



Universidad Nacional de Misiones
Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales



SELECCIÓN DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL EN LA PROVINCIA DE MISIONES

Por: Ing. Gustavo Raúl KRAMER

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y
Naturales de la Universidad Nacional de Misiones para optar al grado
académico de
DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

Posadas, República Argentina

2019

Directora
Dra. Alicia Esther ARES

Co-directora
Dra. Claudia Marcela MÉNDEZ

TRIBUNAL EXAMINADOR (Resolución Consejo Directivo N° 473-18)

Dra. María Isabel FONSECA	(INBIOMIS-FCEQyN-UNaM)
Dr. Oscar Alfredo ALBANI	(IMAM-FCEQyN-UNaM)
Dr. Jorge Enrique THOMAS	(INIFTA-UNLP)

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA (Disposición N° 269-19)

Posadas, 22 de Marzo de 2019

SELECCIÓN DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL EN LA PROVINCIA DE MISIONES*

Ing. Gustavo Raúl KRAMER

Lugar de desarrollo del trabajo de tesis:
Laboratorio del ProMyF-IMAM (UNaM-CONICET)

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN (Resolución Consejo Directivo N° 269-13)

Dra. Laura Lidia VILLALBA	(INBIOMIS-FCEQyN-UNaM)
Dr. Claudio GERVASI	(INIFTA-UNLP)
Dr. Oscar Alfredo ALBANI	(IMAM-FCEQyN-UNaM)

CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS

Proyecto de Carrera N° 10933/11
Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación
Universitaria (CONEAU) N° 344/

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e Instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

A mis Directoras, Alicia Esther Ares y Claudia Marcela Méndez, por su paciencia, acompañamiento y guía constantes.

Al Tribunal Evaluador, a la Comisión de Supervisión y al Comité Académico del Doctorado en Ciencias Aplicadas.

A las secretarías del Doctorado en Ciencias Aplicadas, por su labor impecable.

A mis Colegas de Trabajo en el IMAM: ProMyF, PMMM y PROCyP, por su ayuda y compañerismo.

Al Dr. Fernando Felissia, por su asistencia, predisposición y dedicación en la resolución de problemas.

Al CONICET, el FONCyT, y la FCEQyN por los fondos invertidos.

Al IFAI por donar las muestras de etanol producido en la provincia de Misiones.

A Adriana Domínguez y Pablo Reynoso (CAC-CNEA), por permitirnos realizar las observaciones en el SEM.

A los integrantes del Departamento de Fisicoquímica de la FCEQyN, a la Dra. Silvina Ramos y al Mgter. Sergio Surkan, por su paciencia y predisposición para diagramar la actividad docente.

A Marco Zurko, Gustavo Monzani, a la Dra. Julia Kruyeniski, al Ing. Juan Ernesto Velázquez, al Dr. Anibal Bher, a la Dra. Laura Covinich, al Dr. Nicolás Clauser, a la Dra. Lorena Castrillo y al Dr. Gustavo Bich, por su amistad incondicional.

A la Prof. Mónica Huk, Alfredo Bruera y a la Lic. Camila Bruera, por su motivación y apoyo.

A mi familia, mis padres, mis hermanos, mis cuñadas, mis sobrinos, por su amor, cariño y comprensión.

A la Ing. Florencia Alejandra Bruera, por su contención, su apoyo, motivación y ayuda, y por sobre todo, por inspirarme.

A Dios, por siempre estar con nosotros.

1 Índice

2	Resumen.....	5
3	Introducción	8
3.1	Marco general:	8
3.2	Objetivos de la Tesis.....	8
3.2.1	Objetivo General	8
3.2.2	Objetivos Específicos	8
4	Revisión bibliográfica.....	10
4.1	Biocombustibles y el Bioetanol.....	10
4.2	Situación Mundial.....	12
4.3	Situación nacional del bioetanol.....	15
4.4	Situación regional del bioetanol	20
4.5	Consideraciones sobre el bioetanol respecto a su composición química y contenido de contaminantes.....	21
4.6	Problemática relacionada con la corrosión de metales en contacto con bioetanol	25
4.7	El aluminio como material para el manejo de bioetanol	29
4.8	Bibliografía.....	34
5	Materiales y Métodos.....	39
5.1	Introducción.....	39
5.2	Material Utilizado.....	39
5.2.1	Bioetanol de adquisición comercial y bioetanol de producción regional..	39
5.2.2	Ensayos sobre el Bioetanol (caracterización del bioetanol)	40

5.2.3	Aleaciones de aluminio (comerciales y solidificadas “in situ”).....	48
5.3	Preparación de materiales metálicos previo a ensayos de corrosión	50
5.3.1	Preparación metalográfica de probetas.....	50
5.3.2	Ataque químico para el revelado de macroestructuras y microestructuras de las probetas solidificadas.....	51
5.4	Ensayos electroquímicos	52
5.4.1	Análisis de microscopía óptica metalográfica	54
5.4.2	Corrección de caída óhmica para medios de baja conductividad.....	55
5.4.3	Curvas de Polarización Potenciodinámica	56
5.4.4	Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclicas	61
5.4.5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	62
5.4.6	Análisis de la influencia de la temperatura en los ensayos realizados	65
5.5	Ensayos Gravimétricos	65
5.5.1	Ensayo de pérdida de peso por inmersión	65
5.5.2	Microscopía óptica metalográfica, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de dispersión de rayos X.....	66
5.6	Bibliografía.....	67
6	Resultados y Discusión	70
6.1	Introducción.....	70
6.2	Caracterización del bioetanol	71
6.2.1	Análisis cromatográfico del etanol SJ	71
6.2.1	Resultados generales del análisis de los etanoles	72
6.2.2	Análisis de la estabilidad del etanol SJ en base a la acidez total.....	73

6.3	Solidificación de aleaciones “in situ”	74
6.3.1	Solidificación de aleaciones Al-Mg	74
6.3.2	Solidificación de aleaciones Al-Si.....	77
6.4	Ensayos electroquímicos	79
6.4.1	Corrección de caída Óhmica por agregado de sales solubles para aplicación en ensayos potenciodinámicos	79
6.4.2	Ensayos electroquímicos en aleaciones solidificadas “in situ”	94
6.4.3	Ensayos electroquímicos en aleaciones comerciales.....	140
6.5	Ensayos Gravimétricos	145
6.5.1	Ensayos gravimétricos aplicados a aleaciones solidificadas “in situ”.....	145
6.5.2	Ensayos gravimétricos aplicados a aleaciones comerciales	153
6.6	Breve discusión sobre los posibles mecanismos de corrosión involucrados en la exposición de aleaciones de aluminio en etanol SJ.	161
6.7	Bibliografía.....	166
7	Conclusiones	171
8	Anexos A	174
8.1	Curvas potenciodinámicas cíclicas aplicadas a las aleaciones en etanol SJ.	174
8.2	Bibliografía.....	179
9	Anexo B	180
9.1	Ensayos gravimétricos de aleaciones comerciales en etanol Br y etanol Py.	180
9.2	Bibliografía.....	182
10	Trabajos futuros	183
11	Financiamiento.....	184

12	Publicaciones generadas por esta Tesis	186
12.1	Revistas Científicas (con referato):.....	186
12.2	Capítulos de libros	186
12.3	Congresos y Jornadas (con referato).....	187

2 Resumen

Las demandas energéticas emergentes en todo el mundo y la problemática ambiental relacionada con el uso del petróleo y sus derivados, impulsan el desarrollo de tecnologías ambientalmente sostenibles que contribuyan a la optimización de las matrices energéticas en forma sustentable. Los biocombustibles se presentan como una alternativa renovable frente a las fuentes energéticas convencionales, y dentro del vasto grupo de los biocombustibles, se encuentra el bioetanol, el cual proviene de la fermentación alcohólica de sustratos ricos en azúcares. Este bioalcohol es utilizado como aditivo/corte a las naftas de petróleo, o directamente como combustible de motores con tecnología automotriz adecuada (tecnología FLEX). Actualmente en la República Argentina se encuentran vigentes normativas que proponen el corte de las naftas derivadas del petróleo con etanol de origen vegetal (hasta un 15% en volumen), incentivándose así, el desarrollo de la industria alcoholera nacional a través de la optimización en el uso de las materias primas, el aumento de la capacidad instalada y del mejoramiento de los procesos productivos.

Los carburantes derivados del petróleo, como las naftas, no causan problemas significativos relacionados con la corrosión, dada su composición química de naturaleza orgánica. Pero los biocombustibles, como el bioetanol, pueden contener una considerable cantidad de contaminantes provenientes del proceso productivo de los mismos, los cuales pueden volver más “agresivo” al medio y activar los mecanismos de corrosión sobre cualquier componente metálico en contacto con ellos.

Esta situación problemática impacta sobre todos los sectores relacionados con los biocombustibles, desde su producción y distribución, hasta su transporte y utilización, por lo que se abre una oportunidad para la implementación tecnológica de materiales, con una

excelente combinación de propiedades (mecánicas y frente a la corrosión) como lo son el aluminio y sus aleaciones.

En esta Tesis Doctoral se estudia la selección de materiales metálicos en función a la resistencia a la corrosión en bioetanol, analizándose el comportamiento electroquímico de aleaciones metálicas de base aluminio, cuando son expuestas a etanol combustible producido en la Provincia de Misiones y a otros etanoles producidos en la región, y adicionalmente, se proponen los posibles mecanismos de corrosión que pueden ocurrir en relación al comportamiento de cada aleación en etanol.

Para la realización de los estudios se adquirieron diferentes aleaciones comerciales (AA1199 y AA1050) y se obtuvieron otras aleaciones por solidificación direccional (Al-10%Si, Al-12%Si, Al-2%Mg, Al-4%Si, porcentajes en peso) con distintas estructuras de granos (columnares, equiaxiales y con transición de estructura columnar a equiaxial (TCE)). A su vez, se adquirieron muestras de bioetanol producido en la región y se analizaron las características fisicoquímicas del mismo mediante métodos de fácil aplicación y bajo costo. Posteriormente, se realizaron ensayos electroquímicos y gravimétricos, en diferentes bioetanoles y a diferentes temperaturas, con una correspondiente evaluación de las superficies metálicas por microscopía óptica metalográfica y microscopia electrónica de barrido.

Los resultados obtenidos para las aleaciones comerciales indicaron que los contaminantes propios del etanol (agua, ácidos orgánicos y cloruros), juegan un papel determinante en la corrosión, generándose corrosión que depende directamente de la acción conjunta de los mecanismos de alcoxidación, corrosión acuosa y por acción de los iones agresivos. El análisis a diferentes temperaturas, por debajo del punto de ebullición del etanol, permitió estudiar la activación térmica de dichos mecanismos de corrosión.

Por otro lado, los resultados obtenidos de los ensayos sobre las aleaciones solidificadas en el Laboratorio del Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF)

permitieron estudiar la influencia de los aleantes y de la estructura de los granos formados sobre la resistencia a la corrosión en bioetanol, concluyéndose que el agregado de magnesio incrementa la resistencia a la corrosión del material debido a la formación de una capa de óxido combinada sobre la superficie del metal, mientras que el agregado de silicio tiene un efecto similar en la modificación de la capa pasiva de óxido, dado que en la aleación solidificada se encuentran partículas de silicio como una fase adicional, la cual también puede actuar como sitio preferencial de disolución del material (corrosión galvánica). Respecto a la estructura de los granos, los resultados indicaron que existe una relación compleja entre la resistencia a la corrosión del material y su estructura de grano, la cual depende directamente de las condiciones de experimentación.

3 Introducción

3.1 Marco general:

La influencia de numerosas variables experimentales involucradas en este tipo de investigaciones, tales como tipos y calidades de etanol y bioetanol utilizado, diferentes sistemas metálicos, condiciones físicas, tipos de ensayos, etc., requieren un estudio exhaustivo que combine diferentes trabajos experimentales para obtener conclusiones claras y lograr una correcta selección de materiales. Debido a lo anterior y, considerando el factor económico, se propone la realización de experimentos sencillos y de bajo costo que puedan ser fácilmente reproducibles en el entorno industrial.

3.2 Objetivos de la Tesis

3.2.1 Objetivo General

En función a lo expuesto anteriormente, el objetivo general de este plan de trabajo es estudiar la resistencia a la corrosión de diferentes materiales metálicos utilizando como medio el bioetanol producido en la Provincia de Misiones, y determinar cuál es el mejor material para desempeñarse en ese medio. Además, comparar los resultados con otros ensayos realizados con alcoholes producidos en la región.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química y físicamente el bioetanol obtenido.
- Adquirir y preparar las diferentes aleaciones para los ensayos de corrosión.
- Realizar los ensayos de corrosión utilizando bioetanol como medio.

- Caracterizar las propiedades de la superficie metálica y la estructura de los granos metálicos.
- Determinar cuál es el mejor material para el manejo de bioetanol en la Provincia de Misiones.
- Analizar los resultados obtenidos y elaborar las conclusiones del trabajo realizado.

4 Revisión bibliográfica

4.1 *Biocombustibles y el Bioetanol*

Los biocombustibles son productos obtenidos a partir de biomasa y nacen respondiendo principalmente a la sobredemanda y dependencia de los derivados del petróleo, y al impacto negativo medioambiental causado por el uso de los mismos (emisión de gases de invernadero, contaminación acuática y de suelo, entre otros). Una de sus características principales es el carácter renovable, que los hace “virtualmente inagotables”, y además, al presente se encuentran en el auge de inversiones “verdes” respecto al mercado energético mundial. Se clasifican en generaciones según la naturaleza química y compleja de la biomasa, es decir que dependen directamente de cómo se generan [1].

Los biocombustibles de primera generación son derivados directos de los cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana como la caña de azúcar, sorgo dulce, maíz, remolacha, entre otros. El proceso productivo incluye métodos convencionales, como la fermentación de jugos ricos en azúcares para la obtención de etanol, y la transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel [1]. La producción de este tipo de combustibles trae consigo varias preocupaciones relacionadas con el “sacrificio” de cultivos de alimentos para la elaboración de energías, e inquietudes correspondientes con la ineficiencia en el proceso de obtención de estos biocombustibles (dado que se gasta más energía en el cultivo, extracción y procesamiento de la que se puede extraer del biocombustible) [2].

Los biocombustibles de segunda generación no requieren materias primas de consumo humano, sino que surgieron para evitar los conflictos con la seguridad alimentaria mediante la utilización de subproductos o “residuos” de las industrias [3]. El proceso productivo involucra

la utilización de microorganismos para catalizar, hidrolizar o digerir biomasa y obtener etanol o biogás. Además, estos combustibles son más amigables con el medio ambiente que los de primera generación, y producen menos gases de efecto invernadero. Por otro lado, pueden lograr un precio más competitivo en el mercado [1, 2, 4].

Los biocombustibles de tercera generación provienen en general de recursos marítimos, de las algas marinas o de cianobacterias. Mediante el cultivo de algas oleaginosas se pueden producir aceites que pueden refinarse en biodiesel o incluso en ciertos componentes como la gasolina. En ciertos casos, se puede recurrir a la ingeniería para obtener directamente etanol. La desventaja de esta generación de biocombustibles son los altos costos de producción y la baja estabilidad del producto final [1].

El bioetanol por su parte tiene origen a través de la fermentación de productos agrícolas (biocombustible de primera generación), como así también a través de la fermentación de materia prima no comestible y de la digestión microbiana (segunda y tercera generación) [4, 5].

Las tres posibles vías de obtención de etanol se esquematizan en la Figura 4.1.

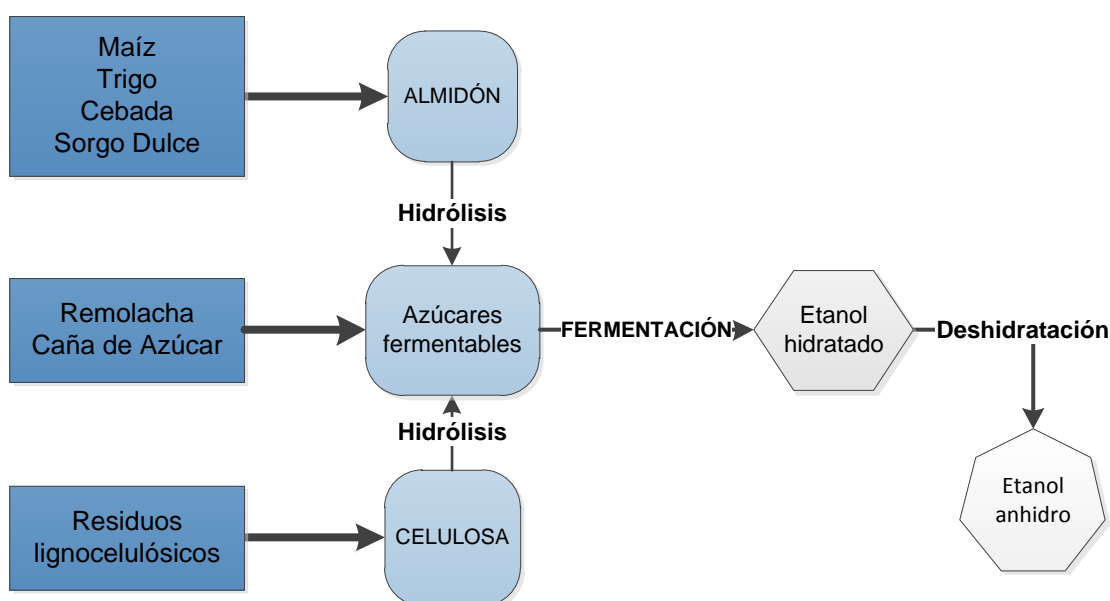


Figura 4.1. Esquema de las vías de obtención de etanol [6].

El bioetanol de primera generación que se produce a partir de la caña de azúcar se puede elaborar mediante dos procesos (ver Figura 1.2), el primero con obtención adicional de azúcar y el segundo para la producción única de etanol.

