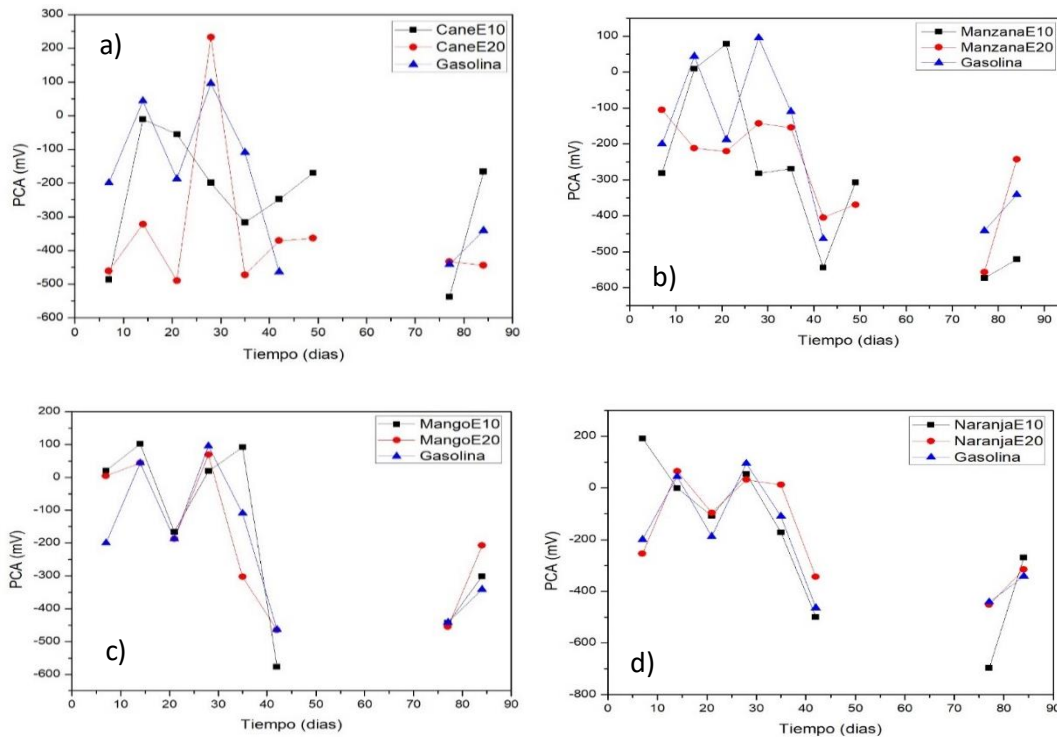


Figura 4 Potencial de circuito abierto en concentraciones de E10 y E20 para a) Bioetanol de caña b) Bioetanol de manzana c) Bioetanol de mango y d) Bioetanol de naranja.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA. DIAGRAMA DE NYQUIST Y BODE.

Los resultados de las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica son mostrados tanto en diagramas de Nyquist como diagrama de Bode de los diferentes bioetanoles y en sus diferentes mezclas.

La Figura 5a muestra los resultados correspondientes al de la gasolina donde para los días 7, 21 y 84 se observa a altas frecuencias un semicírculo deprimido de forma capacitiva lo que significa que el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga. También se puede observar que los valores más altos de impedancia se obtuvieron en esos mismos días de prueba, teniendo valores de impedancia cercanos a $1.5 \times 10^{11} \Omega$.

Para los demás días de prueba en todos los casos se observan la presencia de rizados inductores a alta frecuencia lo cual puede ser debido a la absorción desorción de especies, lo que significa que el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de masa donde se difunden las especies a nivel local en los poros del aluminio. Siendo en estos días de prueba donde se observaron los valores de impedancia más bajos de todas las pruebas siendo la prueba del día 28 la obtuvo el valor más bajo siendo este de $4 \times 10^{11} \Omega$.

En la Figura 5b muestra el diagrama de bode de frecuencia con respecto al módulo de impedancia donde se observan los valores de la resistencia de la solución durante los 84 días de prueba. El valor más bajo se presentó a los 28 días de prueba el cual fue de $4 \times 10^9 \Omega$ caso contrario sucedió al día 7 de prueba donde se obtuvo el valor más alto correspondiente a la resistencia de la solución el cual tiene un valor aproximado de $2 \times 10^{11} \Omega$. Observándose una estabilidad de las pendientes a altas frecuencia las cuales corresponden a la formación de un semicírculo para los días 7, 28 y 84.

Para el resto de las pruebas se observa que los valores del módulo de impedancia a altas frecuencias disminuyen y luego aumentan llegando a un valor máximo y de ahí empiezan a descender manteniendo una estabilidad en sus pendientes, esto es debido a la presencia de un rizo inductor a altas frecuencias.

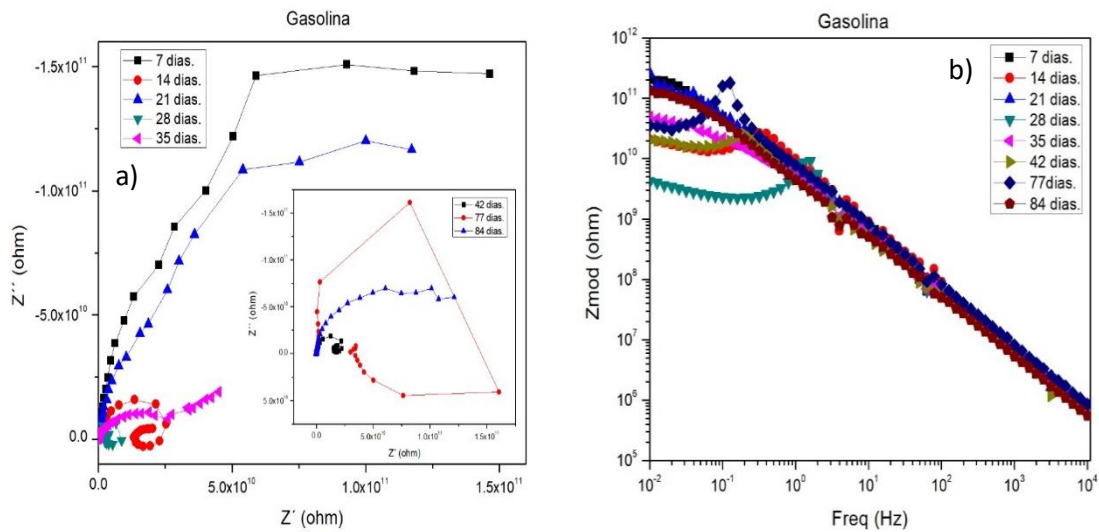


Figura 5 a) diagrama de Nyquist para la gasolina y b) diagrama de Bode para la gasolina.

La Figura 6a muestra el diagrama de Nyquist para el bioetanol de caña en concentración E10 donde se pueden observar los resultados durante los 84 días de prueba. Para las pruebas de los días 14, 35, 49, 77 y 84 se observan semicírculos de tipo capacitivo, deprimidos con valores de impedancia más altos para este bioetanol siendo para la prueba del día 14 la que obtuvo el valor más alto de impedancia aproximado de $3.5 \times 10^9 \Omega$. También se observa a bajas frecuencias la formación de un segundo semicírculo lo cual es considerado como la formación de una capa de productos de corrosión (Gonzalez Rodriguez *et al* 2012). Comparando los resultados de este bioetanol con los resultados de la gasolina se nota una disminución en los valores de impedancia de hasta dos órdenes de magnitud de diferencia, lo cual al

agregarle un 10% de bioetanol de caña a la gasolina hace que nuestro sistema tenga una menor resistencia a la corrosión.

Para el resto de los días en que se realizaron las pruebas, se observa el mismo comportamiento que los días de prueba antes mencionados donde se aprecia la formación de un semicírculo capacitivo deprimido, seguido de otro semicírculo el cual es atribuido a la formación de productos de corrosión además de tener valores de resistencia bajos cercanos a $2 \times 10^8 \Omega$, siendo este valor el más bajo obtenido para el bioetanol de caña en concentración E10.

En la Figura 6b observa el diagrama de bode de frecuencia con respecto al módulo de impedancia. En esta grafica se observa la formación de dos pendientes, una a alta y otra a baja frecuencia lo cual es atribuido a la formación de dos semicírculos en nuestro diagrama de Nyquist. Los valores de la resistencia de la solución para este bioetanol se observan que el valor más alto fue obtenido al día 14 de prueba y de ahí los valores para los demás días de prueba fueron disminuyendo conforme pasaba el tiempo llegando a un valor mínimo de $2 \times 10^8 \Omega$ y un valor máximo de $3.5 \times 10^9 \Omega$ siendo estos menores a los obtenidos al de la gasolina.

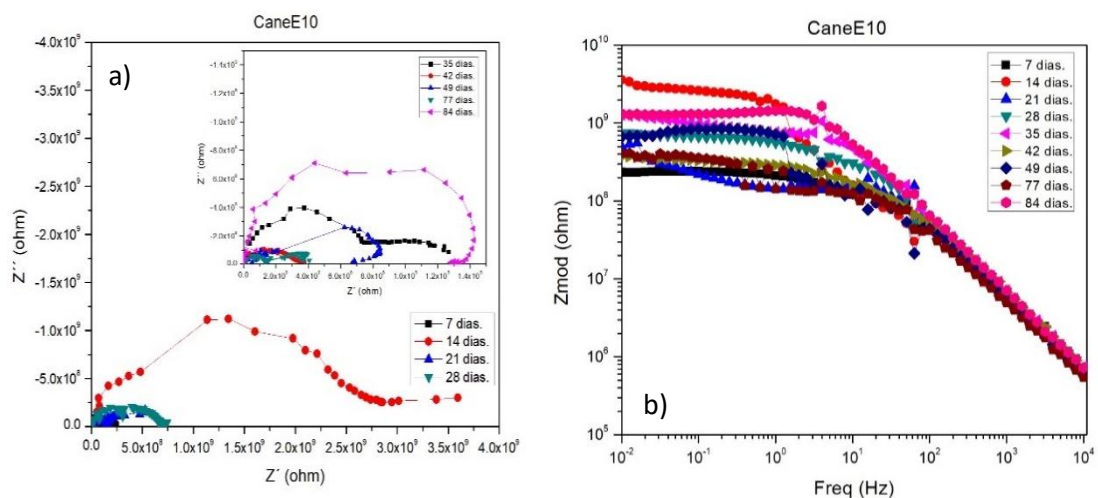


Figura 6 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de caña en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de caña en concentración E10.

Para el bioetanol de caña en concentración de E20 se muestran los resultados del diagrama de Nyquist durante los 84 días de prueba en la Figura 7a.

Para todas las pruebas se observan semicírculos de tipo capacitivo, deprimidos seguido de un segundo semicírculo formado a bajas frecuencias con valores de impedancia bajos en comparación con la concentración de E10. En estas pruebas es visible de forma clara la formación de los dos semicírculos continuos indicando dos reacciones interfaciales separadas en la película de óxidos y la superficie del metal expuesta a través de los defectos de la película de los óxidos (Y.H *et al* 2010).

