

Resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel

Resistance to corrosion of Al-Cu alloy in biodiesel

Alejandra Silvina Román^{1,2}, Mayla Selene Barrientos²,
Miguel Ángel Noceras², Claudia Marcela Méndez²
Alicia Esther Ares^{1,2}

¹ Instituto de Materiales de Misiones –IMAM (CONICET-UNaM), Félix de Azara n. 1552, Posadas 3300, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: alejandrroman@fceqyn.unam.edu.ar

² Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, UNaM, Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina.

e-mail: maylaselene@gmail.com, miguelnoceras@gmail.com, cmendez@fceqyn.unam.edu.ar,

aares@fceqyn.unam.edu.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la susceptibilidad frente a la corrosión en biodiesel de aleaciones Al-Cu solidificadas direccionalmente: Al-4,5%Cu y Al-15%Cu (porcentajes en peso), en función al tipo de estructura (columnar, equiaxial o con transición de estructura columnar a equiaxial-TCE) y a la composición química. Se prepararon electrodos de trabajo con los diferentes tipos de estructura y se realizaron estudios electroquímicos de los mismos. Se utilizó biodiesel industrial fabricado a partir de aceite de soja. Debido a su alta resistividad, para la realización de los ensayos electroquímicos, se realizó una extracción acuosa del biodiesel, con el objetivo de obtener la fracción iónica acuosa, que genera el proceso de corrosión. Se llevaron a cabo curvas de polarización potenciodinámica y medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Estos estudios se complementaron con observaciones de las probetas mediante microscopia óptica (MO). El análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas permite concluir que el efecto de las diferentes estructuras de granos se evidencia sobre el potencial de picado, solamente en la aleación Al-4,5%Cu. Los espectros de impedancia de todas las probetas muestran una doble contribución capacitiva. Los mismos se ajustaron mediante un circuito R(RQ)(RQ). Se encontró que la resistencia a la transferencia de carga aumenta desde la zona columnar hacia la zona equiaxial para las dos aleaciones.

Palabras clave: aleaciones Al-Cu, estructuras de grano, biodiesel, corrosión.

ABSTRACT

The aim of the present work was to evaluate the susceptibility to corrosion in biodiesel of Al-Cu alloys directionally solidified: Al-4.5wt.%Cu and Al-15wt.% Cu, in function of the type of structure (columnar, equiaxed or columnar-to-equiaxed transition - CET) and chemical composition. Working electrodes were prepared with different types of alloy structures and electrochemical studies data were performed. Industrial biodiesel produced from soybean oil is used. Because of its high resistivity, for performing electrochemical tests, an aqueous extraction of biodiesel was performed, in order to obtain the aqueous ionic fraction, which generates the corrosion process. Potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out. These studies were supplemented by observations of the specimens by optical microscopy (OM). The analysis of potentiodynamic polarization curves allows to conclude that the effect of different grain structures is an evidence of the pitting potential, only in the Al-4.5wt.%Cu alloy. Impedance spectra of all samples show a double capacitive contribution. They were simulated using a R(RQ)(RQ) circuit. It was found that the resistance to charge transfer increased from the columnar zone to the equiaxed zone for the two alloys.

Keywords: Al-Cu alloys, grain structures, biodiesel, corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un biocombustible obtenido a partir de aceites vegetales a través del proceso de transesterificación, y actualmente es considerado uno de los principales candidatos entre las alternativas combustibles para el reemplazo del diesel de petróleo. Sin embargo, la compatibilidad de los materiales empleados usualmente en las industrias, con el biodiesel es un tema que aún debe estudiarse. Los trabajos realizados hasta el momento, reportan que el diesel de origen vegetal es más corrosivo que el diesel mineral [1–3]. Sin embargo, aún no se ha determinado si esta agresividad está dentro de los límites tolerables para los componentes automotrices [2]. Además, en la literatura se señala que la interacción entre los metales y los biocombustibles dependerá del origen de estos últimos [4–6].