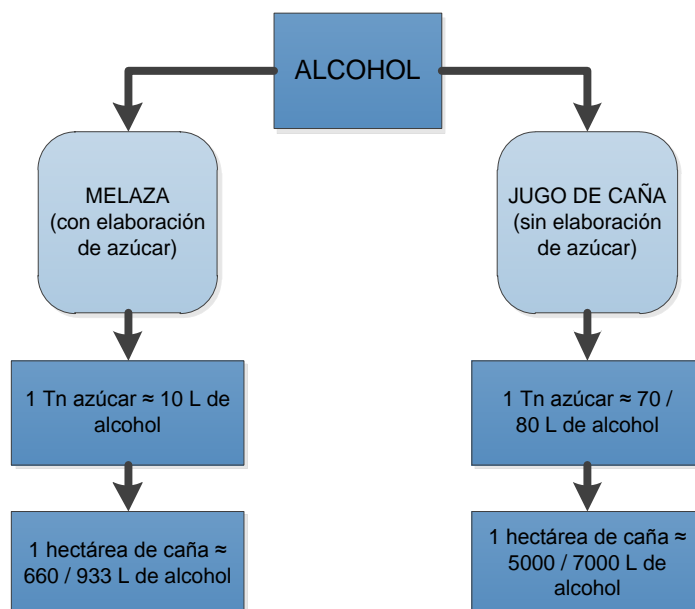


Figura 4.2. Diagrama de proceso de obtención de etanol con y sin generación adicional de azúcar [7].

4.2 Situación Mundial

Globalmente la importancia que se les viene dando a los sistemas energéticos de fuentes renovables es considerablemente alta, aplicados generalmente como reemplazos directos de los combustibles fósiles o como aditivos de los mismos. Sin embargo, los derivados del petróleo (o en si el petróleo) siguen liderando el consumo global de energía con el 34,2% del total. Asimismo, la producción mundial de biocombustibles de los últimos 10 años presentó un crecimiento anual promedio de 11,4%, siendo el continente americano la región de mayor producción, con casi el 72,3 % de la producción mundial [8] (ver Figuras 4.3 y 4.4).

Los principales biocombustibles de producción y consumo mundial son el bioetanol (con aproximadamente 90% de ocupación del mercado) y el biodiesel. Para los mismos se proyecta correspondientemente una producción mundial de 134,5 y 39 mil millones de litros para el año 2024 [9].

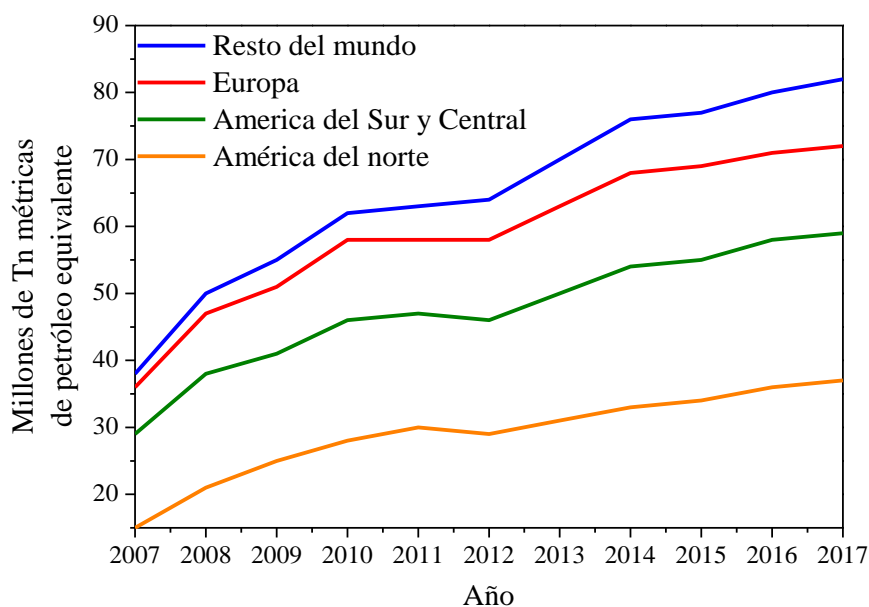


Figura 4.3. Producción de biocombustibles en millones de toneladas métricas de petróleo equivalente según regiones del mundo por año [8].

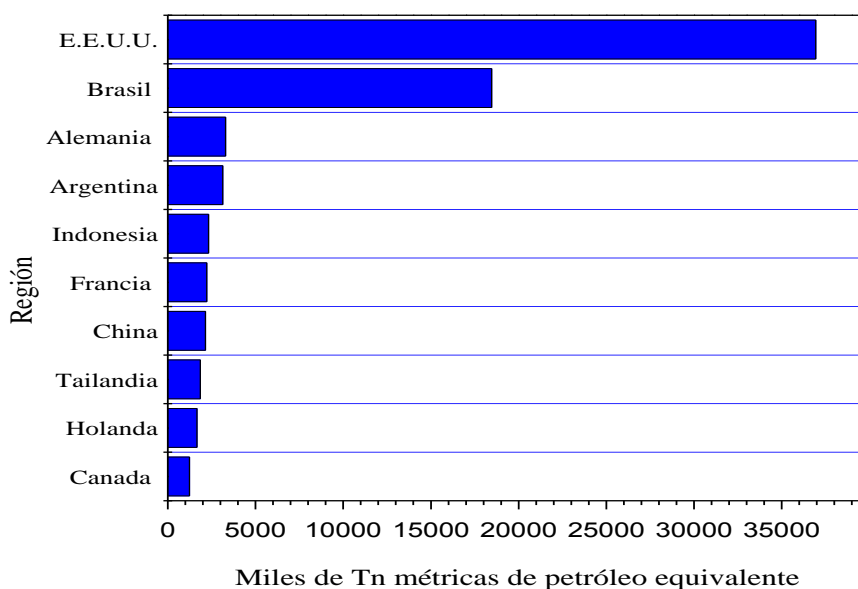


Figura 4.4. Producción mundial de biocombustibles para el año 2017, en miles de toneladas métricas de petróleo equivalente [10].

La mayor producción de bioetanol en el mundo se desarrolla en Estados Unidos a partir de maíz (con aproximadamente el 60% de participación), y en Brasil a partir de la caña de azúcar (con el 31% de participación), mientras que el consumo maneja porcentajes similares respecto a las mismas regiones del mundo, y se destina a tres submercados de consumo: como combustibles (61% de la producción), de uso industrial (23% de la producción) y de uso comestible (16% de la producción) [9, 11].

Es una realidad que se siguen usando cultivos alimentarios en gran medida para la obtención de los biocombustibles, pero las nuevas tecnologías proponen un nuevo panorama para la inversión en investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) para biocombustibles avanzados (de segunda y tercera generación), promovido por políticas públicas que se definen para las diferentes regiones del mundo y que además están determinadas según los recursos naturales y las diversas instituciones involucradas [12-14].

Las políticas gubernamentales sobre los bioenergías adoptadas por distintos países en el mundo indican que el fomento para la generación y uso de biocombustibles se logra de forma efectiva mediante la comercialización de combustibles fósiles con el corte o mezcla con biocombustibles, exenciones de impuestos a las empresas, generación de subsidios para el sector industrial e implementación de políticas relativas a la importación para proteger la industria nacional de la competencia externa [13]. El consumo y uso de los biocombustibles plantean un futuro prometedor frente a los derivados fósiles, ya sea para el desprendimiento de la dependencia del petróleo, la minimización en la emisión de los gases de invernadero y el mejoramiento del sector agroindustrial de cada región, aunque, por otro lado puede producir problemas relativos a la degradación del suelo, el sacrificio de las superficies de cultivos alimenticios, deforestación desmedida, por lo que las políticas que se pretenden implementar

juegan un rol importante en los cambios de la sociedad y deben contemplar la relación costo beneficio para optimizar los recursos y la producción [2, 5, 15].

4.3 Situación nacional del bioetanol

En la Figura 4.5 se muestra la evolución en la producción de biocombustibles de la Argentina a través de los últimos años.

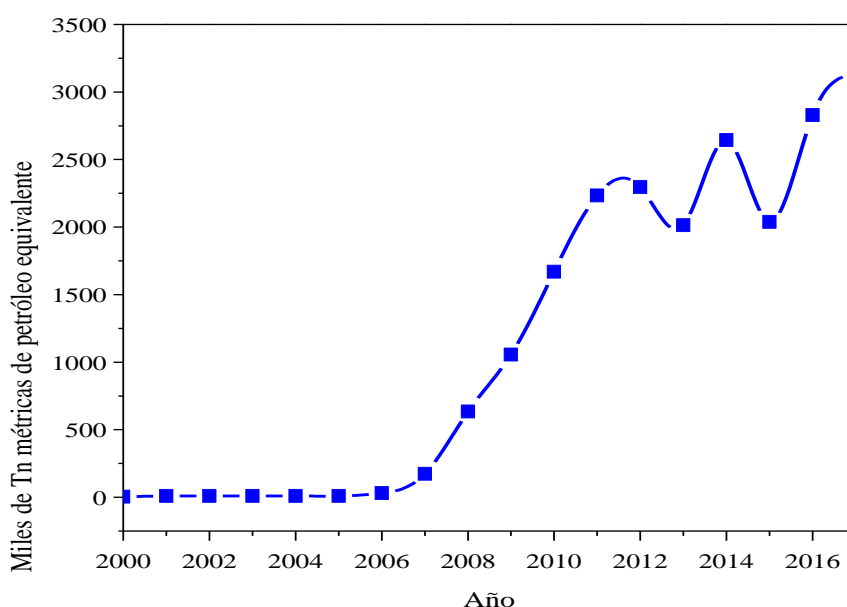


Figura 4.5. Producción de biocombustibles en Argentina entre los años 2000 y 2017, en miles de toneladas métricas de petróleo equivalente [16].

Actualmente la matriz energética (consumo anual de energías primarias) de la Argentina se describe por una dependencia casi exclusiva por las fuentes energéticas no renovables como el petróleo y el gas natural, mientras que las energías renovables ocupan menos del 28% y de este solo un 2% representa a la demanda de biocombustibles. Para muchos expertos, esta situación induce a la inestabilidad respecto a la seguridad energética y ambiental del país [7, 17, 18].

La Argentina por muchos años fue uno de los principales productores y exportadores de aceite de soja del mundo, pero debido a la aplicación de retenciones escalonadas y

presiones fiscales por parte del mercado mundial, llevaron a las aceiteras nacionales a incrementar la rentabilidad de su producto a través de su incursión en el mercado de los biocombustibles a partir de aceite vegetal, posicionando así al país como el tercer mayor exportador mundial de biodiesel [19].

Por otra parte, la producción nacional de bioetanol está marcadamente menos desarrollada que la del biodiesel, pero el sector tuvo un crecimiento gracias a políticas de promoción, y pasó de la producción de etanol exclusivamente para las industrias químicas y alimenticias, a una situación de abastecimiento total de bioetanol para el corte de naftas a nivel nacional [20].

A partir del año 2001 el gobierno argentino estableció el Programa Nacional de Biocombustibles con la Resolución N° 1076/2001, en la cual buscaba restablecer el Programa Alconafta del año 1981 con mayor amplitud de aplicación, pero fue recién en el año 2006 donde el gobierno promulgo la Ley de Biocombustibles N° 26.093 para la promoción de la producción, comercialización y uso de los biocombustibles, donde se agrupaban todos los planes y programas anteriormente propuestos (del 1981, 1993 y 1998) y se promovía un modelo industrial con semejanza al modelo energético brasileño [7]. Particularmente, en uno de sus artículos, la ley N° 26.093 establecía que todo combustible líquido caracterizado como nafta (según el artículo 4° de la Ley N° 23.966) que se comercialice dentro del territorio argentino, debería ser mezclado por autoridades aprobadas (industrias) con la especie de biocombustible denominada "bioetanol" en un 5%. En el año 2007 se reglamentó la ley N° 26.093 a través del Decreto Reglamentario N° 109/2007 y además se sancionó la Ley N° 26.334 del Régimen de Promoción de la Producción de Bioetanol con el objeto incrementar a los sujetos beneficiarios del régimen promocional establecido por la Ley N° 26.093 [21]. Con la Resolución N° 44 del año 2014 de la Secretaría de Energía de la Nación, se dispuso el agregado de bioetanol en las naftas no menor al 8,5% en septiembre, y que para el año 2015 el

corte debería llegar al 10%. Mediante el Decreto Nacional N° 543/2016, se estableció un contenido de bioetanol en las naftas del 12%, denominado E12.

Según el análisis realizado por Gastón Fernández Palma, presidente de MAIZAR¹ en el periodo 2013-2015, hasta el año 2011 casi el 100% de la producción de bioetanol en Argentina era a partir de caña de azúcar [22], concentrándose la producción en la región noroeste de la Argentina (NOA). Para ese entonces, los ingenios azucareros ubicados en las provincias de Salta y Jujuy participaban con el 53% del total de producción nacional, mientras que los ingenios azucareros ubicados en la provincia de Tucumán participaban con el restante 47% de la producción nacional [20], y el total de bioetanol producido se destinaba no solo al mercado interno de los combustibles, sino que también a las industrias internas de alimentos, bebidas, cosméticos y agroquímicos, mientras que el remanente era destinado a la exportación. Con el pasar de los años se producía el incremento en la demanda de este biocombustible, ya sea por la rentabilidad del producto o por los reglamentos vigentes (leyes y normativas), y comenzaron a evidenciarse limitaciones en el área sembrada de caña de azúcar y consecuentemente en las capacidades de producción, promoviéndose así el surgimiento de nuevas tecnologías y nuevas materias primas para la producción de bioetanol. A modo comparativo y como dato relevante, 1 Tn de bioetanol equivalente a 20 Tn de caña de azúcar o 3,5 Tn de maíz. Es así que para el año 2012 el mercado nacional empezó a contar con cierto porcentaje de etanol proveniente de maíz y sorgo dulce, el cual hoy en día ronda el 50% de la producción total de bioetanol.

¹ MAIZAR es la Asociación de Maíz y Sorgo Argentino, y se define como un espacio de integración de áreas científicas, comerciales, productivas y exportadoras relacionadas con el maíz y el sorgo, para su promoción y crecimiento, para el desarrollo de industrias de valor agregado y mejoramiento continuo.

En la Figura 4.6 se muestra el crecimiento en la producción de bioetanol a partir de distintas materias primas desde el año 2009 hasta el año 2016.

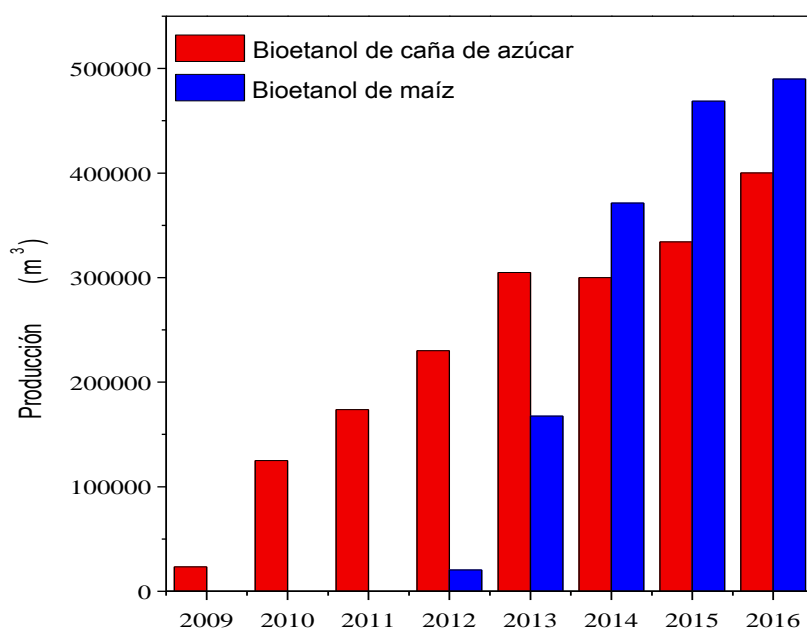


Figura 4.6. Crecimiento en la producción de bioetanol en Argentina, según las materias primas utilizadas (Elaboración propia a partir de datos del informativo mensual de biocombustibles y productos relacionados con su elaboración, Dirección de Agroenergía, Ministerio de Agroindustria de la Nación, Mayo del 2017).

En la Tabla 4.1 se muestran las plantas industriales de producción de bioetanol que funcionan actualmente en Argentina, su capacidad de producción y la materia prima utilizada para obtener bioetanol.

Tabla 4.1. Plantas industriales que actualmente producen bioetanol en Argentina [23].

<i>Plantas / Empresas</i>	<i>Capacidad de producción en m³/año de etanol</i>
Plantas con maíz como materia prima	
Promaíz (Prov. de Córdoba)	145.000
ACA Bio (Prov. de Córdoba)	145.000
Diaser (Prov. de San Luis)	82.500
BIO 4 (Prov. de Córdoba)	82.000
Vicentín (Prov. de Santa Fe)	60.000
SUBTOTAL	514.500
Plantas con caña de azúcar como materia prima	
Compañía bioenergética La Florida S.A. (Prov. de Tucumán)	150.000
Bio Ledesma S.A. (Prov. de Jujuy)	64.000
Alconoa S.R.L. El Tabacal (Prov. de Salta)	51.000
Bioenergía La Corona S.A. (Prov. de Tucumán)	44.550
Bioenergía Santa Rosa (Prov. de Tucumán)	40.000
Biotrinidad S.A. (Prov. de Tucumán)	30.000
Energías Ecológicas de Tucumán (Prov. de Tucumán)	25.100
Rio Grande – La Mendieta (Prov. de Jujuy)	29.700
Bio San Isidro S.A. (Prov. de Salta)	16.500
SUBTOTAL	450.850
TOTAL DE PRODUCCIÓN ARGENTINA	965.350

Según, Claudio Molina, director ejecutivo de la Asociación Argentina de Biocombustibles e Hidrógeno la capacidad instalada de la industria argentina de bioetanol es del orden de 1,2 millones de m³ anuales [24]. El consumo interno corresponde al 100% del bioetanol producido (de este total aproximadamente el 53 % corresponde al bioetanol de maíz y el 47 % al bioetanol de caña), y, por lo pronto, no se exporta bioetanol destinado al mercado de combustibles.