Existe una disminución de los valores de impedancia, teniendo valores iniciales de $5.5 \times 10^6 \Omega$ que se presentó en la prueba del día siete disminuyendo hasta valores de impedancia de $2 \times 10^6 \Omega$ que se presentaron en el día de prueba 84.

La Figura 7b muestra el diagrama de bode de frecuencia con respecto al módulo de impedancia. En esta grafica se observa la formación de dos pendientes en alta y baja frecuencia lo que significa la presencia de dos semicírculos debido a la interacción de la capa de productos de corrosión y la superficie del metal. Para los valores de la resistencia de la solución se observa una disminución de los valores conforme pasas los días de prueba, pasado de 8×10^6 a $2 \times 10^6 \Omega$, siendo en esta concentración la que obtuvo valores más bajos de resistencia de todos los bioetanoles comparado con los resultados de las pruebas realizadas a la gasolina, existiendo una disminución de hasta cuatro órdenes de magnitud cuando se le aumenta la concentración a E20 haciendo que la solución sea menos resistiva.

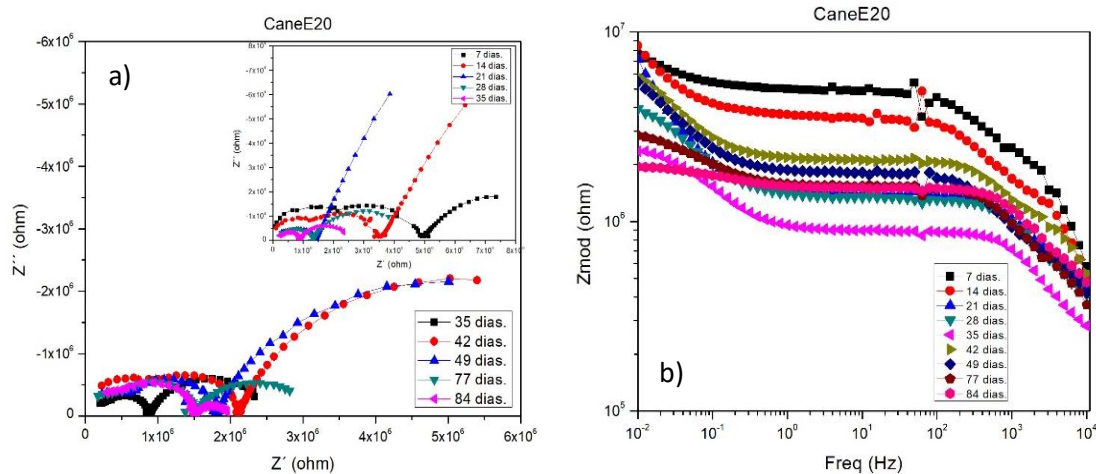


Figura 7 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de caña en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de caña en concentración E20.

Los diagramas de Nyquist y de Bode que se muestran en la Figura 8 corresponden al bioetanol de manzana en concentraciones de E10, del cual se realizaron pruebas de EIS durante 84 días.

En la Figura 8a se observa el diagrama de Nyquist correspondiente a las pruebas realizadas en la cual para los días 21,35, 49 y 84 se percibe la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo formado en altas frecuencias, a lo cual para esos días de prueba el proceso de corrosión fue controlado por la transferencia de carga. Los diámetros de estos semicírculos fueron variando con respecto a cada prueba donde sus valores oscilaron de 7×10^{10} a $1.4 \times 10^{11} \Omega$, siendo este último valor el que se obtuvo en la prueba del día 84, esto puede ser atribuido a la formación de una capa de productos de corrosión protectora los cuales hicieron que nuestro metal tuviera una mayor resistencia a la corrosión.

Para el resto de los resultados que corresponden a las pruebas de los días 7, 14, 28,42 y 77 se observa la formación de un rizo inductor formado a bajas frecuencias lo cual hace que el proceso de corrosión está controlado por la absorción/desorción de especies. Los valores de impedancia para estos días son bajos con respecto a los demás días de prueba siendo el más bajo de

$2.5 \times 10^9 \Omega$ estando dos órdenes de magnitud por debajo del valor más alto que se presentó para la prueba del día 84.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode de frecuencia con respecto al módulo de impedancia se observan en la Figura 8b. Se muestra que los valores más bajos que se presentaron para la resistencia de la solución fueron para los días 14 y 28, teniendo valores aproximados de $2 \times 10^9 \Omega$ y valores máximos de $1.8 \times 10^{11} \Omega$ correspondiente a la prueba del día 84.

Se muestra la formación de una sola pendiente en la mayoría de las pruebas lo que concuerda con la formación de un semicírculo a altas frecuencias mostrado en el diagrama de Nyquist. Para las pruebas en las que se presentó un rizo inductor se observa mediante este diagrama la formación de una pendiente positiva llegando a un punto máximo en altas frecuencias para después tener una pendiente negativa en bajas frecuencias esto debido a la absorción desorción de especies presentes en nuestra celda electroquímica.

Los resultados de esta prueba tienen un comportamiento similar al presentado en la gasolina, dando a entender que no hay una alteración significativa al agregarle un 10% de bioetanol al contenido total de la gasolina.

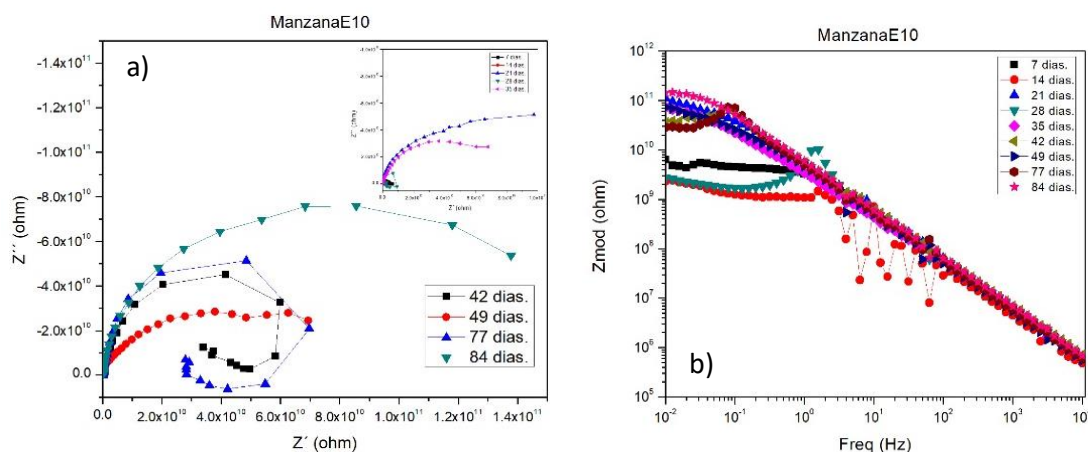


Figura 8 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de manzana en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de manzana en concentración E10.

Los valores obtenidos para el bioetanol de manzana en concentración de E20 correspondientes a las pruebas de EIS se muestran en la Figura 9.

La Figura 9a muestra el diagrama de Nyquist donde se graficaron todos los resultados obtenidos durante los 84 días de pruebas. Se observan tres tipos de comportamiento distinto, el primero se presenta para las pruebas del día 14 y 49 en donde se presenta a altas frecuencias la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo seguido de un segundo semicírculo para el cual el primero semicírculo está vinculado con la transferencia de carga y el segundo a la formación de una película de productos de corrosión. El valor de las resistencias para estos dos días es bajas teniendo valores aproximados de 7×10^9 y $1.1 \times 10^{10} \Omega$ respectivamente. Para la prueba del día 28 se observa la formación de un rizo inductor formado a altas frecuencias lo cual el proceso de corrosión este controlado por el transporte de masa debido a la absorción desorción de especies que se difunden en las imperfecciones del metal. Por último, el tercer comportamiento que se presentó para el resto de las pruebas fue la formación de un solo semicírculo de tipo capacitivo formado a altas frecuencias en la cual el proceso está controlado por la transferencia de carga. Los valores de R_p para estos semicírculos oscilan de 5×10^{10} a $7 \times 10^{10} \Omega$ donde se presenta una ligera disminución de los valores de resistencia en comparación con la concentración de E10.

Para el diagrama de bode que se muestra en la Figura 9b se pueden observar la formación de dos pendientes la primera en altas frecuencias y la segunda en bajas frecuencias lo cual es atribuido a la formación de dos semicírculos correspondientes a las pruebas del día 14 y 49. Se observa también que para la prueba del día 28 la formación de un arco de forma ascendente en altas frecuencias llegando a un punto máximo y de ahí la formación de una diagonal con pendiente negativa formada en bajas frecuencias correspondiente a la formación de un rizo inductor. A los días de las pruebas restantes la formación de una sola pendiente negativa en altas frecuencias correspondiente a la

formación de un semicírculo capacitivo en el cual el proceso está controlado por la transferencia de carga. Para los valores de la resistencia de la solución se observa que las pruebas correspondientes a los días 14 y 48 fueron los valores más bajos para la concentración E20 para el bioetanol de manzana teniendo valores cercanos a $2.5 \times 10^9 \Omega$ mientras que los valores de la resistencia de la solución se obtuvieron para las pruebas de los días 21, 42 y 84 teniendo valores aproximados a $6 \times 10^{10} \Omega$, a lo cual para los valores más altos de la resistencia de la solución disminuyeron en un $1.2 \times 10^{11} \Omega$ con respecto a la concentración de E10, lo cual es una disminución pequeña en la cual al aumentar la concentración de E10 a E20 no hace que varíen demasiado los resultados.

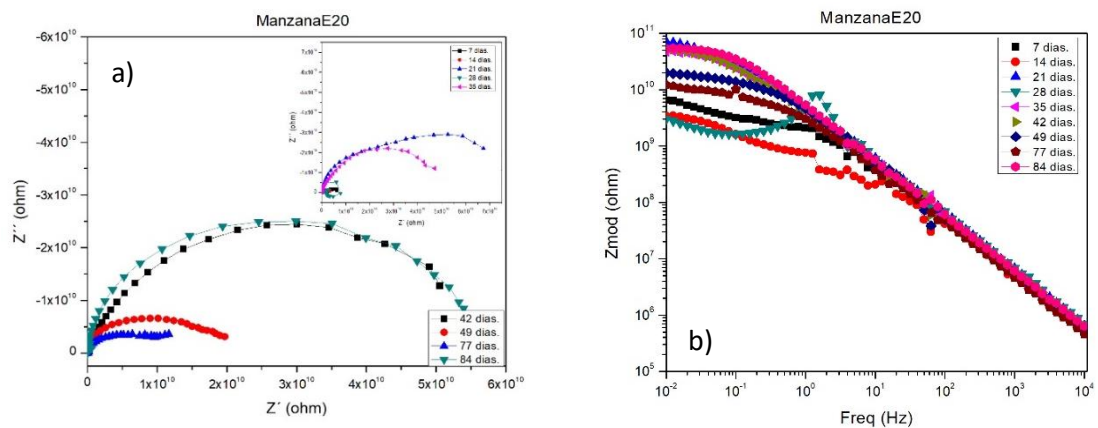


Figura 9 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de manzana en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de manzana en concentración E20.