HASEEB *et al.* [2] presentan los materiales típicos con los que se encuentran en contacto los combustibles en los sistemas de flujo, como ser un motor diesel. Mencionan entre otros materiales, los aceros y aceros inoxidable, el cobre, el aluminio y las fundiciones grises. Al evaluar comparativamente el comportamiento frente a la corrosión de cobre puro comercial y de bronce con plomo [7] encontraron que el cobre fue más susceptible a sufrir corrosión en biodiesel de palma. GANDUGLIA *et al.* [8] mencionan que ciertos metales como el cobre, plomo, estaño, zinc, y sus aleaciones aceleran el proceso de degradación oxidativa del biodiesel, por lo que el mismo no puede almacenarse en sistemas que contengan estos metales por largos períodos.

FAZAL *et al.* [9] realizaron estudios gravimétricos para comparar la resistencia a la corrosión de aluminio, cobre y acero inoxidable 316 en diesel de petróleo y biodiesel, encontrando que el cobre y el aluminio fueron susceptibles a sufrir ataque corrosivo en el biocombustible. Sin embargo, el acero inoxidable 316 no lo fue. Al estudiar el mecanismo de corrosión del cobre en biodiesel de palma encontraron que después de un tiempo de inmersión, la formación de compuestos oxigenados en la superficie del cobre redujo las tasas de corrosión [16]. Por otro lado, HU *et al.* [10] concluyeron que los efectos corrosivos del biodiesel de colza sobre cobre y acero al carbono fueron más severos que sobre acero inoxidable Q235 y aluminio.

PÉREZ-QUIROZ *et al.* [4] efectuaron pruebas de inmersión y pérdida de peso, para evaluar el comportamiento frente a la corrosión del aluminio y del acero inoxidable 439 en contacto con biodiesel. Los resultados indicaron que los materiales presentan tendencia a corroerse, pero no aportan información del mecanismo de corrosión.

CURSARU *et al.* [11] evaluaron el comportamiento frente a la corrosión del aluminio, y el acero al carbono templado expuestos a biodiesel de girasol. Concluyeron que el biodiesel fue más corrosivo que el diesel de petróleo, siendo el cobre el material más susceptible a la corrosión.

CHEW *et al.* [12] estudiaron comparativamente la corrosión del magnesio y el aluminio en biodiesel de palma, encontrando que el primero presentó una velocidad de corrosión mucho mayor, evidenciando cambios morfológicos y la presencia de picado en su superficie.

DÍAZ BALLOTE *et al.* [13] evaluaron el comportamiento frente a la corrosión de aluminio expuesto a biodiesel con diferentes niveles de contaminantes e impurezas, mediante técnicas electroquímicas convencionales. Encontraron que el comportamiento del material en biodiesel con álcalis fue similar al comportamiento en soluciones acuosas alcalinas.

En trabajos anteriores se ha estudiado la resistencia a la corrosión de diferentes aceros en biodiesel de soja, encontrándose muy buena resistencia por parte de estos materiales en el biocombustible en ensayos efectuados a temperatura ambiente [14–17].

En el presente trabajo se pretende evaluar la susceptibilidad frente a la corrosión de aleaciones Al-Cu solidificadas direccionalmente: Al-4,5%Cu y Al-15%Cu, en biodiesel de soja. Evaluándolas en función a su composición y al tipo de estructura de grano que presenten, esto es granos columnares, granos equiaxiales, o con transición de zona columnar a equiaxial, TCE).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con probetas de aleaciones base aluminio con las siguientes composiciones: Al-4,5% Cu y Al-15% Cu. En la Tabla 1 se presenta la composición de los metales usados para obtener las aleaciones. Las mismas se obtuvieron por solidificación direccional ascendente. Las probetas evidenciaron la transición de estructura de granos de columnar a equiaxial, lo que permitió obtener electrodos de trabajo con las tres estructuras de granos presentes: columnar, C, equiaxial, E, y con transición de estructura columnar a equiaxial, TCE. Los electrodos se prepararon desbastándolos con papel de CSi hasta #1200, se limpiaron con agua desmineralizada y luego de secarse mediante flujo natural de aire, se sumergieron en el extracto utilizando una celda de ensayos electroquímicos convencional.

Se utilizó biodiesel de soja de origen industrial con un pH=5, para la realización de las experiencias.