La demanda interna de bioetanol está creciendo incentivada por la demanda de naftas, y se espera el crecimiento a partir de programas que promuevan el uso de bioetanol como lo son la tecnología Flex Fuel de Brasil², el aumento del corte hasta el 27,5%, o la incorporación de etanol hidratado como el E85 (85%) o como el E100.

Los cambios en el marco regulatorio vigente, la implementación de nuevas tecnologías y desarrollo I+D+i, pueden impulsar el uso del bioetanol y mejorar el sector energético nacional, a través del aumento de la competitividad del producto y de la capacidad de producción de la industria, lográndose así la utilización de una energía amigable con el medioambiente y de naturaleza renovable.

4.4 Situación regional del bioetanol

La producción de bioetanol en la provincia de Misiones se realiza desde el año 1962, en el Ingenio Azucarero San Javier, ubicado en el lote Chacra 11 de la localidad de San Javier, a 130 kilómetros de la ciudad de Posadas (Figura 4.7).

²Los motores con tecnología FLEX son capaces de funcionar con gasohol (nafta+etanol anhidro), con etanol hidratado combustible o con mezclas de los anteriores en distintas proporciones, sin modificaciones preliminares, ya que utiliza un programa de computadora para controlar y optimizar el funcionamiento del motor según el tipo de combustible utilizado [25].



Figura 4.7. Ubicación geográfica del ingenio azucarero San Javier (a) e imagen satelital de la planta de producción (b) [26].

La materia prima utilizada es la caña de azúcar y también se produce azúcar orgánica como producto principal comercializado en el mercado regional. La destilería instalada tiene una capacidad de producción de 70.000 litros por día y la misma está constituida por dos columnas destilo-rectificadoras con capacidades diarias de 20.000 y 50.000 litros. La primera construida en chapas de cobre y la otra en acero inoxidable [27]. En la actualidad, el ingenio San Javier se encuentra en proceso de mejoramiento tecnológico para la producción de etanol hidratado combustible (96°) y etanol anhidro combustible, a través de distintos convenios con organismos nacionales e internacionales.

4.5 Consideraciones sobre el bioetanol respecto a su composición química y contenido de contaminantes.

La normativa referida a la composición química y propiedades físicas que debe tener el bioetanol para poder utilizarse depende de las regiones donde se comercializa, siendo las más importantes y usadas como referencia las normas ASTM (del inglés “*American Society of Testing and Materials*”) implementadas por Estados Unidos, las normas ABNT NBR (del portugués “*Associação Brasileira de Normas Técnicas*”) utilizadas en Brasil y reglamentadas en el mismo país por la ANP (del portugués “*Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e*

Biocombustíveis”), y la norma prEN³ 15376 (del inglés *European Standard*, o *Euronorm*) adoptadas por la Unión Europea. Las características del bioetanol según las zonas antes nombradas se describen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Especificaciones de calidad requeridas para bioetanol combustible según distintas regiones de comercialización [28].

Característica \ Región y norma	Estados Unidos según norma ASTM D 4814		Brasil según norma ANP Resolución 36		Unión Europea según norma prEN 15376
	Anhidro	Anhidro Desnaturalizado	Anhidro	Hidratado	
Apariencia	Límpido y claro	Límpido y claro	Límpido y ausente de impurezas	Límpido y ausente de impurezas	Límpido y claro
Color	Pigmento permitido	Pigmento permitido	Pigmento obligatorio	Pigmento prohibido	Pigmento prohibido
Contenido de etanol, vol%, mín.	92,1	93,9	99,6	95,1	99,76
Total alcoholes, vol%, mín.	-	98,95	99,6	95,1	99,76
Alcoholes C3-C5, vol% máx.	-	4,5	-	-	2,0
Contenido de Agua, vol% máx.	1	1,05	0,4	4,9	0,24
Densidad a 20°C, kg/m³, máx.	-	-	791,5	807,6	-
Metanol	0,5	0,53	-	-	1,0

³El prefijo “pr” significa que la norma es provisional y es un proyecto de norma europea. Este documento es emitido para comentarios antes de la ratificación.

Desnaturalizante, vol%, mín/máx.	1,96/5,0	sin desnaturalizante	sin desnaturalizante	sin desnaturalizante	0/1,3
Hidrocarburos, vol%, máx.	-	-	3	3	-
Goma Lavada, mg/100mL, máx.	5,0	5,3	-	-	-
Conductividad Eléctrica, μS/m, máx.	-	-	500	500	-
Sulfato, mg/kg, máx.	4	4,2	-	4	-
Cloruro Inorgánico, mg/kg, máx.	40	42,1	-	1	25
Cobre, mg/kg, máx.	0,1	0,105	0,07	-	0,1
Sodio, mg/kg, máx.	-	-	-	2	-
Hierro, mg/kg, máx.	-	-	-	5	-
Acides, %masa (mg/L), máx.	0,007 (56)	0,0074 (58,9)	0,0038 (30)	0,0038 (30)	0,007
pHe / pH	6,5-9,0	6,5-9,0	-	6,0-8,0	salió
Fósforo, mg/L, máx.	-	-	-	-	0,5
Azufre, mg/kg, máx.	30	5	-	-	10

Por su parte, en Argentina, la Secretaria de Energía de la Nación según la Resolución N° 1295/2008 de la Argentina, establece que el bioetanol que deberá ser mezclado en un porcentaje medido sobre la cantidad total del producto final, con el combustible líquido caracterizado como nafta, en los términos del Artículo 8° de la Ley N° 26.093 y sus

modificaciones, deberá cumplir en su composición con las especificaciones que se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Especificaciones de calidad requeridas y normas de aplicación para bioetanol combustible en Argentina.

<i>Propiedad</i>	<i>Método</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad a 20° C, kg/m³, máx.</i>	ASTM D-4052	0,7915
<i>Etanol más C3-C5 AS %vol, máx.</i>	ASTM D-5501-IRAM 14651	99
<i>Alcoholes superiores C3-C5%vol, máx.</i>	ASTM D-5501	2
<i>Metanol, %vol, máx.</i>	ASTM D-5501	0,4
<i>Agua, %vol, máx.</i>	ASTM E203	0,6
<i>Cobre, mg/kg, máx.</i>	ASTM D-1688	0,1
<i>Acidez Total (como Acético) mg/L</i>	ASTM D-1613	30
<i>Azufre, ppm, p/p, máx.</i>	ASTMD-5453	10
<i>Sulfatos ppm, p/p, máx.</i>	ASTM D 7318/7319/7328	4
<i>Apariencia</i>	Visual	Límpido sin materiales en suspensión
<i>Conductividad eléctrica, µS/m, máx.</i>	ASTM D-1125	500
<i>Gomas Lavadas mg/L, máx.</i>	ASTM D-381	50
<i>Benzoato de Denatonio ppm, mín.</i>	Espectrofotometría UV a 410 nm	40

Es notorio que en esta normativa no se contempla la concentración de iones cloruros (Cl^-) en solución, y tampoco el parámetro pHe^4 .

4.6 Problemática relacionada con la corrosión de metales en contacto con bioetanol

La corrosión es un fenómeno complejo que ocurre sobre un amplio rango de materiales, y se puede describir como una serie de reacciones irreversibles que dependen fuertemente del medio ambiente al cual está expuesto el material, y pueden dar como resultado un cambio relativamente degenerativo en las propiedades del material [30-34].

Específicamente, cuando se investiga la corrosión de materiales metálicos se estudia el deterioro de un material expuesto a un medio y condiciones ambientales definidas. La corrosión puede clasificarse según el medio al cual se expone el material, o según la forma de la corrosión.

Según el medio al cual está expuesto el material, la corrosión puede ser química o electroquímica. El primer caso se refiere a reacciones de materiales con medios no iónicos (por ejemplo metales expuestos a fluidos a altas temperaturas), mientras que en el segundo caso se refiere a las reacciones que ocurren cuando el material es expuesto a medios iónicos y existe intercambio de especies cargadas a través del mismo medio que funciona como electrolito (por ejemplo metales en agua de mar, donde el agua salada permite el transporte simultáneo de electricidad a través de un electrólito) [32, 33].

⁴El pHe indica el contenido en ácidos fuertes y es determinado en mezclas de alcohol y agua, precisamente cuando el contenido en etanol es como mínimo el 70 % del volumen total de la disolución. Este parámetro es similar pero no directamente comparable al pH de una solución acuosa. Su método de medición también es similar al del pH [28,29]

Según la forma, la corrosión puede ser en forma general (generalizada o uniforme) donde el ataque al material es homogéneo en toda la superficie y la pérdida de material es fácilmente cuantificable dado que la penetración es igual en todos los puntos de la superficie. La corrosión localizada se subdivide en varios tipos [32]:

- La corrosión por placas son los casos intermedios entre la corrosión generalizada y la localizada, y ocurre cuando hay zonas preferenciales de ataque;
- La corrosión por picado es uno de los tipos más peligrosos de corrosión, ya que el mismo ocurre en puntos aislados de zonas pasivas del material metálico y se propaga hacia el interior del metal en forma de perforaciones. Requiere la presencia de iones agresivos que actúan sobre las capas pasivas de los metales;
- La corrosión por rendijas es una variante de la corrosión por picado y se desarrolla en los casos donde el medio corrosivo se estanca, y al no renovarse cambia su composición;
- La corrosión intergranular es un tipo de ataque que ocurre estrictamente en borde de grano, ya sea por la presencia de partículas de diferente potencial de reducción, impurezas o por la alta reactividad propia de la zona;
- La corrosión fisurante o corrosión bajo tensión es un tipo de ataque que requiere la acción conjunta de un medio corrosivo y la aplicación de un esfuerzo en forma de tracción o compresión;
- La corrosión por microorganismos ocurre cuando, por la presencia o acción de microorganismos sobre el medio electrolítico, las condiciones del medio cambian y se tornan más agresivas para el metal;

- La corrosión galvánica ocurre cuando existe una unión entre metales de diferentes propiedades o naturaleza, y al estar en contacto con un electrolito pueden formar el par galvánico que da lugar a las reacciones de una pila electroquímica.

En la Figura 4.8 se puede observar un resumen esquemático de la clasificación de los tipos de corrosión.

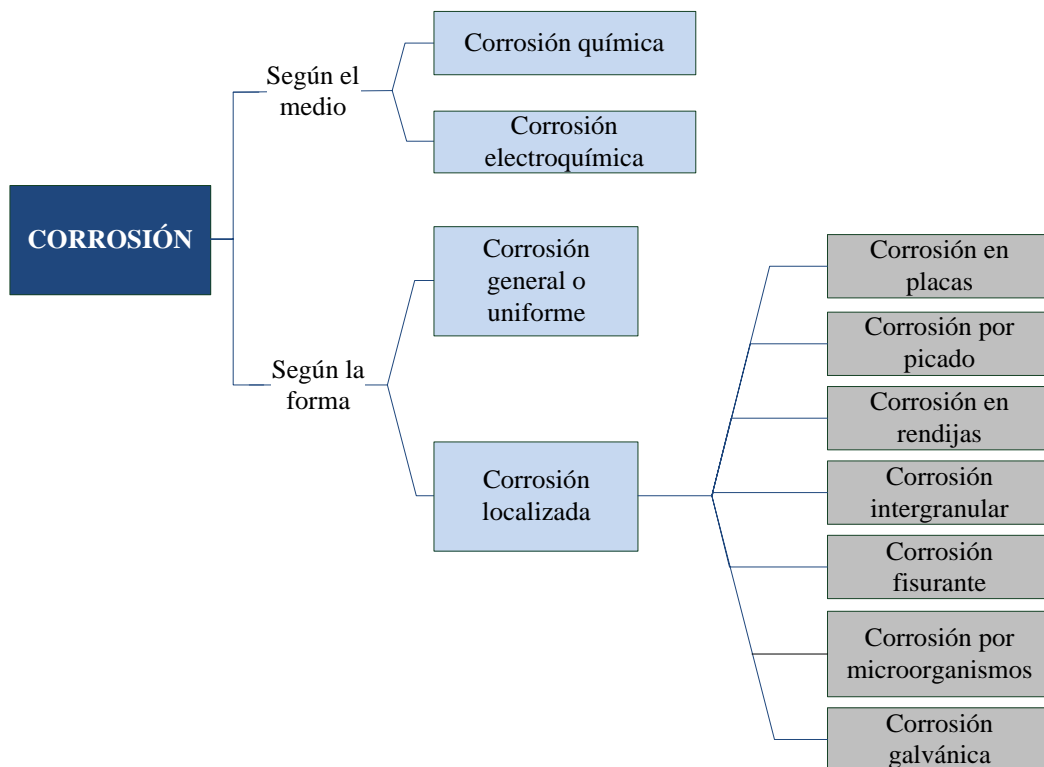


Figura 4.8. Clasificación de los tipos de corrosión (Adaptado de [32]).

Muchas son las investigaciones realizadas exponiendo materiales metálicos a medios que se componen en parte (mezcla con naftas) o en bioetanol únicamente, y las mismas señalan que la corrosión de los metales se debe principalmente al cambio de la composición del combustible generado por los componentes contaminantes del etanol. El bioetanol en una mezcla con nafta puede modificar significativamente el contenido de contaminantes de la mezcla combustible, aportando agua (lo que genera la separación de fases en la mezcla y el

aumento de la conductividad del medio), acidez (por lo ácidos orgánicos generados por la oxidación del alcohol), e iones agresivos (como el ion cloruro, los iones sulfatos, y además iones metálicos)⁵.

La corrosión de materiales metálicos en soluciones con etanol se divide en tres categorías: corrosión en general, atribuida a la existencia de impurezas, iones agresivos y a el contenido de ácidos totales (ácido acético), corrosión húmeda o electroquímica, causada por el agua azeotrópica o por el etanol (por debajo del punto de ebullición de este), y corrosión seca o química, que se debe a la molécula del etanol y a su polaridad [36]. Los mecanismos de corrosión pueden “competir” entre sí y dependen estrictamente de la concentración de los contaminantes, de la temperatura y de la presión del sistema, activándose y siendo más significativa la corrosión por picado al incrementarse la concentración de iones agresivos, o la corrosión acuosa cuando la conductividad del agua azeotrópica se incrementa, mientras que la alcoxidación⁶ ocurre esencialmente cuando la temperatura de la solución se acerca al punto de ebullición del etanol. La variación de la temperatura y presión pueden contribuir al predominio de uno u otro mecanismo de corrosión, ya que al incrementarse la temperatura y presión, la corrosión acuosa pasa a ser menos significativa y la corrosión por alcoxidación mas importante [37-40].

Varias de las conclusiones obtenidas hasta el momento indican que el agua y los iones agresivos son los principales propulsores de la de corrosión para los sistemas metal/bioetanol, y en menor proporción el efecto del aumento de conductividad del etanol por existencia de agua y ácidos orgánicos [41-44]. Además, la mayoría de las investigaciones realizadas

⁵Estos contaminantes pueden generarse en el proceso de producción del bioetanol [35].

⁶ La alcoxidación es una forma de corrosión química o seca y ocurre a temperaturas cercanas al punto de ebullición del etanol. Pero también existe la alcoxidación húmeda que sigue un mecanismo electroquímico, y que ocurre a menores temperaturas que la anterior [44, 45].

utilizan condiciones de temperatura cercanas o sobre el punto de ebullición del etanol (aprox. 78°C), siendo para todos estos casos el mecanismo de alcoxidación el dominante, y desatienden el estudio sobre la corrosión en sistemas metal/etanol a temperatura relativamente bajas [45]. Otro punto interesante sobre los estudios realizados, es que si bien las reacciones que ocurren están propuestas y definidas, los medios evaluados son en casi totalidad mezclas de etanol/gasolina (E5, E10, E15, E20, E25, E85), y dejan lugar a muchos interrogantes que surgen en situaciones donde el medio es únicamente bioetanol [45-50].

4.7 El aluminio como material para el manejo de bioetanol

Un punto importante a tener en cuenta cuando se trata de selección de materiales para la producción, utilización y transporte de estos biocombustibles, es la combinación de propiedades mecánicas y fisicoquímicas que tiene el material para enfrentar las tensiones a las cuales será sometido y a la corrosión a la cual puede estar expuesto.

El aluminio es el segundo elemento metálico más abundante en la tierra y se convirtió en los últimos años en un material de aplicación ingenieril-industrial por excelencia y en el líder en el mercado de los metales no ferrosos. Se destaca como un material “por demás” versátil, y las propiedades que hacen de este metal y sus aleaciones los más económico e interesante para una amplia variedad de usos son su apariencia, baja densidad (de aproximadamente 2,7 g/cm³), capacidad de fabricación, propiedades físicas (alta conductividad térmica y eléctrica), propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [51].

Actualmente toda la producción de aluminio se realiza mediante el proceso Hall-Heroult, el cual consiste primeramente en disolver la alúmina (Al₂O₃) refinada (a partir de bauxita) en una cuba electrolítica, con adición de criolita (Na₃AlF₆) y de varias sales de fluoruro para controlar la temperatura, la densidad, la resistividad y la solubilidad de la alúmina del baño. Luego se pasa una corriente eléctrica a través de la cuba de acero revestido

de brea y carbón de antracita (actuando esto como cátodo) para electrolizar la alúmina disuelta, formándose aluminio y oxígeno molecular. Dentro de la cuba hay colocados ánodos que generalmente son electrodos de grafito de Soldberg. El oxígeno separado se combina para dar dióxido de carbono, mientras que el aluminio formado se acumula en el fondo de la cuba (como una almohadilla metálica en el cátodo), y se extrae periódicamente por sifón o métodos de vacío en crisoles, que luego se transfieren a las instalaciones de fundición donde se producen los lingotes de fundición. En la Figura 4.9, se muestra un esquema de la cuba electrolítica para la obtención de aluminio.