Los resultados de EIS del bioetanol de mango en concentraciones de E10 son representados mediante los diagramas de Nyquist y de Bode como se muestran en la Figura 10.

La Figura 10a muestra el diagrama de Nyquist en la cual se observan que para los días 7, 14, 21 y 35 la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo en la que para esos esos días de prueba el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga. Se observan valores altos de R_p

en comparación con los demás días de prueba para este bioetanol en concentración E10, a excepción del día 14 donde tiene un valor de resistencia de $4.8 \times 10^9 \Omega$ siendo este el más bajo de toda la prueba. Para las demás pruebas en las que el proceso está controlado por transferencia de carga se tiene valores máximos de $5 \times 10^{10} \Omega$ el cual se presentó para el día 7. Para las pruebas correspondientes a los días 28, 42 y 77 el proceso está controlado por la adsorción/desorción de especies ya que se presenta un rizo inductor formado en altas frecuencias y con valores de resistencias bajas teniendo un valor mínimo para el día 28 donde se obtuvo una resistencia de $3.6 \times 10^9 \Omega$. La prueba del día 84 presentó a altas frecuencias la formación de un semicírculo seguido por una diagonal a 45° en la que se tiene una difusión pura en la cual el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de masa.

Para el diagrama de Bode que se muestra en la Figura 10b se puede observar que los valores más bajos correspondientes a la resistencia de la solución se presentaron para el día 14 y 28 teniendo valores cercanos de 5×10^9 y $4.2 \times 10^9 \Omega$ respectivamente. La prueba del día 84 fue la que obtuvo el valor más alto de $2.6 \times 10^{11} \Omega$, siendo que después de la prueba del día 28 los valores de la resistencia de la solución empiezan a aumentar conforme pasa el tiempo hasta llegar a la prueba del día 84 donde se presentó el valor más alto anteriormente mencionado. Para el día 84 se observa la formación de una diagonal a 45° la cual está atribuida a una difusión pura. Para los demás días a excepción de los días 28 y 77 se observa la formación de una sola pendiente que inicia en frecuencias altas las cuales corresponden a la formación de un semicírculo en la cual está presente la transferencia de carga que es la que está controlando el proceso de corrosión.

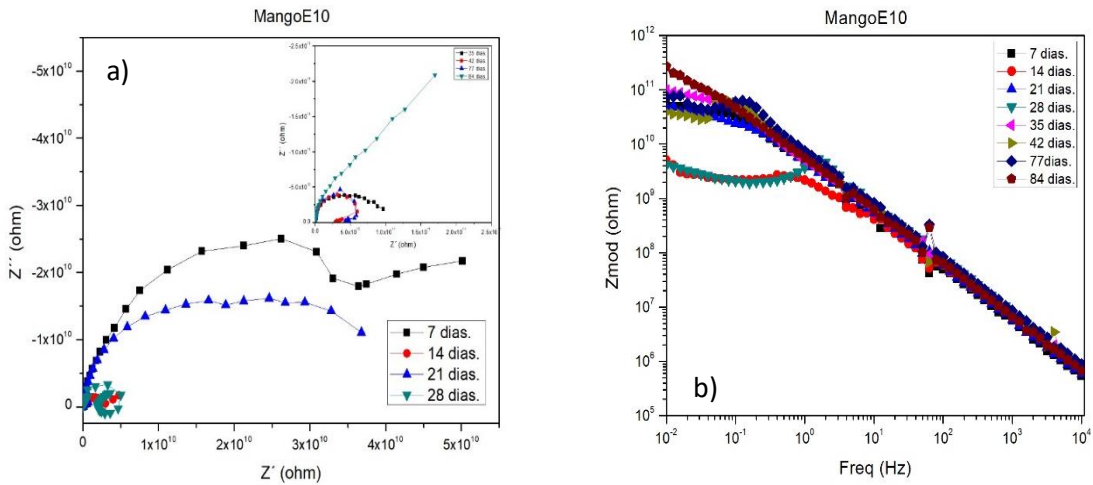


Figura 10 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de mango en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de mango en concentración E10.

Para el bioetanol de mango en concentraciones de E20 se obtuvieron resultados de EIS para los cuales se graficaron en diagramas de Nyquist y diagrama de Bode como se muestran en la Figura 11.

La Figura 11a presenta la gráfica de Nyquist en donde se percibe que la concentración de bioetanol de mango en concentración E20 tiene un comportamiento similar a de la concentración de E10. Al igual que en la concentración de E10, en las pruebas de los días 28, 42 y 77 se observa la presencia de un rizo inductor formado a altas frecuencias la cual es debido a la absorción/desorción de especies en la superficie del metal. Los valores de impedancia para estos días son de 3.7×10^9 , 4.3×10^{10} y $2.9 \times 10^{10} \Omega$ respectivamente. Para las pruebas de los días restantes se aprecia la formación de un semicírculo de tipo capacitivo deprimido en la que el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga en donde existe un intercambio de electrones entre el metal y la solución. Los diámetros de los semicírculos van variando con forme pasa el tiempo, es decir no existe una tendencia de los valores de resistencia situación que si ocurrió con la concentración de E10. El valor más alto se presentó para la prueba del día 35 en donde se tiene un valor de $1.7 \times 10^{11} \Omega$ dicho valor disminuyo a $1.2 \times 10^{11} \Omega$

para la prueba del día 84. Sin embargo, para la prueba del día 7 se obtuvo un valor bajo de $4.5 \times 10^{10} \Omega$, esto debido a que el metal se hace más resistivo en esta solución al pasar el tiempo.

La Figura 11b muestra el diagrama de bode en la cual se observa para los días 28, 42 y 77 la formación de un arco de forma ascendente generada en altas frecuencias llegando a un punto máximo y de ahí la formación de una línea diagonal con pendiente negativa, dicho comportamiento es debido a la formación de un rizo inductor. Para los demás días se observa la formación de una sola pendiente negativa iniciando en altas frecuencias característico de la formación de un semicírculo a altas frecuencias.

Para los valores de la resistencia de la solución se muestra que la prueba del día 28 fue la que obtuvo un valor aproximado de $4 \times 10^9 \Omega$ siendo este el valor más bajo presentado para las pruebas realizadas. Para los demás días no existe un comportamiento lineal en el cual los valores de la resistencia aumenten o disminuyan con forme pase el tiempo, si no que se obtuvieron valores variantes con respecto al tiempo siendo la prueba del día 35 la que obtuvo un valor mayor de $1 \times 10^{11} \Omega$ esto debido a que el bioetanol de mango tiene un comportamiento variable con respecto tiempo.

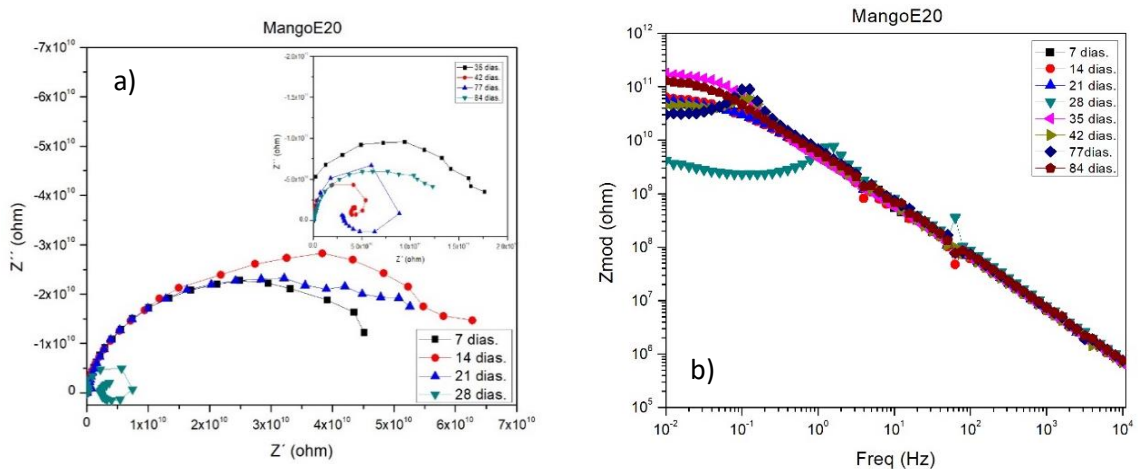


Figura 11 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de mango en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de mango en concentración E20.

Los resultados de la técnica de EIS correspondientes al bioetanol de naranja en concentración de E10 se observan en la Figura 12 en la cual dichos resultados se graficaron en diagrama de Nyquist y de Bode para su fácil interpretación.

La Figura 12a muestra el diagrama de Nyquist en donde se observan los resultados obtenidos durante los 84 días de prueba. Para las pruebas de los días 7, 21, 35 y 84 se observa a bajas frecuencias la formación de un semicírculo capacitivo deprimido, en la cual el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga, en la que existe un intercambio de electrones entre el aluminio 6063 y la solución. Los diámetros de los semicírculos variaron con respecto a los días de prueba. El valor más alto para estos días se presentó para la prueba del día 84 con un valor de $5.4 \times 10^{10} \Omega$ y para la prueba del día 7 que fue la que presentó el valor más bajo fue de $2.7 \times 10^{10} \Omega$, siendo que los valores de impedancia aumentaron del día 7 al día 84 debido a que el sistema se volvió más resistivo conforme pasa el tiempo.

Para los días 14, 28, 42 y 77 se observa la formación de un rizo inductor a altas frecuencias debido a la absorción-desorción de especies presentes en el sistema, el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de masa. Los valores de resistencia para estos días fueron los más bajos de todas las pruebas realizadas teniendo valores que oscilaron entre 1.4×10^9 a $1.5 \times 10^{10} \Omega$.

La Figura 12b muestra el diagrama de Bode de los valores de frecuencia con respecto a los valores del módulo de impedancia. En estos se observa que para los días de prueba en las que formó un rizo inductor se aprecia en altas frecuencias la formación de un arco ascendente llegando a un punto máximo para después formar una diagonal con pendiente negativa, característico de la formación del rizo inductor antes mencionado. Para los demás días de prueba se observa la formación de una sola pendiente negativa a altas frecuencias, dicho comportamiento es atribuido a la formación de un solo semicírculo en el cual la transferencia de carga está controlando el proceso de corrosión.

Los valores de resistencia a la solución para el bioetanol de naranja en concentraciones de E10 fueron cambiantes con respecto al tiempo siendo que no existió una tendencia con dichos resultados. El valor más bajo fue de $1.4 \times 10^9 \Omega$ correspondiente a la prueba del día 28 y el valor más alto se presentó para la última prueba realizada que fue para el día 84 donde su valor de resistencia de la solución fue de $6 \times 10^{10} \Omega$, donde la solución se hizo más resistiva con forme pasaron los días.