El mismo fue sometido a un proceso de extracción acuosa para obtener la fracción iónica acuosa, que genera el proceso de corrosión [15]. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en el extracto acuoso del biodiesel, con un período de estabilización al potencial de circuito abierto, E_{OC} , de 3600 s [18]. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. Todos los potenciales que figuran en el presente trabajo se encuentran referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Se realizaron las curvas de polarización potenciodinámica cíclicas, iniciando el barrido a 300 mV por debajo del E_{OC} para luego aumentar el potencial en el sentido anódico a una velocidad de 0,16 mV/s. Cuando la corriente alcanzó el valor de 5 mA/cm², se invirtió el sentido de la polarización, finalizando la medida al alcanzar nuevamente el potencial de circuito abierto. Luego de los ensayos, se observó la superficie de las probetas utilizando un microscopio óptico metalográfico Nikon® para evaluar los efectos de la corrosión. Se calcularon las velocidades de corrosión, relacionando la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p , a partir de la ecuación de Stern-Geary [19]. R_p se obtuvo por el método de polarización lineal [17].

Se llevaron a cabo medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV_{rms} alrededor del potencial de circuito abierto. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales utilizando el programa diseñado por Bouckamp [20]. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Los valores indicados en las tablas corresponden al valor promedio para cada experiencia. Las gráficas que se muestran son las más representativas del comportamiento señalado.

Tabla 1: Composiciones de los metales usados para obtener las aleaciones. Valores obtenidos por ensayo de difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

METAL	Fe	Si	Cu	Ti	Mn	Al
Aluminio 99,90%	0,07	0,05	0,01	0,01	0,01	Balance
Al-33,2% Cu (aleación madre)	-	-	33,20	-	-	Balance

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclicas obtenidas para las aleaciones en el extracto de biodiesel de soja. En la Figura 1 a) se observan las curvas para las diferentes zonas de granos de la aleación Al-4,5%Cu. Luego de alcanzar el potencial de corrosión, E_c , la corriente aumenta gradualmente hasta el potencial de picado, E_p .

El efecto de las diferentes estructuras de granos se evidencia sobre el E_p , el cual aumenta desde la zona de granos equiaxiales hacia la zona de granos columnares. En cambio, en las curvas de la aleación Al-15%Cu (Figura 1 b)), después de alcanzarse el E_c , el aumento de la corriente es prácticamente continuo indicando la disolución del material, sin poder identificarse un E_p .

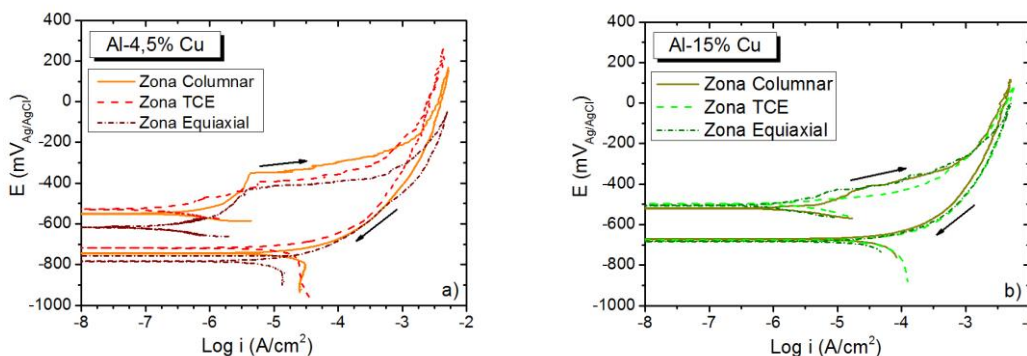


Figura 1: Curvas potenciodinámicas de las aleaciones estudiadas. a) Al-4,5% Cu, b) Al-15% Cu.

En la Figura 2, se presentan los potenciales de corrosión, E_c . Se observa que no existe una diferencia significativa de los E_c respecto a las zonas de granos evaluadas. Este mismo comportamiento se encontró en investigaciones similares realizadas por el grupo de trabajo con las mismas muestras, en medios más agresivos (conteniendo Cl) [21]. De acuerdo a RALSTON *et al.* [22], el E_c de las aleaciones de aluminio está determinado por la composición general del material, y no depende de la microestructura. Los resultados presentados por OSORIO *et al.*, al estudiar aleaciones Al-Cu con composiciones similares a las estudiadas en el presente trabajo, no mostraron variaciones significativas en las E_c en función al contenido de Cu en las aleaciones [23].

Para la aleación Al-4,5% Cu se observa que el E_c más noble corresponde a la zona TCE, mientras que para la aleación Al-15% Cu los valores de zona E_c son muy similares entre sí, aumentando desde la base de la probeta, esto es, de la zona de granos columnares hacia la zona de granos equiaxiales.