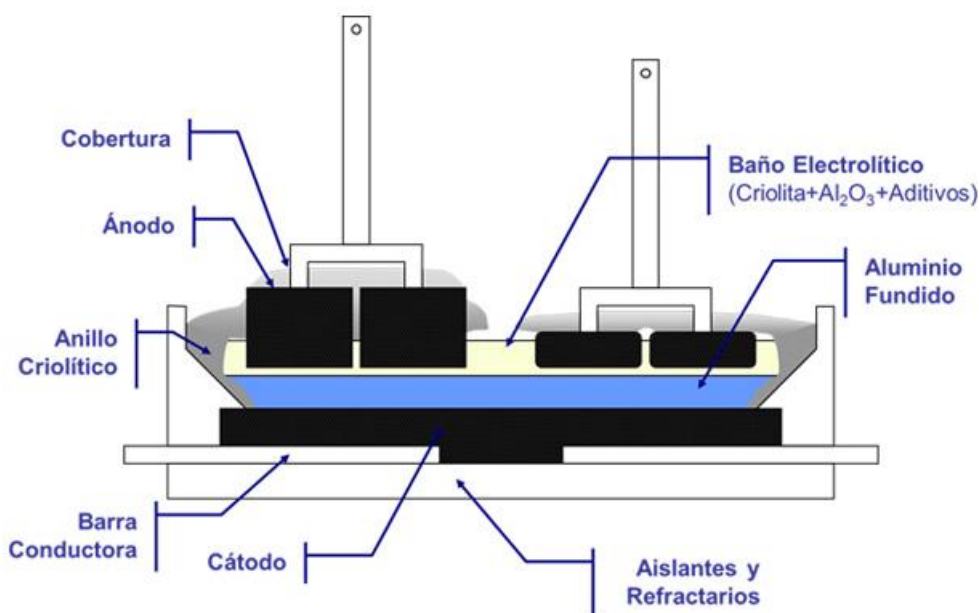


Figura 4.9. Corte transversal de la cuba electrolítica para la obtención de aluminio [52].

El aluminio en su estado puro tiene características excepcionales (como la conductividad eléctrica y térmica y la resistencia a la corrosión), pero con un rango muy acotado de aplicaciones. Cuando se agregan aleantes tales como el silicio, el magnesio y el cobre, dichas propiedades pueden ser mejoradas notablemente y adaptables a un sinnúmero de ampliaciones.

Las aleaciones de aluminio se dividen en series según el principal aleante en la mezcla, y en base a esto pueden presentarse como aleaciones forjadas o de fundición (correspondientemente en inglés, *Wrought alloys* y *Cast alloys*). Las aleaciones que pertenecen a la misma serie comparten una propiedad característica como la fundibilidad, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, etc. [30, 31, 51, 53].

En la Tabla 4.4 se especifica la designación de las aleaciones de aluminio según las Normas ANSI H35.1 (del inglés *American National Standards Institute*) [54] y el registro de la Asociación de Aluminio de Estados Unidos de América (AA).

Tabla 4.4. Series de las aleaciones de aluminio según Normas ANSI H35.1 [54].

Elemento Aleante	Serie de aleación de fundición ^(*)	Serie de aleación forjada
Ninguno	100.X	1000
Cobre	200.X	2000
Silicio con cobre o magnesio / Manganeso	300.X	3000
Silicio	400.X	4000
Magnesio	500.X	5000
Serie no utilizada / Magnesio y Silicio	600.X	6000
Zinc (y cobre)	700.X	7000
Estaño / Otras elementos	800.X	8000
Otros elementos / Serie no utilizada	900.X	9000

(*) El número X que sigue al punto decimal indica si la aleación es una fundición (.0) o un lingote (.1 o .2) [54]

Para la selección de aleaciones de aluminio que serían aplicadas a medios que se presume sean corrosivos, es necesaria la adopción de un criterio de selección que tenga en

cuenta tanto las propiedades frente a la corrosión como las propiedades mecánicas del material. A continuación, se describen las aleaciones de aluminio forjadas y de fundición más destacas según lo anterior.

Las aleaciones forjadas que integran el grupo de la serie 1XXX, tienen la resistencia a la corrosión más elevada respecto a las demás aleaciones forjadas, (dada su cantidad de aluminio en la mezcla que está por arriba del 99% en masa), aunque su resistencia mecánica no sea muy buena. Estas aleaciones son utilizadas generalmente para aplicaciones eléctricas, equipamiento químico, como chapas y para tuberías flexibles. Puede producirse la disolución acelerada de este material en soluciones muy ácidas o muy alcalinas, pero para soluciones donde el pH se encuentra entre 4 y 9, la capa de óxido es más estable, y solo puede ocurrir corrosión localizada. Asimismo, poseen cantidades controladas de impurezas naturales como el cobre, el hierro y el silicio, y pueden contener partículas de fases secundarias como Al_6Fe , Al_3Fe y $Al_{12}Fe_3Si_2$, las cuales son más catódicas (potenciales de reducción mayores) que la matriz de aluminio. Si las partículas se encuentran en las superficies de las aleaciones, el óxido sobre ellas es delgado o no se forma correctamente [31, 51, 53, 55].

Por su parte, las aleaciones forjadas de la serie 6XXX (que combinan aluminio con silicio y magnesio) poseen una resistencia mecánica moderadamente alta y una muy buena resistencia a la corrosión, lo que las hacen aptas para diversas aplicaciones estructurales, ambientes marinos, maquinaria y equipos de proceso químicos. El intermetálico⁷ más abundante en estas aleaciones es el Mg_2Si , el cual es anódico respecto al material matriz. Si las concentraciones de silicio y magnesio son equilibradas (en proporción a formar solo

⁷ Un compuesto intermetálico o intermetalico es la combinación que resulta de mezclas homogéneas de dos o más metales fundidos, formándose así una fase que tiene una composición definida estequiométricamente. Suelen precipitar en los bordes de grano y aportan dureza, fragilidad y resistencia a la aleación [56-58].

Mg₂Si), la corrosión localizada en el borde de grano (intergranular) se ve disminuida. Estas aleaciones suelen contener también cobre, el cual si está por encima del 0,5%, puede inducir al material expuesto a medios agresivos a la corrosión intergranular [31, 51, 53, 55].

Entre las aleaciones de fundición se destacan las de las series 400.X, como la aleación 413.0 (con 12% de silicio en masa), la cual tiene alta resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y excelente capacidad de fundición (dado que la temperatura del eutéctico es 575°C). Son utilizadas en piezas de fundición intrincadamente diseñadas. Por otro lado, las aleaciones de fundición de la serie 500.X, como la 514.0 (con 4% de magnesio en masa), tienen mejores resistencia a la corrosión y resistencia mecánica que las anteriores, aunque mayor dificultad para lograr la fundición (por el magnesio). Su resistencia a la corrosión permite que sean utilizadas para accesorios y equipamiento que estarán expuestos a químicos de agresividad considerablemente alta, y por su baja reactividad con alimentos es usada en la industria alimenticia [54].

Actualmente, con respecto a la utilización del aluminio y sus aleaciones en las industrias de producción de etanol y bioetanol, y desde el punto de vista estrictamente electroquímico, existen informes de distintos centros de investigación y organizaciones que señalan que los mismos productores recomiendan el uso de aluminio como material estructural de equipamientos y de accesorios que están expuestos a los alcoholes [59-62].

En la mayoría de los trabajos realizados sobre aluminio en etanol, los investigadores están más interesados en la corrosión a temperaturas sobre al punto de ebullición del etanol, y muy pocos autores tienen en cuenta al estudio de los fenómenos de corrosión que pueden ocurrir por debajo del punto de ebullición del etanol [45, 46].

4.8 Bibliografía

- [1] N. Gaurav et al, Utilization of bioresources for sustainable biofuel: A Review, *Renew Sust Energ Rev*, 73 (2017) 205-214.
- [2] M. B. Charles et al, Public policy and biofuels: The way forward?, *Energy Policy* 35 (2007) 5737-5746.
- [3] Q. R. Quintero Bertel, Las generaciones de los biocombustibles y el medio ambiente, *Virtual Pro* 160 (2015), ISSN 1900-6241.
- [4] A. Farrel, R. J. Flevin, B. Turner, Ethanol can contribute to energy and environmental goals, *Science* 311 (2006) 506-508.
- [5] J. Goldemberg, S. Teixeira Coelho, P. Guardabassi, The sustainability of ethanol production from sugarcane, *Energy policy* 36 (2008) 2086-2097.
- [6] Dossier BioEtanol. Grupo GAIA, (2008), www.grupogaia.com.
- [7] F. L. Del Valle Ríos. La producción de bioetanol como un aporte al desarrollo económico de la provincia de Tucumán. Tesis de maestría, U. de Belgrano, Escuela de Economía y Negocios Internacionales, (2012).
- [8] BP Statistical Review of World Energy 67th ed., (2018), United Kingdom.
- [9] OECD/FAO, “Biofuels”, in *OECD-FAO Agricultural Outlook 2015*, OECD Publishing (2015), Paris. DOI: http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2015-13-en.
- [10] <https://www.statista.com/statistics/274168/biofuel-production-in-leading-countries-in-oil-equivalent/>
- [11] R. Santos Costa. Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, (2012).
- [12] HLPE 2013. Biofuels and food security. A report by the High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition of the Committee on World Food Security (2013), Rome.

- [13] G. Sorda, M. Banse, An overview of biofuel policies across the world, *Energy Policy*, 38 (2010) 6977-6988.
- [14] J. Belincanta, J. A. Alchorne, M. Teixeira da Silva, The Brazilian Experience with Ethanol Fuel: Aspects of Production, Use, Quality and Distribution Logistics, *Braz J Chem Eng* 33 (2016) 1091-1102.
- [15] J. Tomei, R. Helliwell, Food versus Fuel? Going beyond biofuels, *Land Use Policy* 56 (2016) 320-326.
- [16] Disponible en : www.statista.com/statistics/274152/biofuel-production-in-argentina-in-oil-equivalent/
- [17] S. C. Carrizo, D. Ramousse, S. Velut, Biocombustibles en Argentina, Brasil y Colombia: Avances y limitaciones. *Geograficando* 5 (2009) 63-82.
- [18] Reflexiones sobre una matriz energética, Academia Nacional de Ingeniería, Instituto de Ingeniería. (2011) Buenos Aires.
- [19] Estadísticas de la Cámara Argentina de Combustibles CARBIO, consultado en Julio 2017, Disponible en : www.carbio.com.ar/index.php/exportaciones/
- [20] E. Goldstein, G. Gutman, Biocombustibles y biotecnología, Contexto internacional, situación en Argentina, Documento de trabajo CEUR-CONICET (2010), CABA, Argentina.
- [21] M. M. Di Paola, La producción de biocombustibles en Argentina, Informe anual ambiental 2013, Fundación Ambiente y Recursos Naturales (2013) CABA, Argentina.
- [22] Disponible en: www.infocampo.com.ar/el-bioetanol-en-argentina-ayer-y-hoy/
- [23] J. Calzada, F. Di Yenno, Informativo Semanal, Bolsa de Comercio de Rosario (2017), Año XXXV – N° 1813.
- [24] Biocombustibles en Argentina Pasado, Presente y Futuro, disertación para MOVIMIENTO PRODUCTIVO ARGENTINO·VIERNES, 26 DE MAYO DE 2017, Disertante: Claudio Molina, Director Ejecutivo de la Asociación Argentina de Biocombustibles e Hidrógeno.
- [25] Especificaciones de la calidad del etanol carburante y del gasohol (mezcla de gasolina y etanol) y normas técnicas para la infraestructura. ONU-CEPAL, México (2006).

- [26] Disponible en : www.google.com/maps/@-27.8620197,-55.1331144,407m/data=!3m1!1e3
- [27] Disponible en : www.ifai.misiones.gob.ar/el-ingenio/
- [28] C. Berlanga, M. V. Biezma, J. Fernandez, Revisión y estado de arte de la corrosividad del etanol y sus mezclas, *Revista Metalúrgica* 47 (2011) 507-518.
- [29] P. Spitzer et al, pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol, *Accred Qual Assur* 14 (2009) 671–676.
- [30] J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, 26 (1999).
- [31] C. Vargel, *Corrosion of Aluminum*, 1st Edition, Elsevier, United State (2004).
- [32] J. R. Galvele, G. S. Duffo, *Degradación de Materiales – Corrosión*, Jorge Baudino Ediciones, Univ. Nac. Gral. San Martín, Buenos Aires (2006).
- [33] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, United States (2000).
- [34] G. S. Frankel, D. Landolt, *Fundamentals of Corrosion - Encyclopedia of Electrochemistry*, The Ohio State University, United States (2007).
- [35] G. TrabANELLI, G. Montovani, F. Zucchi, Sugar technology review. 14 (1988) 1-27.
- [36] A. K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Prog Energ Combust* 33 (2007) 233–271.
- [37] E. Cavalcanti, et al, The effect of water, sulphate and pH on the corrosion behaviour of carbon steel in Ethanolic solutions. *Electrochim Acta* 32 (1987) 935-937.
- [38] A. R. Pepe Ambrozim, S. E. Kuri, M. R. Monteiro, Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis, *Quim. Nova* 32 (2009) 1910-1916.
- [39] H. de Magalhaes Avelar, P. J. Sanches Barbeira, Conductometric determination of total acidity and chloride content in automotive fuel ethanol, *Fuel* 86 (2007) 299–302.
- [40] P. L. de Anna, The Effects Of Water And Chloride Ions on The Electrochemical Behaviour of Iron and 304l Stainless Steel in Alcohols, *Corrosion Science* 25(1985) 43-53.
- [41] C. S. Brossia, The effect of impurities on the corrosion behavior of iron in methanolic solutions, SAE technical paper series number 962342 (1993) 10.

- [42] J. Galante Fox, Ethanol E-85 Fuel Corrosivity: Effects on Port Fuel Injector Durability Performance, SAE papers series (2007-01-4072).
- [43] N. Jeuland, X. Montagne, X. Gautrot, Potentiality of Ethanol as a Fuel for Dedicated Engine, *Oil Gas Sci. & Techno* 59 (2004) 559-570.
- [44] X. Nie, X. Li, D. Northwood, Corrosion Behavior of Metallic Materials in Ethanol-Gasoline Alternative Fuels, *Materials Science Forum* 546-549 (2007) 1093-1100
- [45] L. Song, M. Liu, Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solution, *Corrosion Science* 72 (2013) 73-81.
- [46] M. Sholz, J. Ellerneir, Corrosion behavior of different aluminium alloys in fuel containing ethanol under increased temperatures, *Metaralwissenschaft und Werkstofftechnik* 37 (2006) 842-851.
- [47] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels, *Fuel* 90 (2011) 1208-1214.
- [48] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effect of dissolved oxygen in the fuel, *Fuel* 90 (2011) 633-639.
- [49] L. Kruger, et al. Corrosion behavior of aluminium alloys in ethanol fuels, *J. Mater Sci* 47 (2012) 2798–2806.
- [50] O. Seri, Y. Kido, Corrosion phenomenon and its analysis of 6063 aluminum alloy in ethyl alcohol, *Materials Transactions* 50 (2009) 1433 -1439.
- [51] ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International (1990), ISBN: 978-0-87170-378-1.
- [52] Disponible en página oficial de ALUAR, <https://www.aluar.com.ar/seccion/proceso-productivo/43/63>
- [53] G. Totten, G. S. MacKenzie, Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes. Volume 1. Marcel Dekker. (2003).

- [54] Norma ANSI H35.1 / H35.1 (M), American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum, The Aluminum Association Inc. and The American National Standards Institute, EE.UU. (2017).
- [55] E. Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing, Wiley Series in Corrosion, John Wiley & Sons Inc., (2010) ISBN 978-0-471-71576-4.
- [56] W. D. Callister, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales I, II, Editorial Reverté, S.A., (2003).
- [57] D. R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Paraninfo-Thomson Learning, (2001).
- [58] W. F. Smith, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial: McGraw-Hill, (2007).
- [59] Ethanol Fuel Dispensing Operations in Brazil, Underwriters Laboratories Inc., 2007.
- [60] Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85 and Other Ethanol-Gasoline Blends, DOE/GO-102016-4854, (2016).
- [61] A. Groysman, Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, Identification, Monitoring and Solutions, Springer, (2014).
- [62] ORNL Ethanol Pipeline Corrosion Literature Study Final Report, BCS, (2008).

5 Materiales y Métodos

5.1 Introducción

Para lograr el objetivo principal fue desarrollado el procedimiento experimental a partir de las siguientes etapas:

- Adquisición de bioetanol y análisis fisicoquímico de los mismos;
- Adquisición y conformación de aleaciones base aluminio;
- Preparación de materiales metálicos para los distintos ensayos de exposición al medio corrosivo;
- Realización de ensayos electroquímicos;
- Realización de ensayos gravimétricos;

Y los materiales y métodos utilizados para el cumplimiento de las etapas anteriores se describen detalladamente a continuación.

5.2 Material Utilizado

5.2.1 Bioetanol de adquisición comercial y bioetanol de producción regional

El bioetanol de producción regional fue adquirido desde la planta de producción de azúcar y etanol, Ingenio San Javier, localizada en la ciudad de San Javier, provincia de Misiones, Argentina. El transporte del etanol se realizó en bidones de 20 L de capacidad de Polietileno de Alta Densidad, y en dicho recipiente se efectuó el almacenamiento en condiciones de bajo contacto con la luz y temperatura ambiente.

El etanol de adquisición comercial de grado alcohólico 96 se obtuvo de farmacias y droguerías, bajo la marca San Iginio, proveniente de los ingenios azucareros de la provincia de Tucumán, Argentina, producidos bajo normas de calidad.