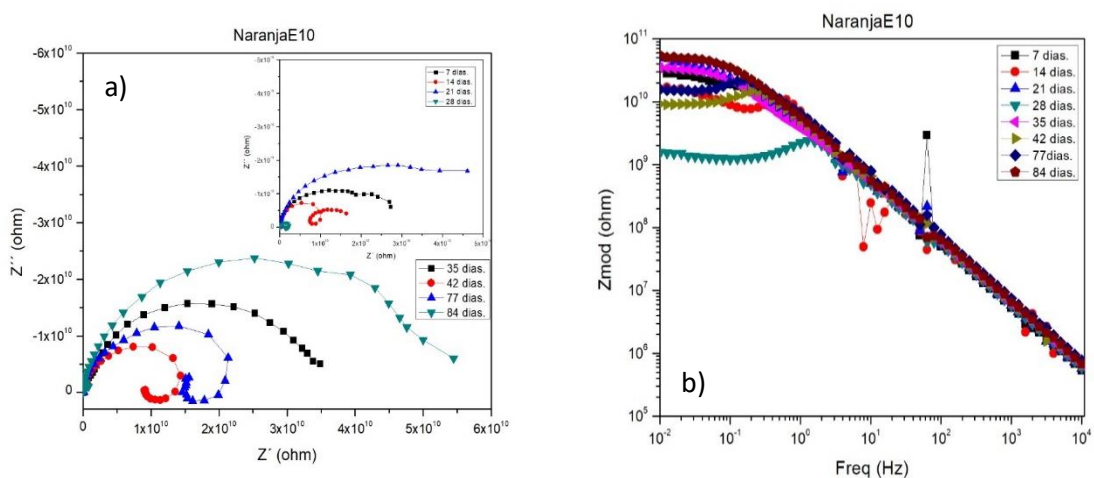


Figura 12 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de naranja en concentración E10 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de naranja en concentración E10.

La Figura 13 muestra los diagramas de Nyquist y de Bode de los resultados obtenido de la prueba EIS para el bioetanol de naranja en concentración de E20.

En la Figura 13a el diagrama de Nyquist en el cual se puede observar que el bioetanol de naranja en concentración E20 tiene un comportamiento similar a la concentración de E10. Para las pruebas de los días 28, 42 y 77 se hizo presente la formación de un rizo inductor a altas frecuencias debido a la absorción desorción de especies en el cual el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de masa, resultados muy similares se presentaron para la concentración de E10 para el bioetanol de naranja. Para las pruebas de los demás días se presentó la formación de un solo semicírculo

de tipo capacitivo deprimido formado en altas frecuencia en el cual el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga en la que existe una transferencia de electrones entre el aluminio 6061 y el bioetanol de naranja en concentración de E20. Los diámetros de estos semicírculos variaron con el tiempo en la cual la prueba que tuvo mayor resistencia fue en la prueba del día 84 obteniendo un valor de $1.7 \times 10^{11} \Omega$ mientras que para la prueba del día 7 obtuvo un valor de $7.7 \times 10^9 \Omega$ siendo este el valor más bajo obtenido para las pruebas en las que el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga.

En la Figura 13b se presenta el diagrama de Bode en la cual se observa que para la prueba del día 84 presentó un valor de $1.7 \times 10^{11} \Omega$ correspondiente a la resistencia de la solución la cual fue el valor más alto para la concentración de E20. Los valores de la resistencia de la solución no presentaron una tendencia de sus resultados con respecto al tiempo, si no que estos fueron variando con el tiempo se realizaban las pruebas siendo así que para la prueba del día 28 fue la que presentó la resistencia de la solución más baja teniendo un valor de $2.6 \times 10^9 \Omega$.

En esta grafica también se observa que para los días 28, 42 y 77 la formación de un arco de forma ascendente llegando a un punto máximo seguido de una diagonal con pendiente negativa, dicho comportamiento es correspondiente a la formación de un rizo inductor formado a altas frecuencias. Para el resto de los días se observa la formación de una sola diagonal con pendiente negativa que es característico cuando el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga.

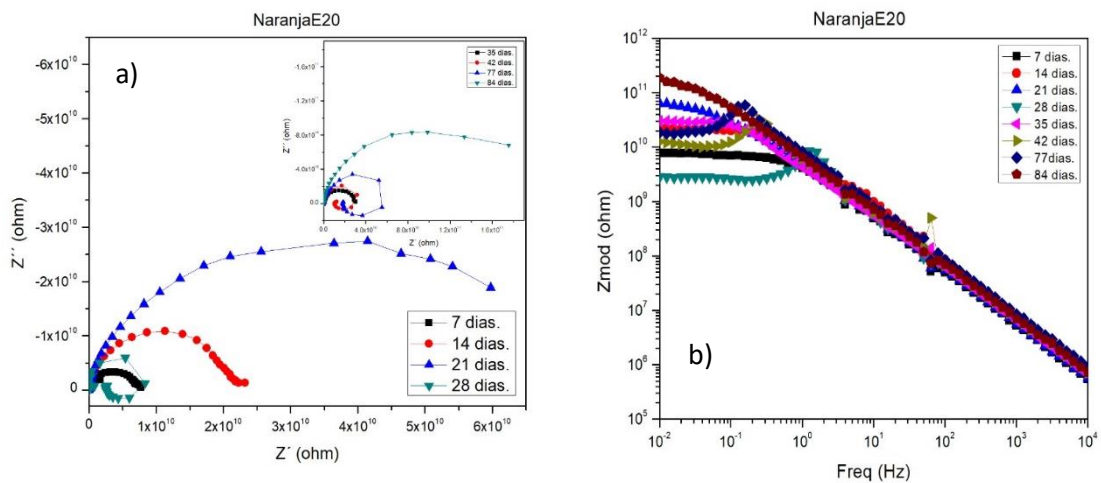


Figura 13 a) diagrama de Nyquist para el bioetanol de naranja en concentración E20 y b) diagrama de Bode para el bioetanol de naranja en concentración E20.

4.4 DIAGRAMA DE MODULO DE IMPEDANCIA CON RESPECTO AL TIEMPO.

La Figura 14 muestra los valores del módulo de impedancia en el tiempo para las concentraciones E10 y E20 de los bioetanoles de caña, mango, naranja y manzana.

En la Figura 14a se observa los valores de las impedancias para las concentraciones de E10 para cada mezcla, en esta se muestra que los bioetanoles de manzana, mango y naranja tiene un comportamiento similar al de la gasolina pura ya que los valores no tienen una tendencia definida si no que van cambiando conforme pasa el tiempo. De los bioetanoles que presento valores de impedancia más altos, inclusive con valores mayores al de la gasolina pura, durante los 90 días de prueba fue el bioetanol de mango teniendo un valor máximo de $2 \times 10^{11} \Omega$ que se obtuvo al final de los 90 días, aumentando su valor de impedancia con respecto al valor inicial que fue de $5 \times 10^{10} \Omega$, siendo que al paso de los 90 días el aluminio se hizo más resistivo en la mezcla de gasolina con bioetanol de mando en concentración de E10. El bioetanol que presento los valores de impedancia más bajos fue el bioetanol

de caña, teniendo valores de impedancia de hasta dos órdenes de magnitud menos con respecto al bioetanol de mango. Los valores para el bioetanol de caña oscilaron entre 2×10^8 hasta $1 \times 10^9 \Omega$, a lo cual al agregarle 10%, del contenido total, de bioetanol de caña a la gasolina

Los valores de las impedancias correspondientes para todos los bioetanoles en concentración E20 se muestran en la Figura 14b. Se observa que después de la prueba del día 28, los bioetanoles de naranja, mango y manzana tiene un comportamiento similar al de la gasolina situación que no sucedió con el bioetanol de caña, cuyos valores de impedancia disminuyeron hasta en dos órdenes de magnitud en comparación con la concentración de E10 y disminuyo hasta 3 órdenes de magnitud en comparación con los demás bioetanoles en concentración de E20. Los valores del bioetanol de caña oscilaron entre los $2 \times 10^6 \Omega$ y $9 \times 10^6 \Omega$ aproximadamente, dichos valores fueron los más bajos obtenidos para todos los bioetanoles en ambas concentraciones. Para los bioetanoles que presento mejores resultados durante los 85 días de pruebas fue el bioetanol de mango, ya que durante todas las pruebas fue el bioetanol que tuvo en la mayoría de las pruebas los valores más altos de impedancia, teniendo un valor inicial $5 \times 10^{10} \Omega$ el cual fue variando con respecto al tiempo llegando a un valor máximo de $1.7 \times 10^{11} \Omega$ que se presentó en la prueba del día 35.

Los bioetanoles de naranja y manzana tuvieron resultados muy cercanos al bioetanol de mango, pero durante todos los días de prueba siempre estuvieron por debajo de sus valores de impedancia.

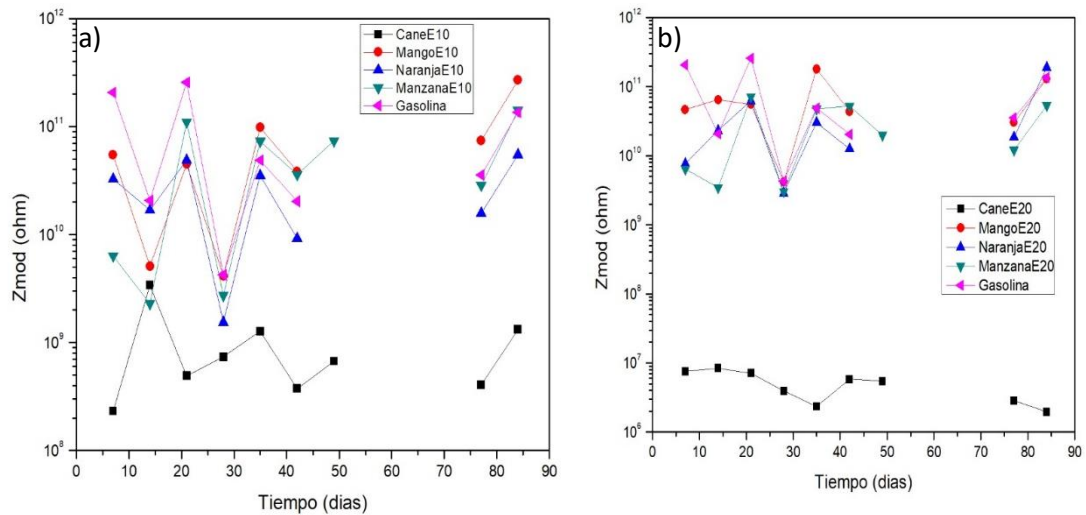


Figura 14 Modulo de impedancia con respecto al tiempo para todos los bioetanoles en a) concentración E10 y b) concentración E20

4.5 RUIDO ELECTROQUIMICO. ESPECTROS DE RUIDO EN CORRIENTE Y POTENCIA.

Los resultados que se muestran son un ejemplo típico de series de tiempo de ruido en voltaje y corriente a distintos tiempos de exposición.