En la Figura 3 se muestran las micrografías de las superficies de los materiales luego de las curvas de polarización. En las micrografías de la aleación Al-4,5% Cu se observa corrosión localizada en la zona interdendrítica y se evidencia picado en la matriz dendrítica. En las micrografías de Al-15% Cu, en cambio, la corrosión pareciera localizarse mayormente en la zona interdendrítica, siendo menos frecuente la presencia de picado en la región dendrítica.

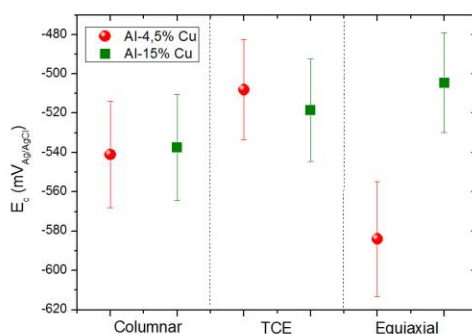


Figura 2: Potenciales de corrosión de las aleaciones estudiadas.

Las medidas de velocidades de corrosión instantánea deben ser consideradas como resultados de un proceso de corrosión uniforme. En el aluminio, la corrosión se produce por picado, en medios neutros, o cercanos a la neutralidad. Por ello, las corrientes de corrosión pueden considerarse como una indicación de la velocidad global de corrosión, pero no aportan información respecto a la morfología de la corrosión, principalmente en cuanto a la localización y densidad del picado [24].

Las velocidades de corrosión, V_{corr} , calculadas a partir de las densidades de corriente se presentan en la Tabla 3. Estos valores se emplean para respaldar la eficiencia de esta metodología [25] comparándolos con las velocidades de corrosión obtenidos por métodos gravimétricos que pueden hallarse en la bibliografía. Se presentan también los valores de pendientes de Tafel anódicas, b_A , y catódicas, b_C , obtenidos.

Los valores obtenidos para la aleación Al-4,5% Cu, son del orden de los presentados por KAUL *et al.* [6] para un pistón de una aleación de aluminio evaluado en biodiesel de Jatropa (0,0117 mm/año) y en biodiesel de Salvadoria (0,0124 mm/año) durante 300 días a temperatura ambiente. Para el mismo pistón en las mismas condiciones, estos autores presentaron un valor más bajo, 0,0058 mm/año para biodiesel de Karanja y biodiesel de Mahua.

HU *et al.* [10] determinaron las velocidades de corrosión por inmersión en biodiesel de colza durante 60 días, a 43° C indicando velocidades de 0,0037 mm/año para el aluminio y 0,0232 mm/año para el cobre. FAZAL *et al.* [9] reportaron velocidades de 0,20 mm/año y 0,56 mm/año para aluminio y cobre, respectivamente, ensayados 120 horas a 80° C en solución con agitación en biodiesel de palma. Ambos trabajos concluyeron que los efectos corrosivos del biodiesel utilizado son más severos sobre el cobre que sobre el aluminio. CURSARU *et al.* [11] también concluyeron que el cobre es más susceptible a sufrir corrosión en biodiesel de soja que el aluminio y otros metales. En función a los autores mencionados, podríamos inferir que los valores de velocidad de corrosión más bajos, hallados para la aleación Al-4,5% Cu, se debe a su menor contenido de cobre al compararlo con Al-15% Cu.