El etanol anhidro (o absoluto) se obtuvo de laboratorios habilitados, bajo las marcas Biopack[®], Noral[®] y Anedra[®] (según disponibilidad). El etanol producido en Brasil se obtuvo directamente desde surtidor de estación de servicio. El etanol producido en Paraguay se obtuvo desde la venta a través de droguería. En el presente trabajo se nombra al etanol regional, de 96°, anhidro, de Brasil y de Paraguay, como Etanol SJ, Etanol 96%, Etanol anhidro, Etanol Br y Etanol Py respectivamente.

5.2.2 Ensayos sobre el Bioetanol (caracterización del bioetanol)

Los ensayos de caracterización del bioetanol consistieron en la aplicación y “adaptación” de pruebas estipuladas bajo normas de calidad internacionales (NBR-Brasil, ASTM-internacional). Dichas normas a aplicar fueron seleccionadas de acuerdo al nivel de importancia de cada una respecto a la calidad del etanol combustible, según [1].

5.2.2.1 Análisis cromatográfico de muestras de etanol proveniente del Ingenio San Javier

Como ensayo preliminar de las muestras de etanol proveniente del ingenio azucarero San Javier, se realizó una corrida cromatográfica para la determinación de impurezas orgánicas solubles.

La determinación alcoholes y ácidos volátiles se realizó mediante cromatografía líquida HPLC, utilizando una columna AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) y las siguientes condiciones cromatográficas:

- Eluyente: H₂SO₄ 4 mM
- Flujo: 0,6 mL/min
- Temperatura: 35°C
- Detector: Índice de refracción y Arreglo de diodos

5.2.2.2 *Determinación de la densidad y del grado alcohólico de etanoles y sus mezclas con agua (según norma NBR 5992 [2])*

El grado alcohólico se define como la cantidad en gramos de alcohol absoluto contenido en 100 gramos de mezcla alcohol-agua y se expresa en °INPM (°, porcentaje de alcohol en masa, g etanol /100g mezcla).

El procedimiento de medición consistió en los siguientes pasos consecutivos:

- Se realizó el vertido de una porción de muestra (etanol), en una probeta de vidrio de diámetro de 25 mm y 250 mL de capacidad (limpia y seca);
- Se midió la temperatura de la solución con un termómetro calibrado de graduación 0,5 °C;
- Se introdujo el densímetro de vidrio calibrado en la probeta que contiene la muestra (sin que el mismo toque las paredes ni el fondo de la probeta), dándole un leve giro hasta lograr una posición de equilibrio para tomar nota de la densidad (menisco inferior del líquido principal sobre la escala del densímetro).

De ser necesario, los datos tomados de densidad a la temperatura ambiente (en el momento de medición) se transformaron en datos a 15 °C mediante tablas que contienen los anexos de las normas.

Los datos obtenidos se expresaron en grado alcohólico °INPM (%masa) o °GL (%volumen) según convenga.

Además, de forma comparativa, se aplicó el mismo procedimiento reemplazando el densímetro por un alcoholómetro centesimal según Gay-Lussac, indicándose en la lectura los grados alcohólicos °GL (%volumen), corrigiéndose los datos obtenidos en el caso de que la temperatura fue distinta de 15°C, con la fórmula (5.1):

$$^{\circ}GL_c = ^{\circ}GL_t \mp 0,4 * T \quad (5.1)$$

Dónde:

- $^{\circ}GL_c$: Grados alcohólicos corregidos a 15 °C (% volumen de alcohol en solución)
- $^{\circ}GL_t$: Grados alcohólicos medidos a temperatura diferente de 15 °C (% volumen de alcohol en solución)
- T: temperatura de medición.

5.2.2.3 *Determinación de la conductividad eléctrica (según Normas NBR 10547 y Norma ASTM D 1125 [3,4])*

La conductividad eléctrica es la propiedad que mide la capacidad de conducir la corriente eléctrica, medida a través de las caras de un centímetro cubico, y se expresa en S.cm⁻¹.

Para la medición de la conductividad del etanol se utilizó un conductímetro marca ADWA® AD8000 Multiparamétrico (ver Figura 5.1), y el procedimiento fue realizado de la siguiente manera:



Figura 5.1. Conductímetro marca ADWA® AD8000.

- Se encendió el equipo y se limpiaron la célula (sonda) de medición y el sensor de temperatura con agua desmineralizada contenida en un vaso de precipitado de 250 mL de capacidad.
- Se realizó la correspondiente calibración del conductímetro con soluciones patrones (de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $12.88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) contenidas en vasos de precipitado de 250 mL de capacidad.
- Nuevamente se limpiaron la célula (sonda) de medición y el sensor de temperatura con agua desmineralizada.
- Se realizaron 3 mediciones por muestra de solución, tomando datos de la conductividad y temperatura de medición. Las muestras se colocaban en vasos de precipitados de 100 mL o 250 mL de capacidad.
- Se limpiaron la célula de medición y el sensor de temperatura y se apaga el equipo.

5.2.2.4 Determinación del color y aspecto de las soluciones etanólicas

La determinación del color y aspecto de las muestras de etanol se efectuó mediante el análisis visual de las muestras contenidas en probetas de 250 mL, y la posterior comparación de los resultados obtenidos con los colores especificados en la Tabla 5.1 y con las condiciones de solución especificadas en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Tabla de colores para evaluación de calidad de etanol [5].

NARANJA	MARRÓN
AMARILLO	ROSA
AZUL	VERDE
INCOLORO	ROJA
AMARILLO (CLARO)	OTRO COLOR

Tabla 5.2. *Tabla de aspectos para evaluación de calidad de etanol [26].*

LÍMPIDO Y EXCENTO DE IMPUREZAS
LÍMPIDO Y CON IMPUREZAS
TURBIO Y SIN IMPUREZAS
TURBIO Y CON IMPUREZAS

5.2.2.5 *Determinación de la acidez total (según Normas NBR 9866 y Norma ASTM D 1613 [6, 7])*

Previo a la determinación de la acidez total de las muestras de etanol, se prepararon 500 mL de Na(OH) 0,05 N y se estandarizó dicha solución mediante titulación con biftalato ácido de potasio (KHP ó $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 0,1 N.

Para obtener la acidez total de las muestras de etanol se procedió la siguiente manera:

- Se midieron 50 mL de agua destilada con bureta de 25 mL y se llevaron a Erlenmeyers de 250 mL rotulados, realizándose esto por triplicado.
- Se agregó a cada Erlenmeyer que contiene agua la solución indicadora de fenolftaleína de 10 g/L (3 gotas que representan aproximadamente 0,5 mL).
- Se cargó con Na(OH) 0,05 N una bureta de 10 mL para la titulación de las muestras.
- Se prosiguió a titular el agua contenida en los Erlenmeyers para su neutralización, y con un viraje de color a un rosado pálido se logró el punto final de la titulación.
- A las muestras de agua luego se le agregan 50 mL de la muestra de alcohol también medidos con bureta.
- A cada Erlenmeyer, luego de haberles agregado el alcohol, se procede a titularlas nuevamente con el hidróxido de sodio 0,05 N hasta el viraje a un rosado pálido.

El cálculo de la acidez como ácido acético, % masa se obtuvo a través de la ecuación (5.2):

$$AAA_c (\%masa) = \frac{V*N*0,12}{D} \quad (5.2)$$

Dónde:

- V: volumen de hidróxido gastado en la titulación.
- N: Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.
- D: densidad del alcohol en g/mL a la temperatura de ensayo.

Adicionalmente se evaluó la estabilidad de la acidez (variación con el tiempo) en función a la temperatura de almacenamiento, exponiendo muestras de etanol SJ a 15, 25, y 40 °C durante 336 horas, y midiendo la acidez en el final del periodo.

5.2.2.6 *Determinación del grado de cloruros (Cl^-)*

Para reducir costos y para simplificar la determinación de iones cloruros en las muestras de etanol, se diseñó y optó por la utilización de las medidas de turbidez de precipitados de AgCl como parámetros de control de la concentración en ppm de cloruros.

Para realizar las medidas de turbidez se utilizó un turbidímetro marca HANNA® HI 98703 y la unidad de medición utilizada fue la Unidad Nefelométrica de Turbidez (NTU, del inglés “Nephelometric Turbidity Unit”):

- Se calibró el turbidímetro a través de la medición con patrones de 0,1, 15, 100 y 750 NTU;
- Se utilizó un recipiente de 10 mL de capacidad para contener las soluciones de las muestras y adecuado para su introducción en el turbidímetro (Ver Figura 5.2);



Figura 5.2. Recipiente contenedor de muestras para medición de turbidez.

- Antes de la inserción del recipiente portador de muestras, el mismo se agitó vigorosamente y luego de la inserción se dejó reposar dentro del turbidímetro hasta obtener la turbidez;
- Se construyó una curva de calibración de referencia para las muestras de etanol, preparándose soluciones de concentraciones definidas de iones Cl^- (0,1 ppm de Cl^- , 0,5 ppm de Cl^- , 1 ppm de Cl^- , 5 ppm de Cl^-). Dichas soluciones se prepararon a partir de la mezcla de una solución madre de 1000 ppm de Cl^- (0.1648 g de NaCl en 100 mL de agua destilada) en cantidades definidas según concentración (ver Tabla 5.3) dentro de matraces aforados de 100 mL de capacidad, con el agregado de solución de AgNO_3 0,01N y el enrase final (hasta aforo) con etanol anhidro;

Tabla 5.3: Composición de las mezclas patrones para construir la curva de calibración.

Concentración Solución (ppm de Cl^-)	Volumen de solución madre agregada (μL)	Volumen de AgNO_3 0,01N agregado (mL)	Volumen de etanol anhidro agregado (mL)
0,1	10	5	Hasta enrase
0,5	50	5	Hasta enrase
1	100	5	Hasta enrase
5	500	5	Hasta enrase

- Con las mediciones de turbidez de las soluciones patrones, se construyó la curva de calibración y mediante regresión lineal se obtuvo la ecuación (5.3);

$$y[\text{ppm Cl}^-] = 18.18 * x[\text{NTU}] + 9.8121 \quad (5.3)$$

Con un $R^2=0.9992$.

- Para la medición de turbidez de las muestras de etanol, se prepararon soluciones en matraces de 100 mL, compuestas de 5 mL de AgNO_3 0.01N y 95 mL de solución de etanol incógnita;
- Las medidas de turbidez provenientes de las muestras de etanol se transformaron de NTU a ppm de Cl^- utilizando la curva de calibración antes obtenida.

5.2.2.7 Determinación del pH de las soluciones

Para la medición del pH de las soluciones de etanol se utilizó un peachímetro de mesa marca ADWA[®] AD serie 1000 (ver Figura 5.3), y el procedimiento fue realizado según [8], a través de los siguientes pasos:

- Se realizó el llenado del electrodo de Ag/AgCl con solución saturada de KCl;
- Se encendió el equipo y se limpiaron el electrodo de medición y el sensor de temperatura con agua desmineralizada contenida en un vaso de precipitado limpio de 250 mL de capacidad;
- Se realizó la calibración del peachímetro con soluciones patrones de pH=4, pH=10 y luego de pH=7, contenidas en vasos de precipitado de 250 mL de capacidad;
- Nuevamente se limpiaron la célula (sonda) de medición y el sensor de temperatura con agua desmineralizada;

- Se realizaron 3 mediciones por muestra de solución, tomando datos del pH y temperatura de medición. Las muestras se colocaban en vasos de precipitados de 100 mL o 250 mL de capacidad;
- Se limpiaron el electrodo de medición y el sensor de temperatura y se apagó el equipo.



Figura 5.3. *Peachímetro marca ADWA AD serie 1000.*

5.2.3 Aleaciones de aluminio (comerciales y solidificadas “in situ”)

5.2.3.1 Aleaciones Comerciales

Las aleaciones base aluminio comerciales utilizadas fueron la aleación P0506 (denominada en este trabajo como aluminio de pureza comercial o como Al-99%) y la aleación AA1050 (comúnmente denominada Al1050). La adquisición de las mismas se efectuó a partir de distribuidores localizados en la región y en la ciudad de Buenos Aires (CABA), Argentina.

La composición química de las mismas se detalla en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Composición química de las aleaciones comerciales.

Aleación	Peso (%)	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Otros	Al
Al-99%	Mín.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	0,05	0,06	-	-	-	0,01	-	0,08	Rem.
Al1050	Mín.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,03	Rem.

5.2.3.2 Aleaciones solidificadas “in situ”: Solidificación de aleaciones base aluminio

Se prepararon aleaciones base aluminio con silicio y con magnesio como aleantes principales. Las aleaciones base aluminio con silicio fueron preparadas a partir de aluminio puro comercial (99,99% en peso) y con una aleación de 50% en peso de silicio, mientras que las aleaciones base aluminio con magnesio se conformaron a partir de aluminio puro comercial (99,99% en peso) y con magnesio puro comercial (99,99% en peso).

Las composiciones químicas de éstas aleaciones se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Composición química de las aleaciones solidificadas en laboratorio.

Aleación	Peso (%)		
	Si	Mg	Al
Al-12%Si	12	-	Rem.
Al-10%Si	10	-	Rem.
Al-2%Mg	-	2	Rem.
Al-4%Mg	-	4	Rem.

El proceso de solidificación de las aleaciones se realizó unidireccionalmente y verticalmente (hacia arriba), en un dispositivo experimental que consta de una unidad de calentamiento, un sistema de control de temperatura, un sistema de adquisición de datos de temperatura y un sistema de extracción de calor, como se puede observar en la Figura 5.6 [9, 10, 11, 12]. Para hacer el seguimiento de la solidificación se midieron las temperaturas en

distintos puntos de las muestras usando termocuplas tipo K, que fueron previamente calibradas. Las termocuplas fueron ubicadas dentro de las muestras, separadas 1,5 cm una de otra, desde la base hasta la parte superior (Figura 5.4).

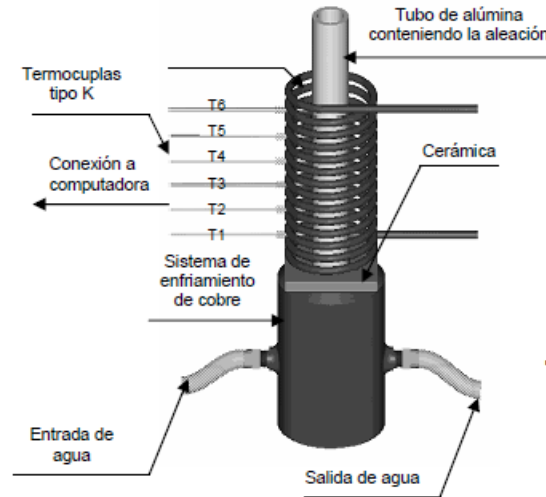


Figura 5.4: Esquema del dispositivo experimental para ensayos de solidificación [13].

5.3 Preparación de materiales metálicos previo a ensayos de corrosión

5.3.1 Preparación metalográfica de probetas

Para los ensayos electroquímicos, se prepararon probetas de las distintas aleaciones mediante la siguiente secuencia:

- Corte del material con arco y sierras para lograr probetas metálicas con un área de 1 cm² para exposición al medio corrosivo (las demás caras de las probetas no serán expuestas);
- Unión de las probetas a un conductor de cobre mediante soldadura con estaño;
- Aislación de las caras no expuestas con pegamento epóxico y del conductor de cobre mediante la utilización de una vaina de vidrio (si el conductor fuese desnudo);
- Conformación final del electrodo de trabajo (Figura 5.5);

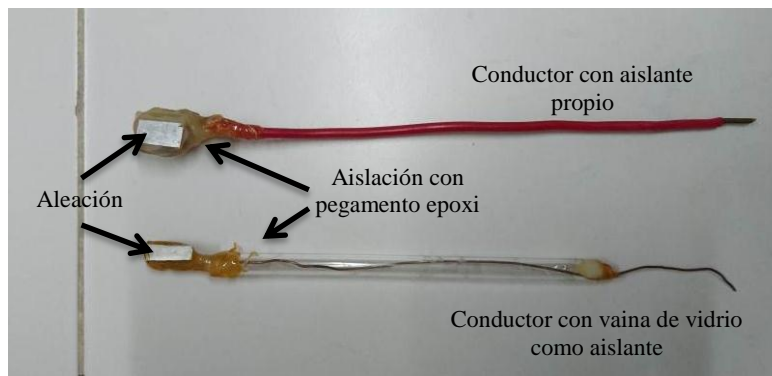


Figura 5.5: Electrodo conformado tipo para ensayo electroquímico de corrosión.

- Desbaste de la superficie expuesta de las probetas con papel de SiC desde #120 a #1500.

Para los ensayos gravimétricos, se prepararon probetas de las distintas aleaciones mediante la siguiente secuencia:

- Corte del material con arco y sierras para lograr probetas metálicas de 1-2 mm de espesor, y con una relación ancho / largo de aproximadamente $\frac{1}{2}$ [14]. Además, a cada probeta se le realizó una perforación para lograr la suspensión en el medio corrosivo mediante hilos de nylon. Para los casos donde la cantidad de material no permitiese la construcción de las probetas según las medidas recomendadas por la norma, se utilizó la cantidad máxima posible para que la medida de pérdida de peso sea cuantificable;
- Desbaste de todas las superficies de las probetas con papel de SiC desde #120 a #1500.

5.3.2 Ataque químico para el revelado de macroestructuras y microestructuras de las probetas solidificadas

Después de la solidificación, los especímenes se cortaron en la dirección longitudinal, se pulieron con papel de lija (hasta papel de SiC #1500) y se atacaron con diferentes

soluciones. Las aleaciones de aluminio/silicio y aluminio/magnesio se atacaron con reactivo de Keller (20 mL agua destilada, 20 mL de HCl 36%, 20 mL de HNO₃ 65%, 20 mL de HF) durante 1 minuto a temperatura ambiente, seguido de enjuague y limpieza del depósito negro resultante para el revelado de la macroestructura de grano [15].

Las aleaciones de aluminio con silicio y aluminio con magnesio se atacaron con reactivo de Dix y Keller (95 mL agua destilada, 1.5 mL de HCl 36%, 2.5 mL de HNO₃ 65%, 1 mL de HF) durante 30 segundos a temperatura ambiente, seguido de enjuague y limpieza del depósito negro resultante para el revelado de la microestructura [15].