La Figura 15 se muestran los espectros de ruido en corriente y en potencial del aluminio 6061 inmerso en gasolina correspondiente a la prueba del día 7. En esta se observan transitorios discretos con alta frecuencia que se presentan de manera simultánea tanto en la zona anódica en las series de tiempo en potencia como en la zona catódica en las series de tiempo para corriente, teniendo intensidades de transitorios en corriente de $1 \times 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$ e intensidades de transitorios en potencia de 0.01mV aproximadamente. Este tipo de transitorios sugiere corrosión uniforme o pasivación.

Se observa que para la prueba del día 84 existe un comportamiento distinto al obtenido para la prueba del día 7. Se muestran transitorios muy por encima de la media, pero de baja frecuencia en el espectro y que están presentes en la

zona anódica como catódica de las series de tiempo de potencia y que presentan un comportamiento simultaneo para las series de tiempo en corriente. Este comportamiento se debe a la ruptura de la capa pasiva e iniciación de un tipo de corrosión localizada por picadura (Hladky & Dawson, 1981). Los valores de la densidad de corriente para cuando se presentan estos picos, característicos de la ruptura de la capa pasiva, son superiores a los $4 \times 10^{-9} \text{mA/cm}^2$ para la zona anódica y con valores de potenciales por encima de 0.06mV .

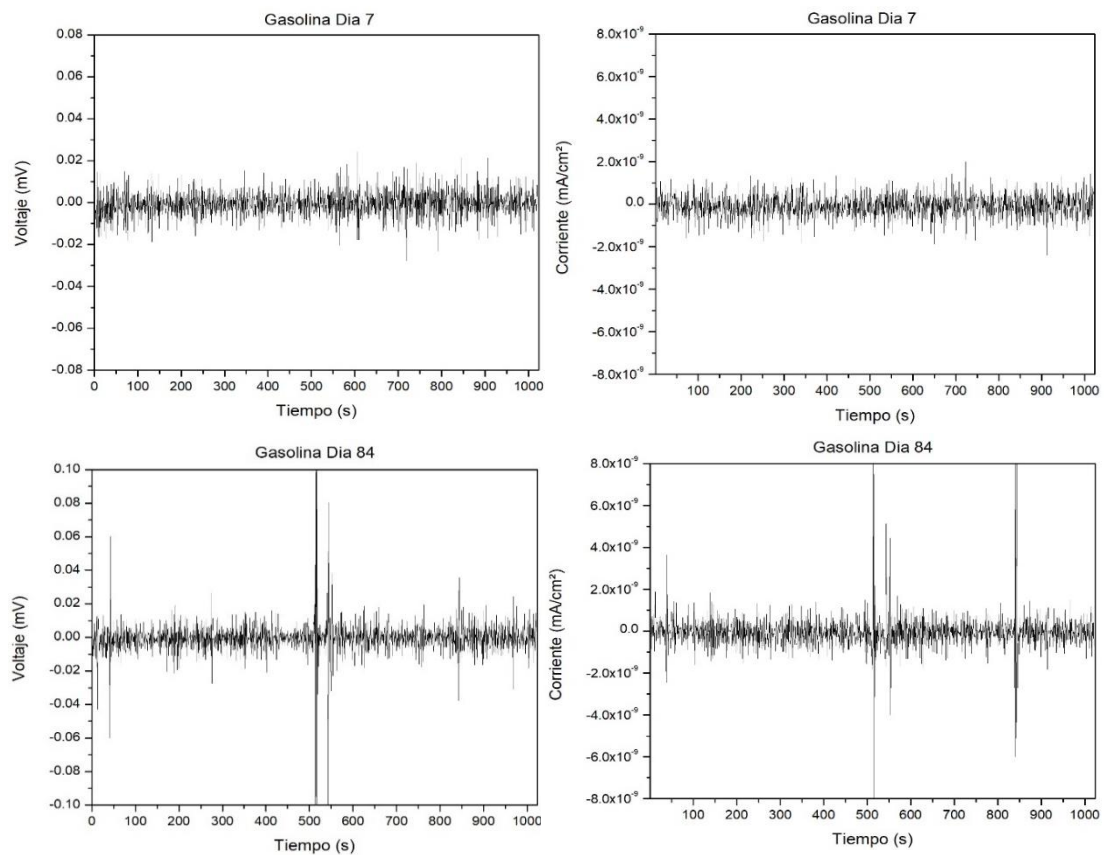


Figura 15 Ruido en corriente y en potencial para el aluminio 6061 en gasolina para las pruebas del día 7 y día 84.

4.6 RUIDO EN RESISTENCIA Rn.

La combinación de la desviación estándar en corriente, σ_i , y de la desviación estándar en potencial, σ_v , permite calcular ruido en resistencia, Rn (Garcia Ramirez et al. 2017).

Con los datos obtenidos para la técnica de ruido electroquímico en corriente y en voltaje, se obtuvieron los valores para poder calcular Rn correspondiente a los bioetanolos de mango, manzana, naranja y caña. Los valores de Rn se obtuvieron de las pruebas realizadas durante 84 días y se graficaron como se muestra en la Figura 16.

La Figura 16a se muestran los valores de Rn correspondientes al aluminio 6061 inmerso en mezclas de gasolina con bioetanol de mango en concentraciones E10 y E20, además de mostrar los valores de Rn de la gasolina para su comparación con las concentraciones del bioetanol. En esta grafica se observa que durante los primeros 28 días de prueba los valores para ambas concentraciones van aumentando con forme pasa el tiempo teniendo valores iniciales de 9×10^5 y $1.4 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ para E10 y E20 respectivamente llegando a tener un valor máximo para la prueba del día 28 de 1.44×10^7 aumentando así una orden de magnitud correspondiente para la concentración E10, este aumento del valor del ruido en resistencia corresponde a un incremento en su resistencia a la corrosión. Después de los 28 días de prueba, los valores de Rn para ambas concentraciones empiezan a disminuir gradualmente hasta llegar a valores de $3.3 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ para E10 siendo este el valor más bajo obtenido durante los 84 días de prueba, haciendo que la resistencia a la corrosión disminuya después de los 28 días.

La Figura 16b corresponde al bioetanol de naranja en ambas concentraciones en la que se observan los valores de Rn para los 84 días de prueba. Se observa que los valores para E10, E20 y E0, este último corresponde al de la gasolina, muestran una similitud en su comportamiento después del día 21

donde dichos valores aumentan y disminuyen drásticamente hasta encontrar una estabilidad para después de la prueba del día 35, al finalizar los 84 días de pruebas, las dos concentraciones del bioetanol tanto en E10, E20 como en el de la gasolina tiene valores muy cercanos siendo estos de 7.6×10^6 , 4.1×10^6 y $2.3 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ respectivamente. La concentración en E10 fue la que mejor comportamiento tuvo ya que sus valores de resistencia en algunas pruebas estuvieron por encima de los valores obtenidos para la gasolina e incluso al finalizar los 84 días de pruebas fue la que obtuvo un valor mayor que la gasolina y la concentración E20.

Para los resultados obtenidos para el bioetanol de caña en sus dos concentraciones de E10 y E20 se muestran en la Figura 16c. En esta se logra observar que existen comportamientos distintos de las concentraciones de E10, E20 y de la gasolina en las que se observa que los valores de R_n disminuyen cuando se le agrega bioetanol de caña e incluso para los valores de R_n correspondientes a la concentración de E20 disminuyen hasta 4 órdenes de magnitud comparado con los valores obtenidos para la gasolina teniendo un comportamiento similar al obtenido en los valores de R_p . El valor final de R_n obtenido para la concentración E10 es prácticamente el mismo al obtenido para la gasolina siendo este de $2.8 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$, sin embargo, cuando se aumenta la concentración a E20 los valores disminuyen teniendo un valor final de $2.4 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$.

Los valores de R_n para el bioetanol de manzana en concentración de E10 y E20 se muestra en la Figura 16d. Se observa que para la concentración E10 sus valores de R_n oscilan dentro de un valor promedio de $3 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ a excepción de un evento aislado que se presentó para la prueba del día 7 en donde el valor de R_n aumenta hasta llegar a $2.6 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$. Para el caso de la concentración de E20 no existió una disminución considerable de los valores de R_n al aumentar la concentración. Sus valores de R_n oscilaron dentro de una media similar a la concentración E10 y al igual que la concentración de

E10 se observa un evento aislado en el cual el valor de Rn se incrementa hasta llegar a un valor máximo de $6.1 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$. Para la prueba del día 84 se observa que los valores de Rn de las concentraciones de E10 y E20 tienen valores mayores a los obtenidos para la gasolina siendo estos de 5.5×10^6 y $3.8 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ respectivamente mientras que el valor obtenido para la gasolina fue de $2.3 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$

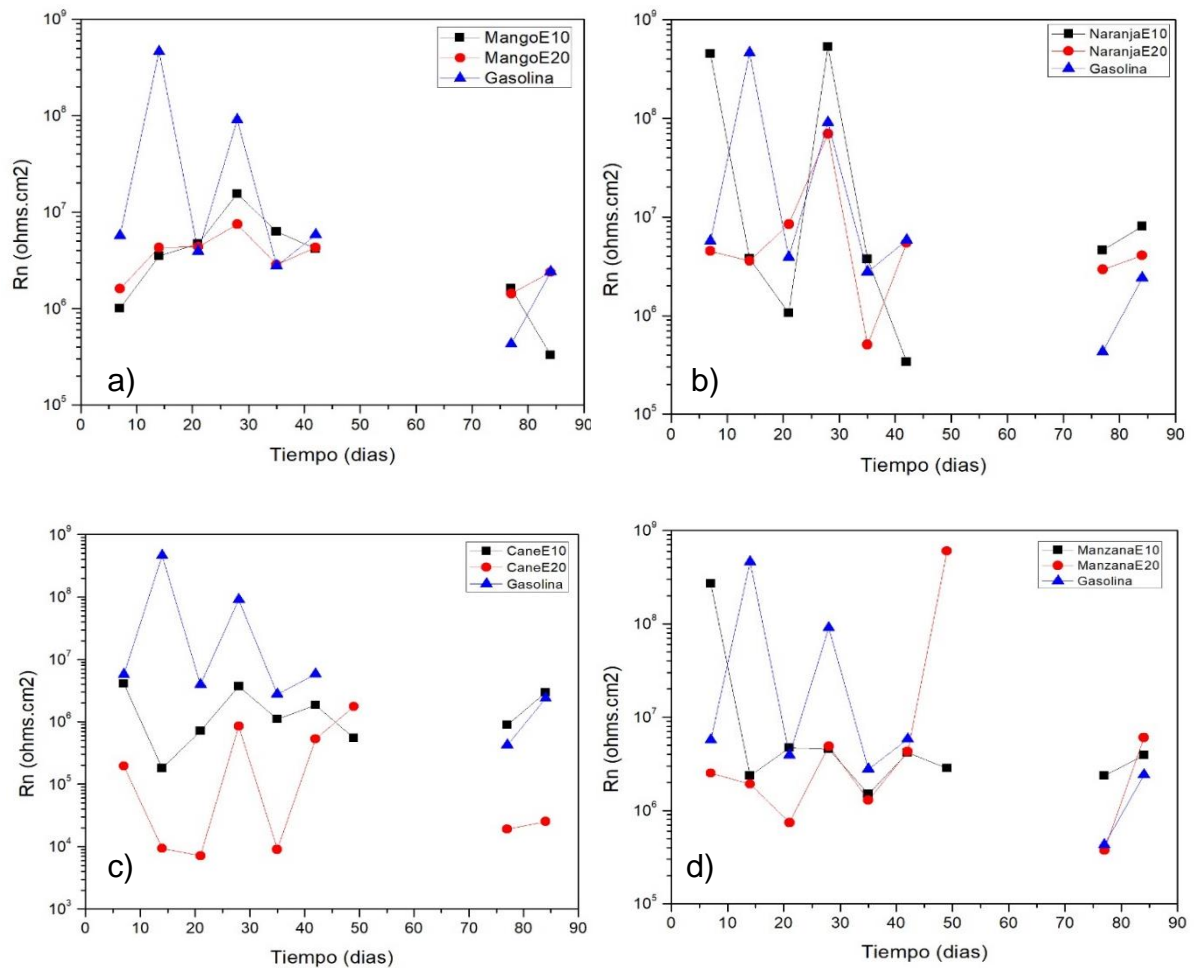


Figura 16 Ruido en resistencia para a) bioetanol de mango b) bioetanol de naranja c) bioetanol de caña y d) bioetanol de manzana en ambas concentraciones.