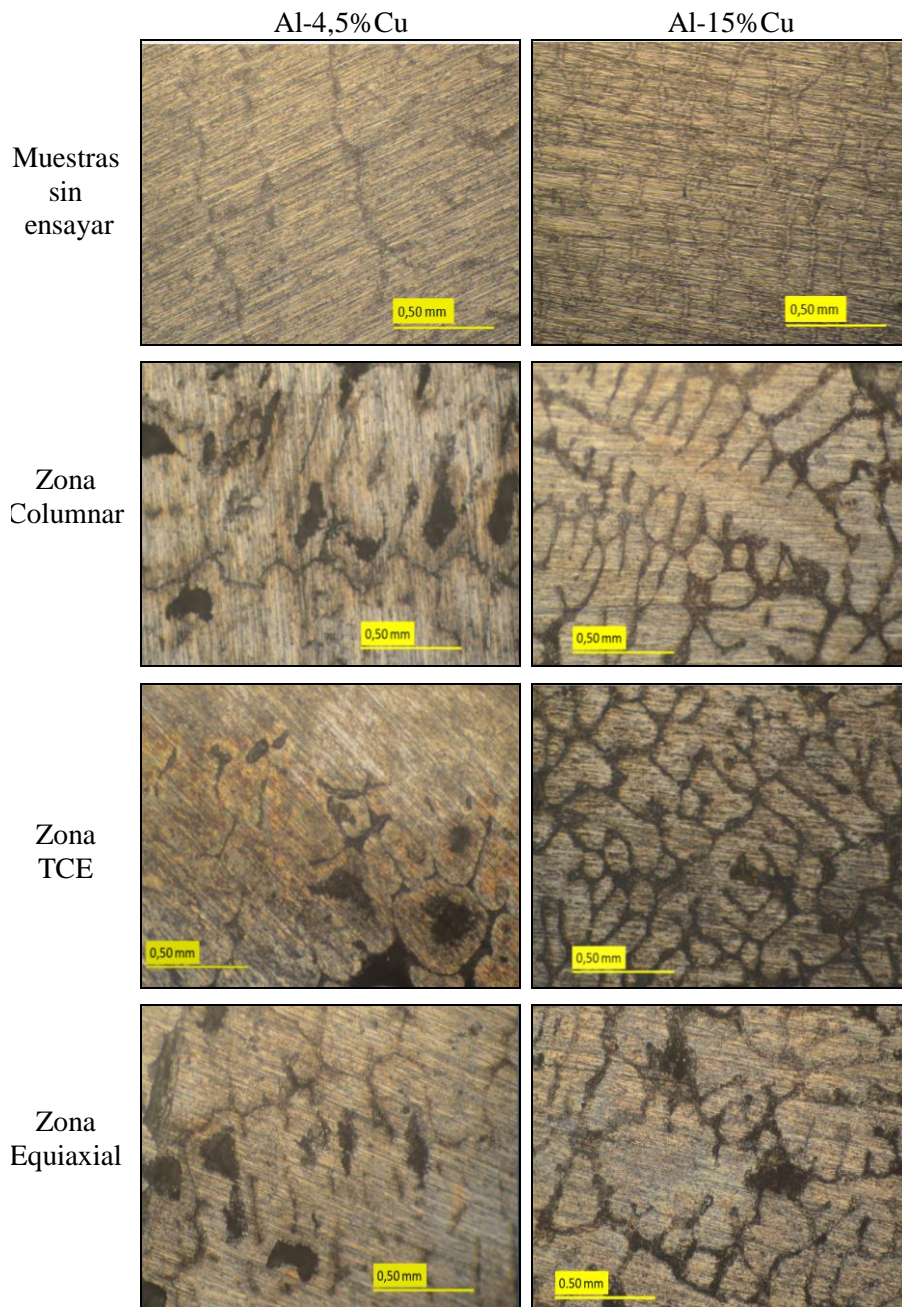


Figura 3: Micrografías de las aleaciones luego del ensayo de polarización. Las muestras sin ensayar corresponden a la zona equiaxial.

Tabla 3: Velocidades de corrosión calculadas para las aleaciones en biodiesel de soja.

ALEACIÓN	ZONA DE GRANOS	B _A (mV)	B _C (mV)	V _{CORR} (mm/año)
Al-4,5%Cu	Columnar	122	110	0,135
	TCE	130	100	0,065
	Equiaxial	125	97	0,064
	Columnar	110	120	0,705
	TCE	150	62	0,508

Al-15%Cu	Equiaxial	120	95	0,494
----------	-----------	-----	----	-------

Las velocidades de corrosión obtenidas por métodos gravimétricos pueden ser menores a las obtenidas por métodos electroquímicos debido a que estos últimos aportan un valor de velocidad instantánea, en comparación con la velocidad promediada en el tiempo que se obtiene de los ensayos de pérdida de peso. Los métodos electroquímicos implican una perturbación del sistema con una señal externa, lo que también podría ocasionar un valor mayor de velocidad de corrosión [25]. Además, FAZAL *et al.*[26], al estudiar el mecanismo de corrosión del cobre en biodiesel de palma señalaron que, si bien la corrosión aumenta con el tiempo de inmersión, después de una cierta cantidad de horas, la formación de compuestos oxigenados en la superficie del cobre redujo las tasas de corrosión. HASEEB *et al.*[7] estudiaron las características corrosivas del biodiesel de palma sobre cobre y bronce. Encontraron una velocidad de corrosión para el cobre de 0,042 mm/año y señalaron que este valor corresponde a una buena resistencia a la corrosión.