La posición de la estructura equiaxial, columnar y de transición de columnar a equiaxial en los especímenes fue determinado por observación visual. El tamaño de grano se midió utilizando la norma estándar ASTM E 112 [16], a intervalos igualmente espaciados.

Las medidas de los espaciamientos dendríticos se hicieron usando la técnica anterior, preferentemente en regiones cercanas a las posiciones donde se encontraban las termocuplas.

5.4 Ensayos electroquímicos

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de vidrio de tres electrodos (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo). El electrodo de referencia utilizado fue de Ag/AgCl/KCl_(sat) y el contraelectrodo utilizado fue un cable de platino en forma de espiral. Para la ubicación del electrodo de referencia se utilizó un capilar de Luggin para minimizar la caída óhmica provocada por la conductividad del medio. En la Figura 5.6 se muestra la celda con los accesorios correspondientes.

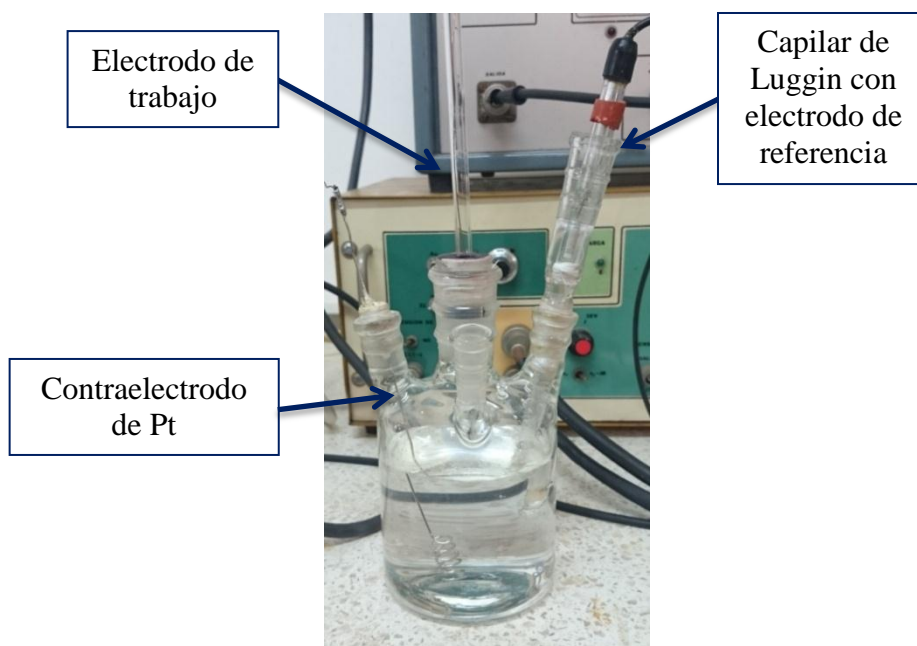


Figura 5.6: Celda electroquímica de tres vías con accesorios.

Dado que los experimentos se realizaron con exposición al medioambiente (en presencia de O_2), no fue necesaria la inyección de gases (N_2 o Ar) en la celda para el control de las condiciones de ensayo (eliminación de O_2).

Se utilizó un potenciostato Gamry Interfase 1000[®] y un potenciostato Gamry Reference 600[®] (Figura 5.7) para la realización de las mediciones potenciostáticas, y para el análisis de los resultados obtenidos se utilizó el software Echem Analyst[®].

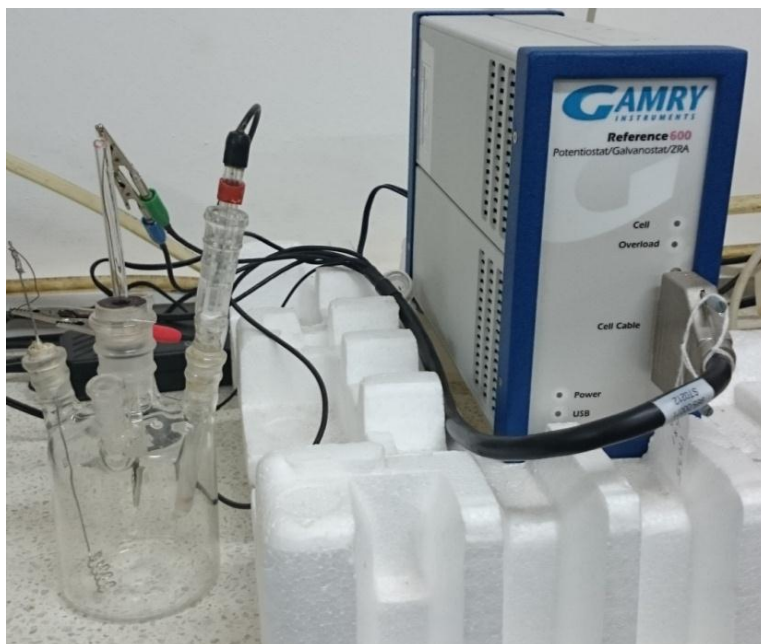


Figura 5.7: Potenciostato Gamry Reference 600® conectado a la celda electroquímica.

Para la realización de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se utilizó un potenciostato Gamry Femtostat® (Figura 5.8), y los datos se procesaron mediante el uso del software Equivert Boukamp® y Gamry Echem Analyst®.



Figura 5.8: Potenciostato Gamry Femtostat®

5.4.1 Análisis de microscopía óptica metalográfica

Para los casos que fueron necesarias las evaluaciones de las superficies de las aleaciones y la determinación de tipos de corrosión resultados de los ensayos electroquímicos,

se realizaron análisis mediante microscopía óptica metalográfica con un microscopio Nikon EPHIPOT® (Figura 5.9).



Figura 5.9: Microscopio metalográfico Nikon EPHIPOT ®

5.4.2 Corrección de caída óhmica para medios de baja conductividad

Para la corrección de la caída óhmica generada por el medio etanólico (orgánico de muy baja conductividad) se evaluaron los siguientes métodos:

1- Mediante agregado de electrolitos soporte:

El agregado de sales específicas tiene el objetivo de incrementar parcialmente la conductividad sin afectar al material o al ensayo en sí. Dichas sales deben tener una cierta solubilidad en las soluciones a analizar.

Para los ensayos fueron preparados soluciones con dos electrolitos soporte a diferentes concentraciones:

- **LiClO₄ como electrolito soporte:** se prepararon soluciones de 0,001M (EtOH + 0,001M LiClO₄), 0,01M (EtOH + 0,01M LiClO₄), 0,1M (EtOH + 0,01M LiClO₄).
- **CH₃COOK como electrolito soporte:** se prepararon soluciones de 0,001M (EtOH + 0,001M AcK) y 0,01M (EtOH + 0,01M AcK), 0,1M (EtOH + 0,1M AcK). Además, a cada solución se agregaron aproximadamente 1 mL de Ácido Acético para controlar el incremento del pH).

2- Mediante el cálculo del voltaje corregido (compensado):

Este método requiere la medición previa de la resistividad del medio ($R_{promedio}$ en Ohm.cm²) con el potencióstato, y considerándose disposición espacial de los electrodos en la celda. Con este dato se realiza la compensación para cada potencial obtenido en la medida, a partir de la siguiente ecuación (5.4):

$$E_{corregida} = E_{medida} + iR_{promedio} \quad (5.4)$$

Dónde:

- E_{medida} : potencial medido en el potencióstato (en V).
- i : densidad de corriente medida en el potencióstato (en $\mu A.cm^{-2}$).
- $E_{corregida}$: potencial corregido (en V) mediante la aplicación de la fórmula anterior.

5.4.3 *Curvas de Polarización Potenciodinámica*

El principio de evaluación de la corrosión de metales en medios que se presumen corrosivos mediante un ensayo potenciodinámico, se fundamenta en la aplicación de una señal de potencial en forma de “perturbaciones”, para lograr el desplazamiento del potencial de equilibrio al sistema metal/solución, generándose una corriente que ocurre entre el electrodo

de trabajo (metal) y el contraelectrodo, componentes de la celda electroquímica [17, 18]. A partir de los datos obtenidos se construyen curvas que relacionan el potencial aplicado (en mV o V) con la corriente respuesta (μA o $\log \mu\text{A}$, respecto al área del metal expuesto), y el análisis de la forma de la curva puede arrojar información sobre la pasividad del material, susceptibilidad a la corrosión general o localizada, etc. Además, mediante la aplicación de métodos como la Extrapolación de Tafel y la Resistencia a la Polarización, se pueden obtener parámetros electroquímicos característicos que definen el sistema metal/solución electrolítica.

Las medidas potenciodinámicas en los diferentes medios se llevaron a cabo utilizando la celda electroquímica y el potenciostato antes descrito, con una velocidad de barrido de potencial de 0,16 mV/s, entre los rangos de -300 mV y 1000-1500 mV, con respecto al potencial de circuito abierto (E_{OC}).

5.4.3.1 Extrapolación de la recta de Tafel

Esta técnica se aplica en sistemas electroquímicos en estado estacionario (no tiene en cuenta al tiempo como variable) [18].

Sabiendo que el fenómeno de la corrosión se describe a través de las reacciones de oxidación y reducción involucradas, y teniendo en cuenta la teoría del potencial mixto, se puede definir la ecuación de Butler-Volmer (5.5), la cual relaciona la corriente de corrosión y el sobrepotencial aplicado:

$$i = i_{corr} \left(e^{\frac{2.303}{b_a} \eta} - e^{-\frac{2.303}{b_c} \eta} \right) \quad (5.5)$$

Dónde:

- η = sobrepotencial aplicado = $E - E_{corr}$ (potencial aplicado para sacar del equilibrio dinámico) (V)

- i = densidad de corriente del electrodo (A.cm^{-2}).
- i_{corr} = densidad de corriente de intercambio neto (de corrosión) (A.cm^{-2}).
- $b_a (\beta_a)$ = pendiente anódica de Tafel (V) = $2.303 \cdot RT / \alpha n F$ (R =constante de los gases, T = temperatura absoluta, α =coeficiente de transferencia que depende del mecanismo de reacción, n = número de electrones transferidos, F = constante de Faraday).
- $b_c (\beta_c)$ = pendiente catódica de Tafel (V) = $-2.303 \cdot RT / (1-\alpha)nF$

Teniendo en cuenta la ecuación anterior, y considerando los casos límites de sobrepotenciales grandes, se tiene para sobrepotenciales suficientemente anódicos (polarización suficientemente grande) la ecuación (5.6):

$$\eta \geq b_a / 2.303 \quad (5.6)$$

Entonces, la aproximación de Tafel viene dada por la ecuación (5.7):

$$i = i_{corr} \left(e^{\frac{2.303}{b_a} \eta} \right) \quad (5.7)$$

Para sobrepotenciales suficientemente catódicos (polarización suficientemente baja) se tiene la ecuación (5.8):

$$-\eta \geq b_c / 2.303 \quad 5.(8)$$

Para este caso la aproximación de Tafel queda definida por la ecuación (9):

$$i = -i_{corr} \left(e^{-\frac{2.303}{b_c} \eta} \right) \quad (9)$$

Si se toman los logaritmos de las ecuaciones de las aproximaciones anteriores (Ecuaciones 5.7 y 5.9), se obtiene la ecuación (5.10), teniendo en cuenta el pasaje de \ln a \log :

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{1}{b_a} \eta \quad (5.10)$$

$$\eta = -b_a \log i_{corr} + b_a \log i_a \quad (5.11)$$

Para un sistema definido metal/solución (electrolito), se tiene definida la i_{corr} y se pueden agrupar los términos y obtener la ecuación (5.12):

$$a = b_a \log i_{corr} \quad (5.12)$$

Para dar las ecuaciones de la recta para la aproximación de Tafel, resultando en la ecuación (5.13):

$$\eta = a_a + b_a \log i_a \quad (5.13)$$

De la misma manera se puede obtener la siguiente ecuación (5.14) para la rama catódica:

$$\eta = a_c + b_c \log i_c \quad (5.14)$$

Partiendo de la construcción de la gráfica $\log i$ vs E (Figura 5.10), en la misma se puede prolongar las rectas de Tafel (según ecuaciones 5.13 y 5.14), para obtener i_{corr} y E_{corr} en su intersección, y a través de la i_{corr} se puede calcular la velocidad de corrosión (V_{corr}) a través de la ley de Faraday [19]:

$$V_{corr} = k * \frac{i_{corr}}{\rho} * EW \quad (5.15)$$

Dónde:

- k : constante de conversión ($3.2710^{-3} \text{ mm.g.}\mu\text{A}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{año}^{-1}$).
- ρ : densidad del metal o aleación (g.cm^{-3}).
- EW : peso equivalente de la aleación (adimensional).

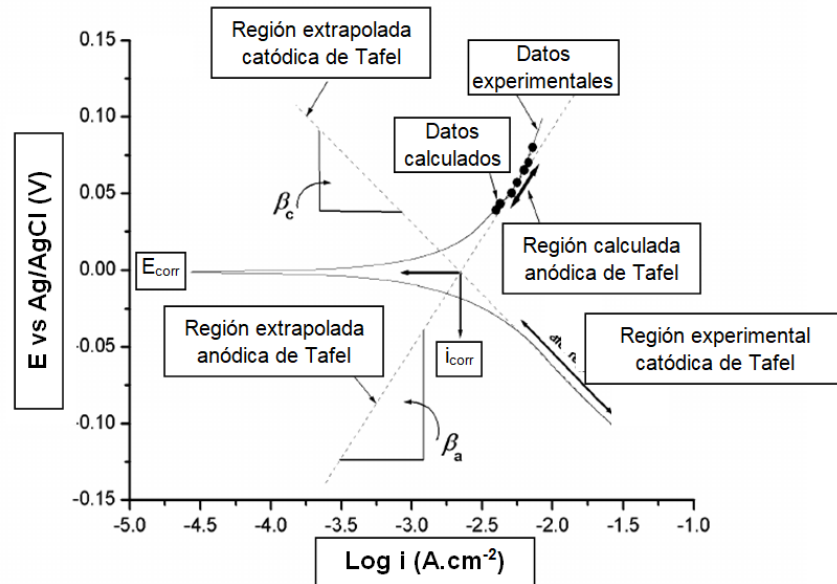


Figura 5.10: Representación de la aplicación de la extrapolación de Tafel, según ecuaciones 4, 11 y 12 (Adaptado de [20]).

5.4.3.2 Método de la Resistencia a la Polarización (método de la Polarización Lineal).

Teniendo en cuenta la ecuación de Butler-Volmer (5.4), la Resistencia a la Polarización se define como la tangente de la curva i vs E en E_{corr} [14]:

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{\text{corr}} \rightarrow 0} \quad (5.16)$$

Si se deriva la ecuación (5.4) en el E_{corr} , se puede obtener:

$$\frac{di}{dE} = \frac{1}{R_p} = i_{\text{corr}} \left(\frac{2.303}{b_a} + \frac{2.303}{b_c} \right) \quad (5.17)$$

Reordenando se puede obtener la ecuación de Stern-Gray:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{b_a * b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (5.18)$$

Según la ecuación (5.16), y mediante el método de los mínimos cuadrados, se puede obtener la R_p , ajustando correspondientemente las pendientes de Tafel (b_a y b_c) y según la ecuación (15), se puede obtener la i_{corr} y la V_{corr} .

Para la obtención de la R_p , i_{corr} , y V_{corr} , se procedió a la aplicación del método de los mínimos cuadrados en hoja de cálculo en un rango de potencial de ± 30 mV respecto al E_{corr} sobre los resultados obtenidos en los ensayos de Polarización Potenciodinámica. La aplicación del método de los mínimos cuadrados se realizó en hoja de cálculo con el correspondiente ajuste de las pendientes de Tafel, y, en forma comparativa y para corroborar los resultados obtenidos, se utilizó el software Gamry Echem Analyst®.

5.4.4 Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclicas

El experimento se basa en un barrido lineal lento del potencial hacia potenciales anódicos, y se utiliza normalmente para evaluar la formación con crecimiento estable de picaduras, según el potencial alcanzado durante el barrido potenciodinámico donde la corriente “anódica se dispara” (aumenta rápidamente) por sobre los valores de la corriente correspondientes a la pasividad. Cuanto más noble es este potencial, obtenido a una velocidad de barrido determinada, el material es menos susceptible a la iniciación de la corrosión por picado. Esta técnica permite la determinación en forma cuantitativa del potencial de picado (E_p) o de quiebre (E_b , del inglés *brakedown potential*) y el potencial de repasivación (E_R). Las picaduras estables se forman a potenciales más nobles que E_p y crecerán a potenciales más nobles que E_R [17].

Para la realización de estos ensayos, se realizó un barrido de potencial de 1 mV/s, desde -30 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), hasta llegar a una corriente igual a 100 μ A por cada centímetro cuadrado de metal expuesto a la solución.

5.4.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE, conocida también como EIS por las siglas en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica no estacionaria y no destructiva, aplicada en el estudio de la corrosión para la obtención de información sobre la cinética de corrosión, el estudio de los mecanismos involucrados y la evaluación de la velocidad del proceso [21].

La técnica de EIE se fundamenta en la aplicación de una señal alterna de amplitud pequeña (que puede ser un potencial o una corriente) a un sistema electroquímico (metal/solución) para estudiar la señal respuesta (corriente o potencial alternos, correspondientemente). El uso de una señal de perturbación de baja amplitud ofrece una información más real sobre el comportamiento del sistema, al no ocasionar cambios irreversibles en el mismo, y además, a partir de la variación de la frecuencia en un amplio rango, se pueden distinguir los fenómenos de relajación que se desarrollan en la interfase metal/solución que presentan diferentes constantes de tiempo [17].

Generalmente se utiliza una señal aplicada de potencial alterno y amplitud (E) como perturbación, y se recoge la señal respuesta de corriente alterna (I), teniéndose en cuenta la frecuencia de la perturbación (f) para definir el desfase y la amplitud de la respuesta.