4.7 ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN.

La Figura 17 muestra los valores obtenidos de los índices de localización, las cuales fueron obtenidas a partir del cálculo donde se divide la desviación estándar de la corriente medida entre la raíz media cuadrática de la corriente medida (Arteaga, 2008). Los resultados muestran el tipo de corrosión que sufre el aluminio inmerso en mezclas de gasolina con bioetanol en concentraciones E10 y E20.

La Figura 17a muestra el índice de localización del tipo de corrosión que sufrió el aluminio 66063 en el bioetanol de caña en concentración de E10 y E20. En esta se observa que para la concentración de E10 el aluminio 6061 presentó dos tipos de corrosión que fueron corrosión mixta y corrosión localizada, aunque en la mayoría de los datos se presenta corrosión localizada. Para el mismo bioetanol en concentración de E20 se presentó de igual manera corrosión localizada en la mayoría de las pruebas y corrosión mixta, presentado un caso aislado de corrosión uniforme el cual se obtuvo en la prueba del día 7.

Los índices de localización para el bioetanol de naranja se muestran en la Figura 17b en donde se observa que para ambas concentraciones se presentan dos tipos de corrosión, que fue corrosión localizada y corrosión mixta, haciéndose presente en la mayoría de los datos la corrosión localizada.

Referente a los índices de localización para el bioetanol de mango en ambas concentraciones se muestra que los datos obtenidos dentro de los primeros 35 días de prueba oscilan en la barrera de corrosión localizada y corrosión mixta, para el final de la prueba correspondiente a los días 77 y 84 se hizo presente solamente la corrosión localizada como se muestra en la Figura 17c.

Para el bioetanol de manzana se observa en la Figura 17d los resultados de los índices de localización en donde se aprecia que para la concentración de E20 todos los valores se presentan dentro de la zona de corrosión localiza

situación que no ocurre para la concentración de E10 ya que presenta valores tanto de corrosión localizada como de corrosión mixta.

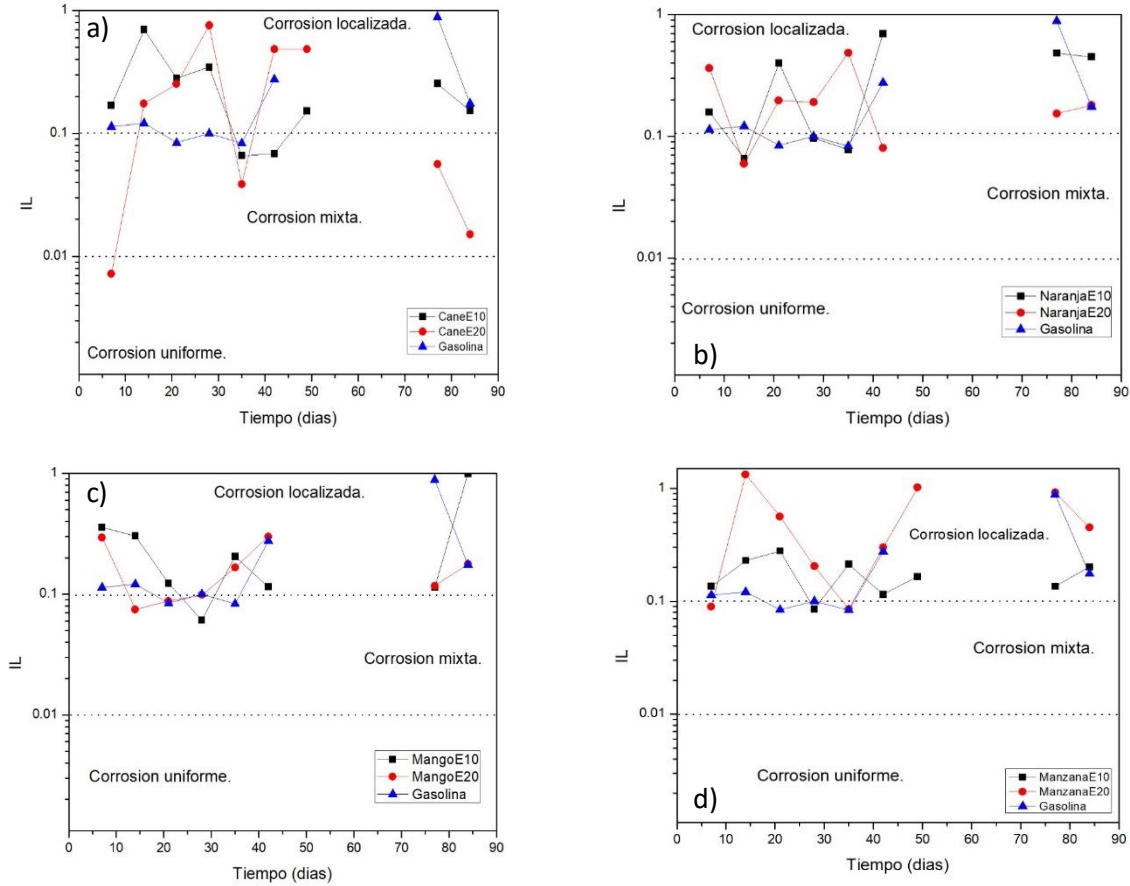


Figura 17 Índices de localización para el a) bioetanol de caña b) bioetanol de naranja c) bioetanol de mango y d) bioetanol de manzana.

4.8 RESISTENCIA A LA POLARIZACION LINEAL.

Se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal durante 90 días para conocer la velocidad corrosión del aluminio en inmerso en mezclas de gasolina con bioetanoles de mango, manzana, naranja y caña.

La Figura 18a muestra los valores de Rp para el aluminio 6061 inmerso en mezclas de gasolina con bioetanol de manzana en concentraciones de E0, E10 y E20. Se observa que no existe una tendencia de los valores de Rp para

las tres concentraciones, las cuales sus valores van oscilando de $4 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$ hasta una resistencia máxima aproximada de $5 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ durante los primeros 50 días. La concentración de bioetanol que presentó un mejor desempeño al finalizar los 90 días fue la concentración de E10 teniendo valores muy similares al de la gasolina.

La Figura 18b se observan los valores de R_p del aluminio en mezclas de gasolina con bioetanol de mango en concentraciones de E0, E10 y E20. A diferencia de los resultados de la R_p de las mezclas de gasolina con bioetanol de manzana, en este caso existe una similitud en el comportamiento de las concentraciones de E10 y E20 durante los 90 días, las cuales no existe diferencia significativa entre los valores de R_p si se aumenta la concentración de bioetanol de mango en la gasolina. Al final de la de los noventa días las dos concentraciones de E10 y E20 tuvieron valores de R_p similares al de la gasolina los cuales oscilan en un valor aproximado de $3 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$.

La Figura 18c se observan los valores de R_p del aluminio en mezclas de gasolina con bioetanol de caña en concentraciones de E0, E10 y E20. Con este bioetanol y en las concentraciones utilizadas se muestra que existe una velocidad de corrosión distinta en ambas concentraciones de E10 y E20, siendo la concentración de E20 la que tiene una velocidad de corrosión mayor inclusive comparándolo con los otros bioetanoles. Cuando se aumenta la concentración de bioetanol de caña a un E20 los valores de R_p disminuyen hasta dos órdenes de magnitud en relación con la concentración E10.

La Figura 18d se observan los valores de R_p del aluminio en mezclas de gasolina con bioetanol de naranja en concentraciones de E0, E10 y E20. Los valores de R_p son similares en las concentraciones de E10 y E20 entre los 21 y 42 días, dentro de estos días se presentó un comportamiento parecido entre ambas concentraciones. Para el final de los 90 días el comportamiento fue distinto siendo la concentración de E20 la que obtuvo el valor de R_p más

elevado de las dos concentraciones, estando por debajo del valor de R_p de la gasolina.

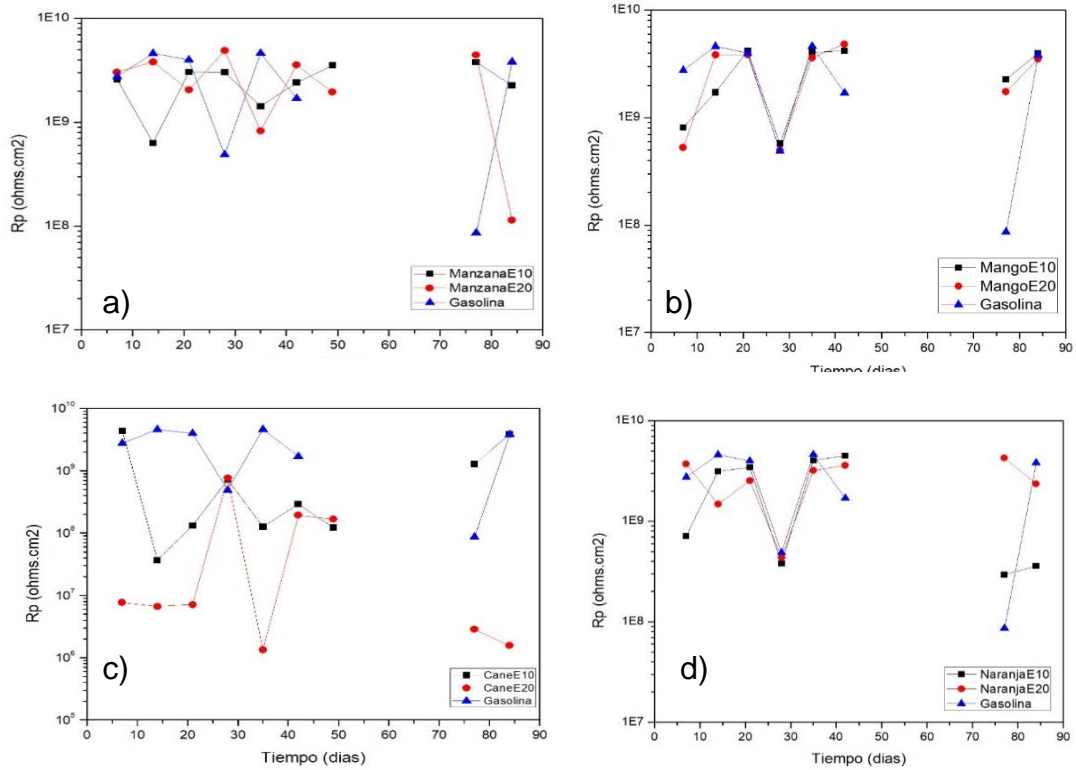


Figura 18 Resistencia a la polarización lineal para a) bioetanol de manzana b) bioetanol de mango c) bioetanol de caña y d) bioetanol de naranja en ambas concentraciones.