Al evaluar los valores de la Tabla 3 en función a las estructuras de granos para una misma aleación, se observa que la zona de granos columnares presenta los mayores valores de velocidad de corrosión. Esto podría explicarse en función a la distribución de las fases que constituyen la microestructura de las aleaciones Al-Cu y a la forma en que se distribuyen en función del tipo de grano estudiado [27,28]. Varios autores han señalado [23,29,30], que el intermetálico Al₂Cu presenta un comportamiento catódico respecto a la matriz dendrítica que lo rodea, lo que genera una cupla galvánica. OSORIO *et al.* [23] han propuesto que la matriz, rica en aluminio, actúa como una protección contra la corrosión de la región interdendrítica, donde se dispone el intermetálico. Considerar que el sistema se comporta como un par galvánico, explicaría que la región de granos columnares constituida por grandes zonas anódicas rodeada de pequeñas áreas catódicas, presenta mayores velocidades de corrosión. En la zona de granos equiaxiales, las áreas anódicas se encuentran más homogéneamente distribuidas respecto a las áreas catódicas (mayor número de áreas catódicas de menor tamaño) resultando más eficiente esta distribución frente a la corrosión.

En trabajos anteriores se ha reportado que el aumento del contenido de cobre en las aleaciones Al-Cu, se evidencia en el crecimiento de la región interdendrítica (que contiene al intermetálico Al₂Cu) a expensas de la fase rica en aluminio. De acuerdo a la hipótesis anterior, esto implicaría una disminución de las zonas anódicas que actúan como protección frente a la corrosión, y refuerzan la conjetura de que las velocidades de corrosión más bajas, halladas para la aleación Al-4,5% Cu se deberían a su menor contenido de cobre.

En la Figura 4 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para las dos aleaciones. Los espectros muestran claramente la presencia de dos constantes de tiempo, mejor definidas para la aleación Al-4,5%Cu (Figura 4 a) [31]. Estos resultados se simularon con el circuito de Voigt que se muestra en la Figura 5. En la Tabla 4 se presentan los valores resultantes del ajuste. R_Ω, es la resistencia asociada al electrolito, R_p y R_b corresponden a las resistencias de la capa porosa exterior y la capa barrera interior, respectivamente. CPE_p y CPE_b son elementos de fase constante atribuidos a la capa barrera y a la capa porosa [32–34]. VARGEL [24] menciona que el comportamiento electroquímico del aluminio está determinado por la presencia de estas dos capas. La capa barrera, más compacta está en contacto directo con el metal, y se forma de manera instantánea cuando el material entra en contacto con un medio oxidante. La capa porosa crece sobre la primera, por reacción con el ambiente exterior [32]. Los valores del ajuste para la zona equiaxial de Al-15% Cu sugieren que la segunda contribución capacitiva podría asimilarse a una Warburg.

Comparando los valores de R_b y R_p para las zonas de granos columnares y equiaxiales, se observa que los valores son mayores para las zonas de granos equiaxiales indicando una mayor resistencia a la corrosión. Esto es coincidente con los resultados de velocidades de corrosión obtenidos. Para la misma zona de granos, se observa que la aleación con menor contenido de cobre presenta los mayores valores de resistencia.