La relación entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta, puede ser determinada mediante la aplicación de la ley de Ohm:

$$E = I * Z \quad (5.19)$$

Donde Z es la función transferencia denominada impedancia.

La impedancia Z se define completamente cuando se especifica su módulo ($|Z|$) y el ángulo que este vector forma con el eje real positivo (del plano real-imaginario o diagrama de Argand), o especificando las magnitudes de sus componente real (Z_{real} o Z_r) y su componente imaginario (Z_{imag} o Z_i) [22]. Dichos componente de la impedancia se definen como:

$$Z_r = |Z|\cos\phi \quad (5.20)$$

$$Z_i = |Z|\sen\phi \quad (5.21)$$

Siendo ϕ el ángulo de defasaje correspondiente a la frecuencia angular de fase aplicada ω ($\omega=2\pi f$). Las impedancias Z que contengan a ω , variarán su magnitud y ángulo de defasaje con la variación de frecuencia f .

Si se realiza la aplicación de una perturbación de potencial alterno en un rango definido de frecuencias, se puede obtener un espectro de impedancias, y se puede representar la variación de las impedancias con la frecuencia a partir del diagrama de Nyquist. Este diagrama consiste en un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y la dirección del vector impedancia para una frecuencia definida, donde, en el eje de abscisa se representa la parte real de la impedancia (componente resistiva) y en el eje de ordenadas se representa la parte imaginaria (componente capacitiva e inductiva) [22].

Otro diagrama donde se puede ver el mismo tipo de respuesta es el de Bode, en el cual se representa en el eje de abscisa el logaritmo de la frecuencia ($\log f$) y en las ordenadas, a la izquierda el logaritmo del módulo de la impedancia Z ($\log |Z|$) y a la derecha el ángulo de defasaje (ϕ) [22].

Para el sistema metal/solución, y cuando el metal en cuestión puede formar una capa protectora, se pueden considerar en los espectros de impedancia tres regiones de frecuencias

de las cuales pueden surgir las siguientes interpretaciones: a altas frecuencias, el intervalo donde $|Z|$ es casi constante, para frecuencias por encima de 10^4 Hz ($f > 10^4$ Hz) y con un ángulo de fase de 0 grados, tiene un valor característico de la resistencia óhmica (R_Ω), que involucra las resistencias aportadas por el electrolito (de acuerdo con su resistividad), la disposición geométrica de los electrodos en la celda, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia. Para frecuencias por debajo de los 10 Hz ($f < 10$ Hz) se pueden identificar el aporte de los procesos de transferencia de carga (R_t), transferencia de masa (como la difusión y la dependencia de la migración o movimiento de especies cargadas) y otros procesos de relajación que ocurren en zonas cercanas a la interfase metal/solución. Para el rango de frecuencias intermedias ($10\text{Hz} < f < 10^4\text{Hz}$), generalmente la curva $\log |Z|$ vs frecuencia tiene una pendiente negativa (de valor cercano a -1), lo que da lugar a la interpretación del comportamiento capacitivo de la doble capa formada sobre el electrodo (C_{dl}). Además, en el mismo rango de frecuencias, pueden presentarse leves cambios de pendientes que indican la presencia de elementos de fase constante adicionales (R, C, L).

Los resultados experimentales se pueden interpretar mediante ajuste paramétrico a un modelo teórico, utilizando como expresión del modelo a un análogo eléctrico o circuito equivalente que tiene la misma respuesta que el sistema de estudio (metal/solución). Sin embargo, siempre es necesaria la conversión final de los parámetros macroscópicos del circuito eléctrico en parámetros microscópicos del sistema y sus procesos fisicoquímicos [19].

El ajuste paramétrico de los resultados se realiza usualmente mediante el método de los mínimos cuadrados no lineales [22], y la interpretación de los circuitos (modelos ajustados) se realiza generalmente mediante la correlación con modelos e interpretaciones propuestos por distintos autores.

Los ensayos de (EIE) se realizaron con la inmersión previa del material durante 16 horas en los diferentes alcoholes, y luego se efectuaron ensayos con el cambio de electrolito

orgánico por una solución acuosa de Na_2SO_4 al 3% (p/p)⁸, el cual posee suficiente conductividad y baja corrosividad sobre el aluminio (baja interacción con el mismo) [23, 24], utilizando el mismo sistema celda/potenciostato anteriormente descritos, aplicando al sistema un voltaje sinusoidal de ± 10 mV en un rango de frecuencias de 100 kHz (10^5 Hz) a 0,001 Hz. Los ajustes de las gráficas y análisis de parámetros equivalentes obtenidos se realizaron con el software Equivcrt Boukamp® y Gamry Echem Analyst®.

5.4.6 Análisis de la influencia de la temperatura en los ensayos realizados

Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre las reacciones de corrosión, se realizaron los ensayos electroquímicos a 25, 40 y 50 °C. Las mismas se definieron teniendo en cuenta que las condiciones de trabajo (manejo, producción, y almacenamiento de etanol) se desenvuelven en dicho rango de temperaturas. Además, se tuvo en cuenta que por encima de los 60 °C predomina el mecanismo de corrosión por alcoxidación y se produce el cambio de la estructura de la capa pasiva del material (aluminio) [23, 27, 28], pudiéndose producir una interferencia en la interpretación de los resultados.

5.5 Ensayos Gravimétricos

5.5.1 Ensayo de pérdida de peso por inmersión

Los ensayos de pérdida de peso se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM G 31 [9], construyéndose probetas con el procedimiento anteriormente descrito en la sección 5.3.1 (ver Figura 5.11(a)). Dichas probetas se expusieron al etanol dentro de recipientes especialmente preparados (ver Figura 5.11(b)), durante un tiempo de 16 días a las

⁸ El magnesio puede reaccionar con el ion sulfato en concentraciones definidas, y en dichos casos puede ser utilizado el NaH_2PO_4 3% (p/p) como electrolito para análisis [25, 26].

temperaturas de 25, 40 y a 50 °C, con una relación volumen de solución/área del espécimen de 0.2 mL/mm² (ver Figura 5.11). La evaporación del medio se controló periódicamente, y si fue identificada una disminución del 1% del volumen original, se procedió a la adición de solución alcohólica, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM G 31 [14]. Luego de dicho tiempo de inmersión, las probetas fueron retiradas de los recipientes para un análisis visual previo, y seguidamente lavadas en baño con ultrasonido y secadas al aire.

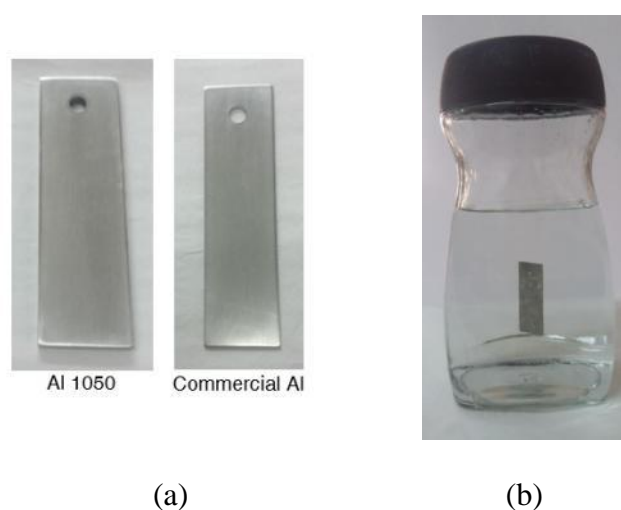


Figura 5.11: Probetas para ensayos de pérdida de peso (a) y recipiente para ensayos de pérdida de peso (b).

5.5.2 Microscopía óptica metalográfica, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de dispersión de rayos X.

Posterior a la cuantificación de la pérdida de peso, se realizó el análisis de las probetas mediante microscopía óptica metalográfica y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy) para el análisis de las superficies de las probetas ensayadas, y además, se realizaron ensayos de Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX, del inglés Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) para identificar la composición semicuantitativa de los productos de corrosión.

5.6 Bibliografía

- [1] Especificaciones de la calidad del etanol carburante y del gasohol (mezcla de gasolina y etanol) y normas técnicas para la infraestructura. ONU-CEPAL, México (2006).
- [2] Norma NBR-5992, Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro. 2da ed., Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, (2008).
- [3] Norma NBR 10547, Etanol combustível - Determinação da condutividade elétrica, 4ta ed., Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2016) Rio de Janeiro, Brasil.
- [4] ASTM D 1125 Standard, Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water. Vol. 11.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU. (2014).
- [5] Pasa Duarte V M. Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E-6) y la infraestructura para su manejo en México [en línea]. México: SENER-GTZ, (2010). [citado 10-oct-2015], Disponible a través de: www.gob.mx/sener, SENER, (DF, México).
- [6] Norma NBR 9866, Álcool Etílico- Determinação da acidez total por titulação colorimétrica. 3^{era} ed., Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, (2012).
- [7] ASTM D 1613 Standard, Standard test method for acidity in volatile solvents and chemical intermediates used in paint, varnish, lacquer, and related products. Vol. 06.04, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., (2003).
- [8] Norma NBR 10891-17, Etanol hidratado combustível - Determinação do pH - Método potenciométrico, 4ta ed., Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, (2017)
- [9] A. E. Ares, C. E. Schvezov, Columnar-to-equiaxed transition in metal matrix composites, *TMS 2013 142nd Annual Meeting and Exhibition, Annual Meeting* (2013) pp. 1061-1068,
- [10] S. F. Gueijman, , C. E. Schvezov, A. E. Ares, Tracking interphases in directionally solidified Zn-Al binary alloys, *Materials Performance and Characterization* 1 (2012), pp. 1-16.
- [11] A. E. Ares, S .F. Gueijman, C. E. Schvezov, Horizontal Directional Solidification of Zn-Al Alloys, *Supplemental Proceedings: General Paper Selections* 3 (2011), pp. 717-724.

- [12] A. E. Ares, S. F. Gueijman, R. Caram, C. E. Schvezov, Analysis of Solidification Parameters during Solidification of Lead and Aluminium Base Alloys, *Journal of Crystal Growth* vol. 275, (2005) pp. e319-e327.
- [13] A. E. Ares, S. F. Gueijman, C. E. Schvezov, Aleaciones Zn-Al-Si-Cu solidificadas direccionalmente, *Anales Afa* Vol. 19 (2007) ISSN (EN LINEA): 1850 – 1158.
- [14] ASTM G 31-12, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, Book of Standards Volume: 03.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., (2012).
- [15] G. Petzow, Metallographic Etching, 2ed.ASM International, (1999).
- [16] ASTM E 112 Standard, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., (2003).
- [17] C. M. Méndez: Corrosión de aceros inoxidables martensíticos 13CrNiMo de bajo contenido de carbono de uso en las industrias de gas y petróleo, Tesis de Doctorado en Ingeniería, UNLP, Facultad de Ingeniería; (2013).
- [18] J. R. Galvele, G. S. Duffo, Degradación de Materiales – Corrosión, Jorge Baudino Ediciones, Univ. Nac. Gral. San Martín, Buenos Aires (2006).
- [19] ASTM G 102 Standard, Standard Practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., (2014)
- [20] A. Amin Mohammed, Electrochemical and Corrosion Behavior of cast Re-containing Inconel 718 Alloys in Sulphuric Acid Solutions and the Effect of Cl^- , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 5352–5374
- [21] M. L. Vera, Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO_2 , Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, UNGSM, CNEA, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, (2013).
- [22] R. Carranza: Técnicas Electroquímicas para la determinación de la Velocidad de Corrosión. PMM/A157/94; IT-25/94, Copyright (2008).

- [23] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels, *Fuel* 90 (2011) 1208-1214.
- [24] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effect of dissolved oxygen in the fuel, *Fuel* 90 (2011) 633-639]
- [25] D. Nandini, A. Nityananda Shetty, Investigation of influence of medium ph and sulfate ion concentrations on corrosion behavior of magnesium Alloy ZE41, *Ehlektronnaya Obrabotka Materialov* 50 (2014) 49-56
- [26] Y. Xin, et al, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 2008–2015.
- [27] L. Song, M. Liu, Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solution, *Corrosion Science* 72 (2013) 73-81.
- [28] L. Kruger, et al. Corrosion behavior of aluminium alloys in ethanol fuels, *J. Mater Sci* 47 (2012) 2798–2806.

6 Resultados y Discusión

6.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos aplicando los materiales y métodos propuestos en el Capítulo anterior.

En primer lugar se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica de los alcoholes anhidro, 96°, SJ, Br y Py. Adicionalmente, se presenta un análisis complementario de la estabilidad del etanol SJ para la evaluación del cambio de acidez total del medio y de las condiciones de almacenamiento de las muestras durante 336 horas y a diferentes temperaturas.

En segundo lugar, se presenta la evaluación del método de agregado de sales solubles para la corrección de caída óhmica para ensayos de polarización potenciodinámica, utilizando aleaciones solidificadas “in situ” (Al-2%Mg, Al-4%Mg, Al-12%Si y Al-10%Si) y variando las concentraciones de las sales en etanol SJ. Para estudiar el efecto del cambio de composición del medio electrolítico sobre las reacciones en la interfase metal/solución, se realizaron ensayos de EIE complementarios.

En tercer lugar, se muestran los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica sobre las aleaciones solidificadas “in situ”, estudiando particularmente la influencia de los aleantes y del tipo de microestructura sobre la resistencia a la corrosión en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ. En manera complementaria, se realizaron ensayos de EIE para caracterizar la interfase metal/solución de las distintas aleaciones.

En cuarto lugar, se presentan los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica sobre las aleaciones comerciales (Al-99% y Al1050), considerando la

influencia de la temperatura sobre la resistencia a la corrosión en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ.

Por último, se presentan los resultados de los ensayos gravimétricos para las aleaciones solidificadas “in situ”, en etanol SJ, y para las aleaciones comerciales, en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ.

De forma complementaria a los resultados anteriores, en el Anexo A se presentan los resultados y discusión de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica para todas las aleaciones de aluminio en etanol SJ, y en el Anexo B se exponen los resultados de los ensayos de pérdida de peso de las aleaciones comerciales en etanol Br y etanol Py.

6.2 Caracterización del bioetanol

6.2.1 Análisis cromatográfico del etanol SJ

En la Figura 6.1 se presentan los cromatogramas de dos muestras de etanol SJ y etanol anhidro como blanco de referencia. La caracterización cromatográfica muestra la ausencia de otros alcoholes y ácidos orgánicos volátiles (como impurezas) en las muestras de etanol SJ.

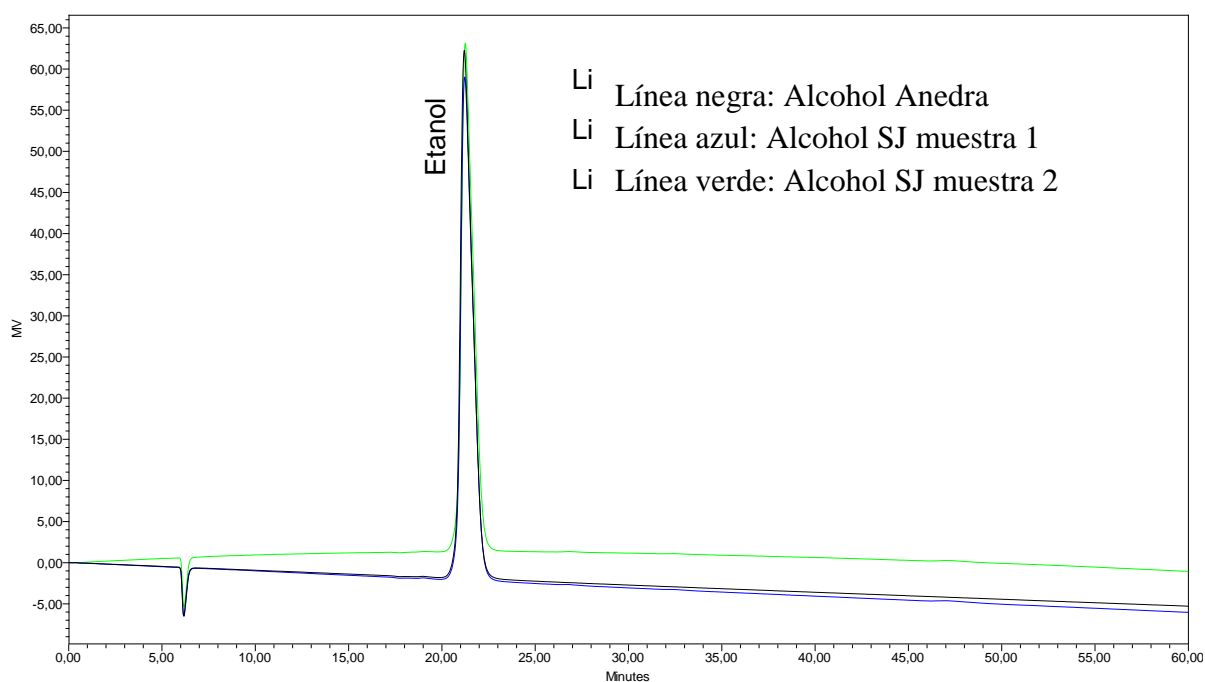


Figura 6.1: Cromatograma de las muestras de alcohol (Detector Índice de Refracción).

6.2.1 Resultados generales del análisis de los etanoles

En la Tabla 6.1 se volcaron los resultados obtenidos según los ensayos propuestos en el capítulo anterior, aplicados a los alcoholes anhidro, 96°, SJ, Br y Py. Para la construcción de dicha tabla, se consideraron las especificaciones de los etanoles de adquisición comercial según sus rótulos y normas de calidad de producción.

Tabla 6.1. Características fisicoquímicas de los etanoles utilizados.