4.9 ANÁLISIS DE SUPERFICIE MEDIANTE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM.

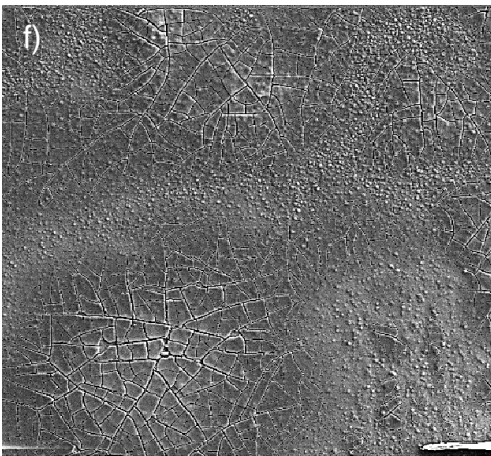
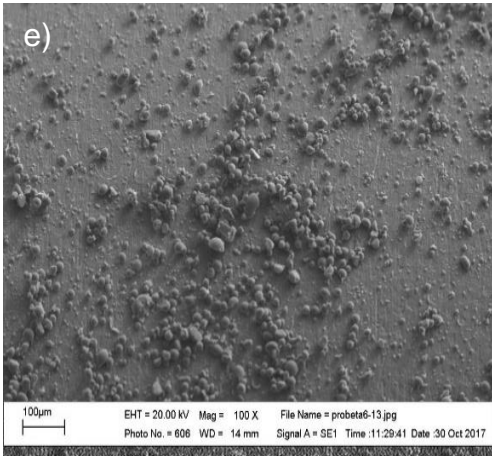
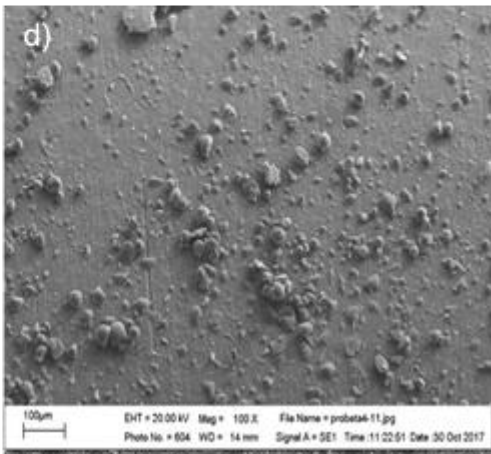
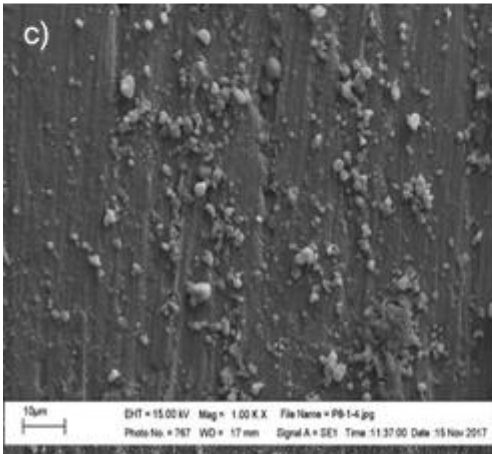
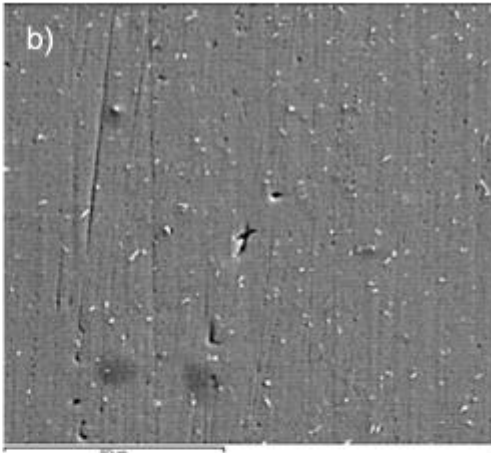
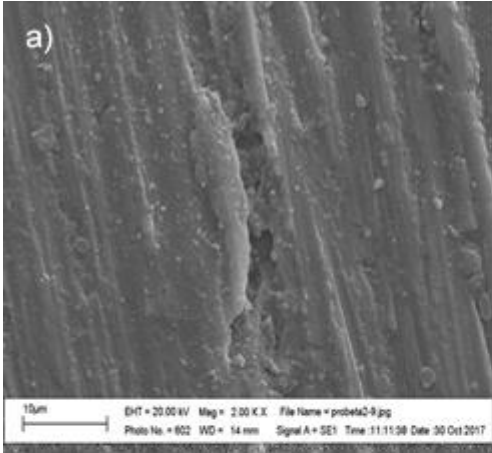
Las micrografías de las probetas de aluminio 6061 que fueron expuestas en mezclas de bioetanol/gasolina durante 84 días en concentraciones de E10 y E20 para los bioetanoles de mango, naranja, manzana y caña se observan en la Figura 19.

En la Figura 19a, 19b, 19c y 19g correspondientes a la gasolina, al bioetanol de naranja en ambas concentraciones y al bioetanol de manzana en concentración E20 se observa la presencia tanto de ataques mixtos de corrosión localizada como ataques de corrosión uniforme, en la que se observan tanto productos de corrosión en toda la superficie del metal como también la presencia de picadura en la superficie de la probeta que fueron expuestas a la gasolina, al bioetanol de naranja en ambas concentraciones y al bioetanol de manzana en concentración E20. Para la concentración de E20 del bioetanol de naranja se hacen presentes en mayor cantidad los productos de corrosión siendo así que cuando se aumenta la concentración existe un mayor ataque de corrosión uniforme. Para el caso del bioetanol de manzana en concentración en E20 se observa ataques localizados con mayor presencia sobre la superficie a diferencia de la concentración en E10 del mismo bioetanol.

Para la Figura 19d, 19e y 19f correspondientes al bioetanol de mango en ambas concentraciones y al bioetanol de manzana en concentración E10, se observan la formación de productos de corrosión de tipo uniforme la cual se hace presente en toda la cara de la probeta de aluminio. En el caso particular del bioetanol de mango se observan productos de corrosión en mayor cantidad cuando se aumenta la concentración de E10 a E20.

Para la Figura 19h y 19i se observan ataques de corrosión por picadura en ambas probetas de aluminio correspondientes al bioetanol de caña en ambas concentraciones, siendo este bioetanol en el que se presentó únicamente

corrosión por picadura en su totalidad a diferencia de los demás bioetanoles en las que hubo presencia de corrosión mixta o corrosión uniforme.



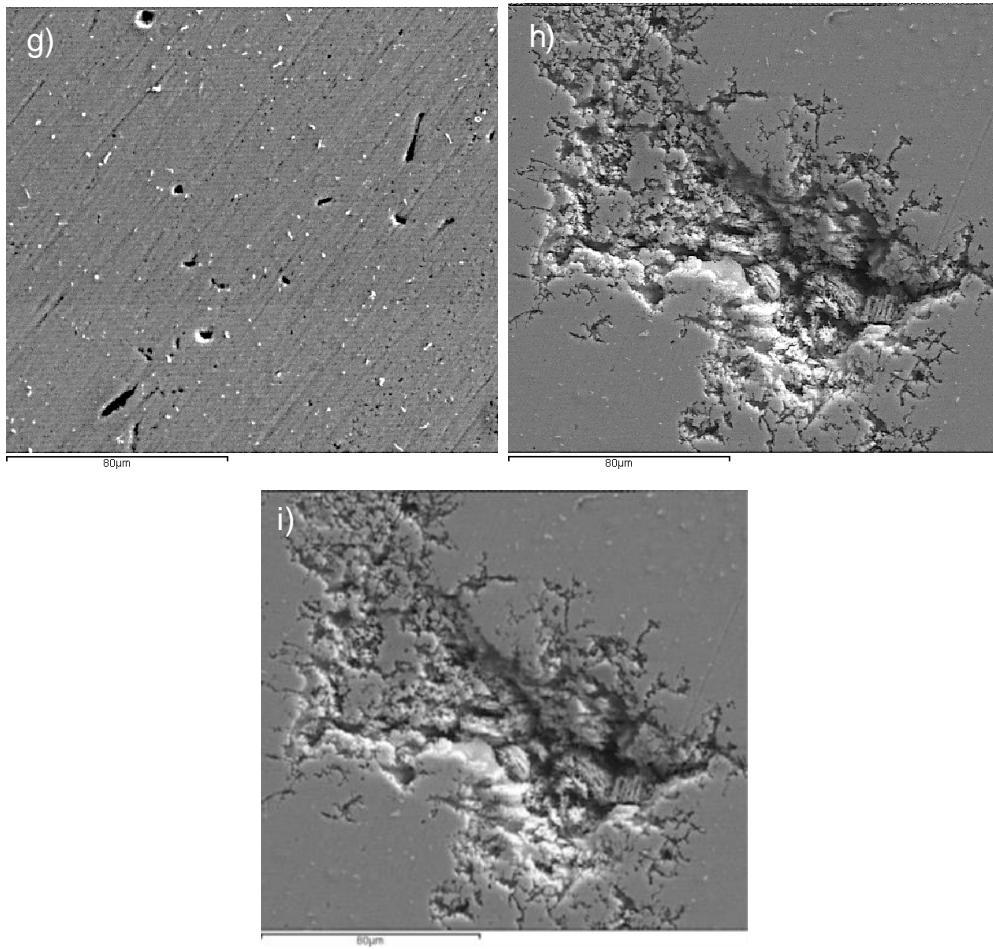


Figura 19 Micrografía del Aluminio 6061 inmerso en a) Gasolina b) bioetanol de naranja E10 c) bioetanol de naranja E20 d) bioetanol de mango E10 e) bioetanol de mango E20 f) bioetanol de manzana E10 g) bioetanol de manzana E20 h) bioetanol de caña E10 y i) bioetanol de caña E20.

CAPITULO 5. CONCLUSIÓN.