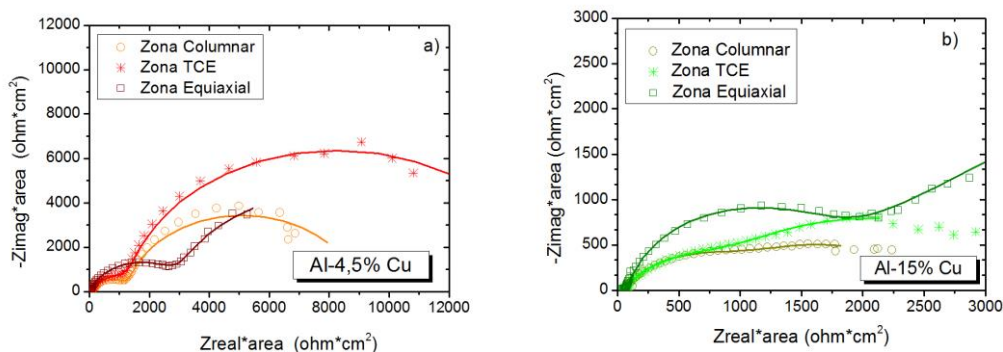


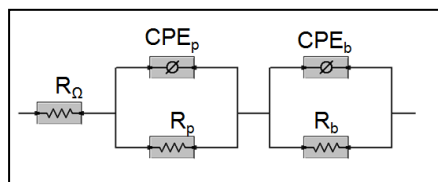
Figura 4: Diagrama de Nyquist para todas las aleaciones estudiadas. a) Al-4,5% Cu, b) Al-15% Cu.

Figura 5: Circuito equivalente para el ajuste de los datos experimentales.

Tabla 4: Parámetros del ajuste de impedancia.

ALEACIÓN	ZONA DE GRANOS	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_p (Ω/cm^2)	n_p	R_b ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_b (Ω/cm^2)	n_b
Al-4,5%Cu	Columnar	104,16	1,20E+03	4,83E-05	0,83	7,61E+03	7,33E-04	0,94
	TCE	49,69	1,46E+03	1,32E-04	0,84	2,19E+04	6,58E-04	0,94
	Equiaxial	32,50	2,95E+03	4,44E-05	0,85	1,01E+04	8,10E-04	0,90
Al-15%Cu	Columnar	54,00	5,06E+02	8,27E-05	0,90	4,82E+03	7,07E-04	0,48
	TCE	50,74	1,08E+03	1,62E-04	0,77	2,53E+03	1,39E-03	0,77
	Equiaxial	49,93	1,48E+03	4,00E-05	0,87	8,34E+03	7,19E-04	0,56

4. CONCLUSIONES

Los valores de las velocidades de corrosión instantáneas obtenidos indicaron una buena resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en biodiesel de soja. Estas velocidades fueron menores para la aleación con menor contenido de cobre.

Existe una buena concordancia entre los valores de velocidades de corrosión calculados por métodos electroquímicos en el extracto de biodiesel de soja, respecto a las velocidades de corrosión obtenidas por métodos gravimétricos reportadas en la literatura.

Las velocidades de corrosión y los resultados de EIE permiten concluir que la zona de granos equiaxiales de las aleaciones Al-Cu, presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión que la zona de granos columnares, en biodiesel de soja.

El efecto de las diferentes estructuras de granos se evidencia sobre el potencial de picado, en el caso de la aleación Al-4,5%Cu.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2012-2952), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina, y a la empresa Bionogoyá que donó el biodiesel utilizado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SORATE, K. A., BHALE, P.V. "Biodiesel properties and automotive system compatibility issues", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, pp. 777-798, 2014.
- [2] HASEEB, A. S., FAZAL, M.A., JAHIRUL, M.I., *et al.* "Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review", *Fuel*, v. 90, pp. 922-931, 2011.
- [3] NOROUZI, S., ESLAMI, F., WYSZYNSKI, M.L., *et al.* "Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper", *Fuel Processing Technology*, v. 104, pp. 204-210, 2012.