En base a los resultados obtenidos del estudio electroquímico de las mezclas de gasolina con bioetanol de manzana, mango, naranja y caña en concentraciones de E10 y E20 en aluminio 6061 se concluye lo siguiente:

El estudio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mostró que los cuatro bioetanoles presentan los mismos grupos funcionales correspondientes a un alcohol primario.

Los valores de potencial de circuito abierto mostraron que las probetas que tuvieron un comportamiento mas noble fueron las que estuvieron inmersas en el bioetanol de mango, mientras que las probetas del bioetanol de caña fueron las que presentaron un comportamiento mas activo.

Las mezclas de los bioetanoles de mango, naranja y manzana en concentraciones de E10 y E20 disminuyen ligeramente sus valores de impedancia con respecto a los valores obtenidos para la gasolina pura mientras que la mezcla de gasolina con bioetanol de caña se presentó una disminución en sus valores de hasta cuatro ordenes de magnitud con respecto a la gasolina pura, mostrando una susceptibilidad mas alta a la corrosión que los demás bioetanoles.

Las graficas correspondientes a los índices de localización mostraron que en los cuatro bioetanoles existe tanto corrosión mixta como corrosión localizada, siendo esta ultima la que se hizo presente en la mayoría de los datos obtenidos para el bioetanol de caña en concentraciones de E10 y E20.

Los resultados de la técnica de resistencia a la polarización lineal para la mezcla del bioetanol de mango en concentraciones de E10 y E20 mantienen un comportamiento similar al de la gasolina pura durante los 84 días de prueba.

Tanto para los cuatro bioetanoles utilizados en concentraciones E10 como para la gasolina pura se observaron en los resultados de ruido electroquímico eventos aislados con una amplitud por encima de la media indicando la presencia de corrosión localizada y para las concentraciones E20 se presentan transitorios muy discretos con amplitudes característicos de la corrosión uniforme o pasivación.

Los resultados de las micrografías de SEM mostraron la existencia de corrosión localizada para las probetas que fueron inmersas en mezclas de bioetanol de caña mientras que las demás probetas de los demás bioetanoles presentaron tanto corrosión mixta como corrosión uniforme.

De todas las pruebas realizadas el bioetanol que presentó un mejor comportamiento de manera general fue el bioetanol de mango y el que presentó el peor comportamiento de los cuatro bioetanoles utilizados fue el bioetanol de caña.

BIBLIOGRAFÍA

- ALACERMAS. (2018). ALACERMAS. Retrieved from [http://www.alacermas.com/img/galeria/files/aluminio/chapa_6061_aluminio\(1\).pdf](http://www.alacermas.com/img/galeria/files/aluminio/chapa_6061_aluminio(1).pdf)
- Arteaga, C. (2008). Corrosion study of HK-40m alloy exposed to molten sulfate/vanadate mixtures using the electrochemical noise technique. *Corrosion Science*, 650-663.
- Arzola, R. (2001). *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un acero al carbono: influencia de la concentración de Na₂SO₄*. México: Tesis de maestría en metalurgia, UNAM, Facultad de Química.
- Baena, L., Gómez, M., & Calderón, J. (2012). Aggressiveness of a 20% bioethanol–80% gasoline mixture on autoparts: I behavior of metallic materials and evaluation of their electrochemical properties. *Fuel*, 95, 320-328.
- BC, Y., & R, S. (2008). *Selected issues related to an expansion of the renewable fuel standard*. Congressional Research Service.
- Botana, J., Aballe, A., & Bárcena, M. M. (2002). *Ruido Electroquímico: metodos de analisis*. España: Universidad de Cadiz.
- C. Costa, R., & R. Sodr , J. (2010). Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. *Fuel*, 89, 287-293.
- Darowicki, K., Smulko, J., & Zielinski, A. (2002). Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity. *Elect. Comm*, 388.
- Eden, D. (1998). Electrochemical Noise-The first two octaves. *Corrosion*.
- Fag ndez, M. F. (n.d.). *Técnicas EL ctroqu micas*. Retrieved from <http://www.icmm.csic.es/esisna/pp.htm>
- Gallo, G. (2013). *Aluminios y metales unicornio*. Retrieved from <http://www.aluminiosymetalesunicornio.com.mx/6061.html>
- Galván Martinez , R. (2004). *Estudio de la influencia del flujo turbulento sobre la corrosión de un acero al carbono en medios acuosos que contienen H₂S disueltos (Amargos)*. México: Tesis de Doctorado, UNAM.
- Garcia Cam s, J. M., & Garcia Laborda, J.  . (2006). *Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol*. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía. Madrid.: Elec  Industria Gráfica.

- Garcia Ramirez , M., Lopez Sesenes , R., Rosales Cadena, I., & Gonzalez Rodriguez, J. (2017). Corrosion behaviour of Ti-Ni-Al alloys in a simulated human body solution. *jmr&t*, 8.
- Gonzalez Rodriguez , J., Rivera Grau, L., Casales , M., Regla, I., & Ortega Toledo, D. (2012). CO2 Corrosion inhibition by imidazoline derivatives based on coconut oil. *International Journal of Electrochemical Science*, 13044-13057.
- Graver, R., & Moreland, P. (1985). A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate. *NACE*.
- Gutiérrez, J. L. (2007). *Empleo de la Técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Valencia.
- Hernández, M. (2001). *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-Ln en función de la concentración de NaCl*. Mexico: Tesis de maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, Facultad de Química.
- Hladky , K., & Dawson, J. (1981). The measurement of localized corrosion using electrochemical noise. *Corrosion Science*, 317-322.
- <http://chemistry.huji.ac.il/>. (n.d.). Retrieved from Apuntes de la pagina WEB oficial del Instituto de Quimica de Jerusalén.
- Iliev, S. (2015). A Comparison of Ethanol and Methanol Blending with Gasoline Using a 1-D Engine Model. *Procedia Engineering.*, 100, 1013-1022.
- Jafari, H., Hasbullah Idris, M., Ourdjini, A., Rahimi , H., & Ghobadian, B. (2011). EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. *Fuel*, 90, 1182-1187.
- Jara, B. B. (2006). *Desarrollo de la técnica de permeación modulada para la caracterización de la permeación del hidrógeno en hierro y acero*. Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica., Mexico.
- Jones, B., Mead , G., Steevens, P., & Timanus , M. (2008). The effect of E20 on metals used in automotive fuel system components. *Minnesota Department of Agriculture.*, 2-22.

- Kumar Agarwal, A. (2007, Junio.). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science.*, 33, 233-310.
- Llongueras, J. G. (2002). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. (J. G. Llongueras, Ed.) Mexico: Programa Universitario de Materiales UNAM.
- Loto, C. (2012). Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research. *International Journal of Electrochemical Science*, 9248-9270.
- Lou, X., & M. Singh, P. (2011). Cathodic activities of oxygen and hydrogen on carbon steel in simulated fuel-grade ethanol. *Electrochim Acta*, 56, 12-20.
- Macdonald, J., & Johnson, W. (2005). Fundamentals of impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications. *John Wiley & Sons*, 1-26.
- Malo Tamayo, J., & Uruchurtu Chavarin, J. (n.d.). La tecnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. *Instituto de Investigaciones Eléctricas*.
- Marquez, J. S. (2002). Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombado/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche. *Tesis*. Puebla, Mexico: UDLAP.
- Mingxin, G., Song, W., & Buhain, J. (2015). Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42(712-725).
- Miramontes de Leon, G., Farden, D., & Tallman, D. (2000). Transient Analysis and simulation of pitting corrosion for the estimation of noise resistance. *Corrosion Science*.
- Motchenbacher, C., & Fitchen, F. (1973). *Low-Noise Electronic Design*. New York: J. Wiley & Sons.
- Nostrand, D. V. (n.d.). *International Dictionary of Physics and Electronics*.
- O de J, Q. (2009). *Aplicaciones analíticas de la espectroscopia de impedancia electroquímica: caracterización de membranas y electrodos modificados*. México: Tesis de licenciatura de la UNAM.

- Orbital Engine Company. (2002). *A literature review based assessment on the Impacts of a 10% and 20% ethanol gasoline fuel blend on non-automotive engines*. Dept. of the Environment and Heritage.
- Orozco , R. (2001). *Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos*. Mexico: Tesis de maestría en ciencia de materiales, UNAM, Facultad de Química.
- Piratoba Morales, U., Mariño Camargo, A., & Olaya Flores , J. J. (2009). Electrochemical impedance-interpretation of typical diagrams with equivalent circuits. *Corrosion Science*, 7.
- Raichev, R., Veleva, L., & Valdez, B. (2008). *Corrosión de metales y degradación de materiales. Principios y prácticas de laboratorio*. Merida: Selección anual para el libro universitario.
- Rosellio-Calle, Frank, & Walter, A. (2006). Global market for bioethanol: historical trends and future prospects. *Energy for Sustainable Development*, x(1), 20-32.
- Saavedra, J. (1998). *Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios*. México: UNAM F.E.S.C.
- Sánchez Ortiz, W., Puebla, H., Palomar Pardavé, M., Herrera Hernández, H., Romero Romo, M., & Uruchurtu Chavarín, J. (2010). Análisis de las series de tiempo obtenidas por la técnica de ruido electroquímico en un sistema de corrosión en aceros sensitizados. *Sociedad Mexicana de Electroquímica.*, 319-329.
- Sarmiento Klapper, H., Goellner, J., & Heyn, A. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Ingeniería y Desarrollo*, 56-72.
- superintendencia., I. y. (2012). *Bioetanol biotecnología aplicada*. Colombia: Boletín Tecnológico.
- Tan, Y. J. (1999). Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance. *Journal of Corrosion Science and Engineering* , 11.
- Tejada, S., & Salas, J. (1995). Glosario de términos de corrosión. Mexico: Facultad de Química UNAM.
- Torres, J., Molina, D., Pinto, C., & Rueda, F. (2002, Diciembre). Estudio de la Mezcla de Gasolina con 10% de Etanol Anhidro. Evaluación de

Propiedades Fisicoquímicas. *Ciencia, Tecnología y Futuro.*, 2(3), 71-82.

Ungaro, M., Carranza, R., & Rodriguez, M. (2012). Crevice corrosion study on alloy 22 by electrochemical noise technique. *Procedia Materials Science*, 222-229.

von Blottnitz, H., & Ann Curran, M. (2007). A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective. *Journal of Cleaner Production*, 15, 607-619.

Winston Revie, R., & H. Uhlig, H. (2008). *Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering.* (Fourth Edition ed.). Canada: Wiley-Interscience.

Winston, R. (2000). Uhlig's Corrosion Handbook. *Ed. Electrochemical Society Series.*

Y.H, Y., I.J, P., J.G, K., D.H, K., & W.S, J. (2010). Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels. *Fuel: the Science and technology of fuel and Energy.*, 90, 1208-1214.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 05 de febrero de 2019.

DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Estudio Electroquímico de Mezclas de Gasolina con Diferentes Bioetanoles en Aluminio" que presenta el alumno **Alfredo Brito Franco**, para obtener el título de **Maestría en Sustentabilidad Energética**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

DSJ*MLGE/nmc.