- [4] PÉREZ-QUIROZ, J. *et al.* “Corrosión y degradación de materiales por bio-combustibles”, *OmniaScience*, pp. 69-85, 2013.
- [5] MARU, M., LUCCHESI, M.M., LEGNANI, C., *et al.* “Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts”, *Fuel Processing Technology*, v. 90, pp. 1175-1182, 2009.
- [6] KAUL, S., SAXENA, R.C., KUMAR, A., *et al.*, “Corrosion behaviour of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts”, *Fuel Processing Technology*, v. 88, pp. 303-307, 2007.
- [7] HASEEB, A. S., MASJUKI, H.H., ANN, L.J., *et al.* “Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel”, *Fuel Processing Technology*, v. 91, pp. 329-334, 2010.
- [8] GANDUGLIA, F. G. *Manual de Biocombustibles ARPEL IICA*. 2009.
- [9] FAZAL, M., HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H.H. “Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials”, *Fuel Processing Technology*, v. 91, pp. 1308-1315, 2010.
- [10] HU, E., XU, H., HU, X., *et al.* “Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol”, *Renewable Energy*, v. 37, pp. 371-378, 2012.
- [11] CURSARU, D., BRANOIU, G., RAMADAN, I., *et al.* “Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel”, *Industrial Crops and Products*, v. 54, pp. 146-158, 2014.
- [12] CHEW, K., HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H.H., *et al.* “Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation”, *Energy*, v. 57, pp. 478-483, 2013.
- [13] DÍAS-BALLOTE, L., LÓPEZ-SANSORES, J.F., MALDONADO-LÓPEZ, L., *et al.* “Corrosion behavior of aluminium exposed to a biodiesel”, *Electrochemistry Communications*, v. 11, pp. 41-44, 2009.
- [14] ROMÁN, A., MENDEZ, C.M., ARES, A.E., *et al.*, “Corrosión de un acero inoxidable austenítico en biodiesel”, *Anales AFA*, v. 26, pp. 128-134, 2015.
- [15] ROMÁN, A., MÉNDEZ, C.M., ARES, A.E., *et al.* “Corrosion Resistance of Stainless Steels in Biodiesel”, In *Shape Casting: 6th International Symposium TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, pp. 109–116, 2016.
- [16] ROMÁN A. *et al.* “Estudio de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables en biodiesel”, In: 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2015.
- [17] ROMÁN A., BARRIENTOS, M.S., HARMS, F., *et al.* “Resistencia corrosión de acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja”, *Anales AFA*, v. 27, pp. 14-18, 2016.
- [18] ASTM G 59-78 (1984) Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, In: *Annual book of astm standards*, pp. 335–344, 1987.
- [19] LORENZ, W. “Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods”, *Corrosion Science*, v. 21, pp. 647-672, 1981.
- [20] BOUKAMP, B, *Equivalent Circuit*, 1989.
- [21] ROMÁN A., MÉNDEZ, C.M., SCHVEZOV, C.E., *et al.*, “Electrochemical properties of Al-Cu alloys in NaCl solutions”, In: *Characterization Minerals Metals and Materials 2015 (The Minerals, Metals & Materials Society)*, pp. 727–734, 2015.
- [22] RALSTON, K.D., BIRBILIS, N., CAVANAUGH, M.K., *et al.* “Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys”, In: *Electrochimica Acta* v. 55, pp. 7834-7842, 2010.
- [23] OSÓRIO, W.R., PEIXOTO, L.C., GARCIA, L.R., *et al.* “Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions”, *Acta Metallurgica Sinica (English Letter)* v. 22, pp. 241–246, 2009.
- [24] VARGEL, C. *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2004.
- [25] GALVELE, S. *et al.* *Degradación de materiales. Corrosión*, 2006.
- [26] FAZAL, M., HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H.H., *et al.* “Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel”, *Corrosion Science*, v. 67, pp. 50-59, 2013.
- [27] ROMÁN, A. *et al.* “Comportamiento Electroquímico de las aleaciones Al-Cu: Primeros Avances”, In: 13° Congreso Internacional de Materiales y Metalurgia SAM/CONAMET, 2013, pp. 1-9.
- [28] VANDER VOORT, G. *Metallography and Microstructures*, ASM Handbook 2004.
- [29] BIRBILIS, N. *et al.* “Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, pp. B140-B151, 2005.
- [30] VIEIRA, A.C., PINTO, A.M., ROCHA, L.A., *et al.* “Effect of Al₂Cu precipitates size and mass

transport on the polarisation behaviour of age-hardened Al-Si-Cu-Mg alloys in 0.05 M NaCl”, *Electrochimica Acta* v. 56, pp. 3821-3828, 2011.

[31] LVOVICH, V., *Impedance Spectroscopy*, 2012.

[32] LI, Y., ZHANG, Y., LI, S., *et al.* “Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, pp. 492-500, 2016.

[33] RENTERIA RINCON, I. A., GARCIA VERGARA, S. J., SKELDON, P. “Estudio de películas anódicas de aluminio formadas en ácido crómico por espectroscopía de impedancia electroquímica”, *Revista ION*, v. 25, pp. 45-51, 2011.

[34] HUANG, Y., KUS, E., MANSFELD, F., *et al.* “Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum Samples Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)”, In: Annual Graduate student research symposium 2007.