<i>Etanol</i>	<i>Densidad (g/mL) a 25°C</i>	<i>Grado alcohólico (°)</i>	<i>Apariencia y color</i>	<i>Acidez total (%p/p)</i>	<i>Conductividad ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)</i>	<i>pH</i>	<i>Contenido de Cloruro (ppm)</i>
<i>Anhidro</i>	796,5	100	*	<0,003	<1,6	-	<1,10
<i>96%</i>	810	96	*	<0,003	<3	6,5-7	<1,10
<i>SJ</i>	812	92-94	**	$0,00334 \pm 0,00017$	$4,7 \pm 0,3$	6,5-7	4,95
<i>Br</i>	810	96	*	<0,003	<3	6,5-7	<1,10
<i>Py</i>	810	95-96	*	<0,003	<3	6,5-7	<1,10

*I+L+SI= Incoloro, Limpio y Libre de Impurezas **I+L+CI= Incoloro. Limpio y con Impurezas

Del análisis de los resultados de la Tabla 6.1 se puede destacar que las muestras de etanol SJ contienen una cierta cantidad de impurezas y de partículas en suspensión, lo que posiblemente puede ser resultado de las malas condiciones de almacenamiento del producto final en fábrica.

El etanol SJ también presentó un bajo grado alcohólico (por debajo de 95°) y se identificaron en las muestras iones Cl^- , en concentraciones cercanas al límite de lo permitido según las normas de calidad de bioetanol hidratado (tomando como referencia la norma brasilera ANP Resolución 36 [1]). Debido a la acción combinada de los dos efectos anteriores, la conductividad medida resultó ser mayor que la conductividad de los etanoles comerciales y de otras regiones.

6.2.2 Análisis de la estabilidad del etanol SJ en base a la acidez total

La acidez total del medio etanólico proviene de la formación de ácido acético a partir de la reacción de oxidación del etanol. Este parámetro puede variar según las condiciones de almacenamiento de la muestra, y es por ello que requiere de un análisis de estabilidad. La importancia de la acidez total es relevante cuando se analizan sistemas de materiales

metálicos expuestos a medios con acidez elevada, dado que la corrosión tiene una dependencia directa con la conductividad del medio y el pH del mismo [2,3]

Particularmente, las muestras de etanol SJ se sometieron a un análisis de estabilidad de la acidez total durante 336 horas y en función de la temperatura (15, 25 y 40 °C), detallándose los resultados en la Tabla 6.2. Dicho análisis, permitió identificar que a 25 °C es factible almacenar el etanol para lograr mantener la acidez por debajo del 0.004%, como se sugiere en la bibliografía y en las normas de calidad [1, 4, 5].

Tabla 6.2. *Acidez promedio de las muestras de etanol SJ sometidas a distintas temperaturas de almacenamiento durante 336 horas.*

<i>Muestra a temperatura</i>	<i>Volumen Promedio de NaOH gastado (mL)</i>	<i>Acidez (%masa) $\pm \sigma$</i>
15°C	1,23	0,00363 \pm 0,00017
25°C	1,33	0,00392 \pm 0,00017
40°C	1,43	0,00421 \pm 0,00045

6.3 Solidificación de aleaciones “in situ”

6.3.1 Solidificación de aleaciones Al-Mg

En la Figuras 6.2(a) y 6.2(b) se presentan correspondientemente las aleaciones Al-2%Mg y Al-4%Mg obtenidas por solidificación unidireccional, atacadas químicamente para la identificación del tipo de grano (columnar, equiaxial o con TCE) en la macroestructura.

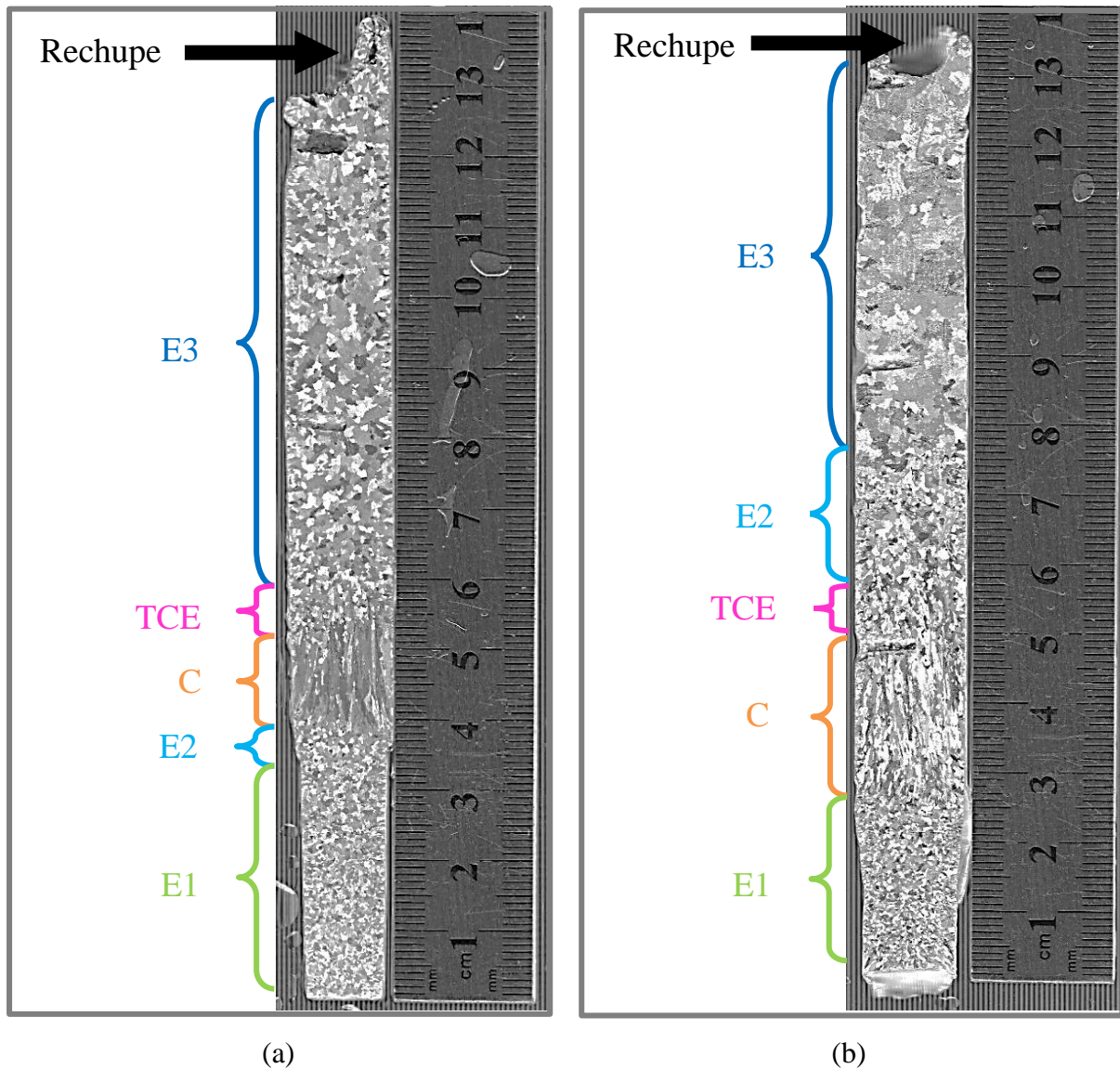


Figura 6.2. Macroestructura de las aleaciones Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) solidificadas unidireccionalmente.

Del análisis de la Figura 2, se observan para ambas aleaciones la formación de las zonas de estructura de granos acoquillados, compuesta de pequeños granos (cristales) equiaxiales con orientación cristalográfica aleatoria (también denominada zona chill), que se distribuyen en las superficies de contacto de la probeta metálica solidificada con el molde [6,7], principalmente en la zona inferior de las probetas, desde donde se realiza la extracción de calor. A partir de la zona anterior se pueden ver la formación de granos equiaxiales pequeños hacia el centro de la probeta (zona E1 en las Figuras 6.2(a) y 6.2(b)). Dado que el

frente de solidificación es vertical, se desarrollan condiciones con un gradiente de temperatura elevado (aproximadamente a 3,5 cm de la base de la probeta para la aleación Al-2%Mg y a 3 cm de la base de la probeta de Al-4%Mg) donde a partir de los granos equiaxiales se empiezan a formar cristales columnares (zona C en las Figuras 6.2(a) y 6.2(b)) por medio de un crecimiento selectivo y preferencial, paralelo a la dirección del flujo de extracción de calor. Sobre el frente de crecimiento de los granos columnares, los granos equiaxiales pueden encontrar las condiciones de nucleación y crecer en el líquido, provocando la transición de la estructura de grano columnar a equiaxial (TCE). Esta zona está definida en las Figuras 6.2(a) y 6.2(b) como TCE para ambas probetas de aleaciones Al-Mg.

En la zona TCE, los gradientes de temperatura decrecen, disminuyendo también la velocidad de extracción de calor y se generan las condiciones necesarias para la nucleación y el libre crecimiento de los granos equiaxiales (zona E3 para la aleación Al-2%Mg y zona E2 y E3 para la aleación Al-4%Mg). Particularmente para la aleación Al-2%Mg se selecciona la zona E2, como una zona de grano equiaxial de diferente tamaño que la zona E1 y E3.

En la Tabla 6.3 se presentan los promedios del tamaño de grano de las diferentes macroestructuras identificadas en la Figura 6.2. En la misma se puede observar que las estructuras equiaxiales E3 y TCE de la las probetas solidificadas de Al-2%Mg tienen menor tamaño promedio que las correspondientes estructuras de las probetas solidificadas de Al-4%Mg. Sin embargo, la estructura C de la aleación Al-2%Mg resultó de menor tamaño que la misma estructura de la aleación Al-4%Mg.

Tabla 6.3. Valores promedios de tamaño de grano para cada tipo de macroestructura y aleación Al-Mg.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de Grano</i>	<i>Tamaño promedio $\pm \sigma$ [mm]</i>
Al-2%Mg	E3	$0,65 \pm 0,31$
	TCE	$0,3 \pm 0,14$
	C	$2,8 \pm 1,62$
	E2	$0,21 \pm 0,13$
	E1	$0,34 \pm 0,17$
Al-4%Mg	E3	$0,98 \pm 0,38$
	E2	$0,46 \pm 0,18$
	TCE	$0,6 \pm 0,33$
	C	$1,11 \pm 0,56$
	E1	$0,32 \pm 0,15$

6.3.2 Solidificación de aleaciones Al-Si

En la Figura 6.3(a) y 6.3(b), se presentan las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si obtenidas por solidificación unidireccional, atacadas químicamente para la identificación del tipo de grano en la macroestructura.

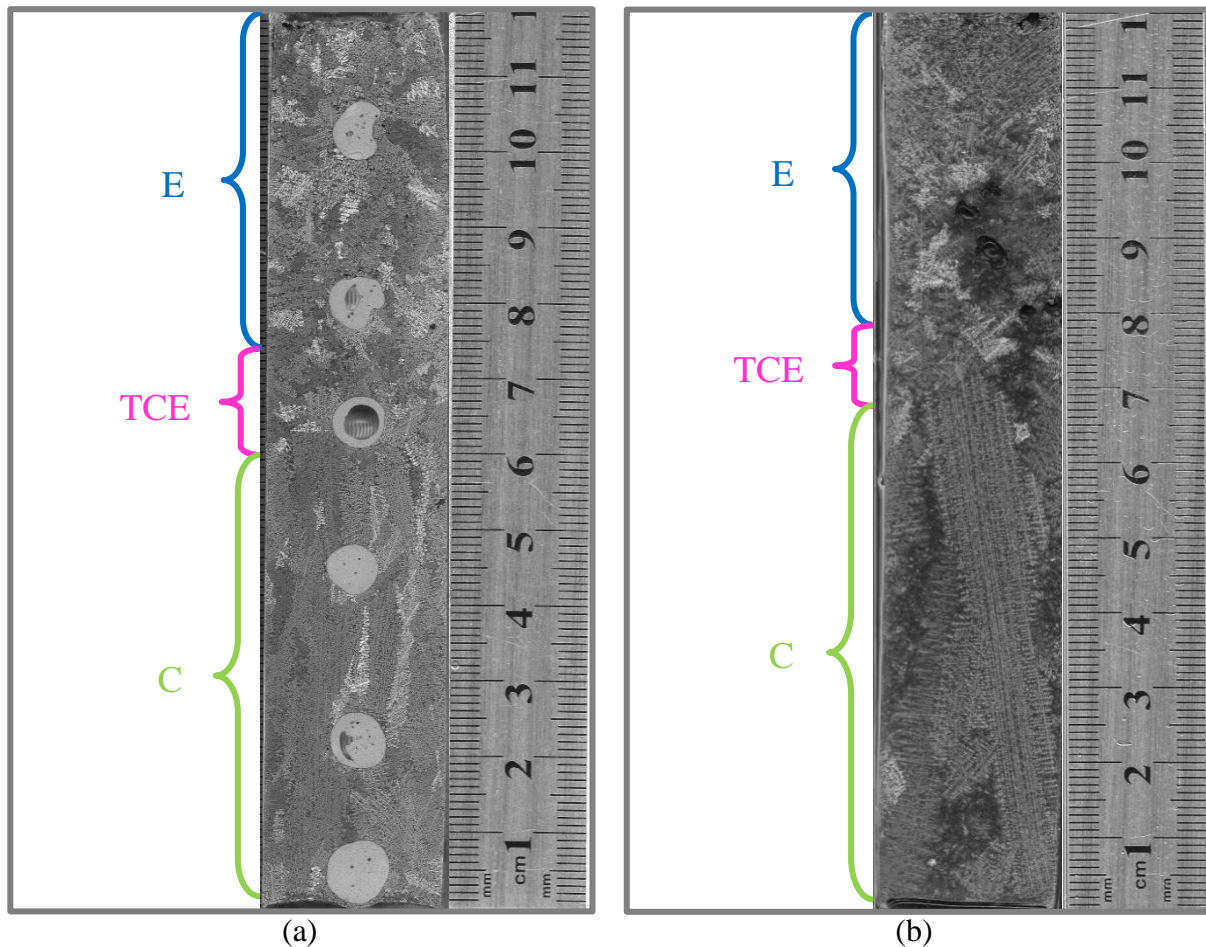


Figura 6.3. Macroestructura de las aleaciones Al-10%Si (a) y Al-12%Si (b) solidificadas unidireccionalmente.

Se observa en la Figura 6.3 que en ambas probetas revelaron la estructura de crecimiento en forma de dendritas, exponiéndose la microestructura de las aleaciones. A partir del análisis de la orientación, longitud y tamaño de las dendritas se puede definir la estructura de grano (o cristal) correspondiente a una zona específica, como se observan en la Figura 6.3.

En la zonas inferiores lindantes con la superficie de extracción de calor de la probetas de la aleación Al-10%Si (Figura 6.3(a)) y Al-12%Si (Figura 6.3(b)), se puede observar que las dendritas se desarrollaron en la dirección de extracción de calor y hacia la zona superior de la probeta, definiéndose así la zona columnar para la aleación Al-10%Si hasta aproximadamente los 6 cm desde la base de la probeta (Figura 6.3(a)), y para la aleación Al-12%Si hasta aproximadamente los 7 cm desde la base de la probeta (Figura 6.3(b)). Nótese que para la probeta de la aleación Al-10%Si (Figura 6.3(a)), las vainas de las termocupas impidieron el

crecimiento continuo de las dendritas y se produjo la nucleación de otras dendritas sobre dichas superficies, dejando una zona de menor tamaño de grano comparativamente con la aleación Al-12%Si.

Las zonas TCE en ambas probetas se encuentran delimitadas en una sección de aproximadamente 1cm de longitud directamente sobre las zonas columnares (Figura 6.3). Por su parte, las zonas equiaxiales tienen la misma altura para ambas probetas.

La diferencia entre los tamaños de grano entre las probetas de las aleaciones Al-Si se pueden observar en la Tabla 6.4. Mediante la misma tabla se demuestra que la única diferencia significativa entre tamaños de granos resulta en los granos columnares de las aleaciones, siendo la aleación Al-12%Si la de mayor tamaño.

Tabla 6.4. Valores promedios de tamaño de grano para cada tipo de macroestructura y aleación Al-Si.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de Grano</i>	<i>Tamaño promedio $\pm \sigma$ [mm]</i>
<i>Al-10%Si</i>	E	$4,87 \pm 2.03$
	TCE	$4,98 \pm 2.22$
	C	$19,85 \pm 8.73$
<i>Al-12%Si</i>	E	$5,26 \pm 2,07$
	TCE	$5,27 \pm 2,19$
	C	$27,86 \pm 25,16$

6.4 Ensayos electroquímicos

6.4.1 Corrección de caída Óhmica por agregado de sales solubles para aplicación en ensayos potenciodinámicos

Se realizaron experiencias para evaluar el método de corrección de caída óhmica por agregado de sales solubles o lo que se denomina electrolitos soporte, ya que existen

antecedentes que indican que es posible la reacción de las sales con el metal expuesto complejizando la interpretación de los resultados [8-11].

Para evaluar el método de corrección de caída óhmica, se dividieron las experiencias en dos etapas:

- En la primera etapa se desarrollaron curvas de polarización potenciodinámica en etanol SJ, con el agregado de sales de concentración 0,1 M. Estos ensayos se denominaron como “Altas concentraciones de electrolito soporte”.
- La segunda etapa consistió en la realización de ensayos de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica en etanol SJ, variando la concentración del electrolito soporte entre 0,01 y 0,001 M. Estos ensayos se denominaron “Bajas concentraciones de electrolito soporte”.

6.4.1.1 Polarización Potenciodinámica en altas concentraciones de electrolito soporte

Se analizaron las aleaciones solidificadas “in situ”: Al-10%Si, Al-12%Si, Al-2%Mg y Al-4%Mg (todas con estructuras de granos equiaxiales) en etanol SJ, utilizando como electrolitos soporte LiClO_4 y CH_3COOK de concentración 0,1 M.

Los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica en las distintas soluciones de electrolito soporte se presentan en las Figuras 6.4 y 6.5 para las aleaciones Al-Mg y en las Figuras 6.6 y 6.7 para las aleaciones Al-Si.

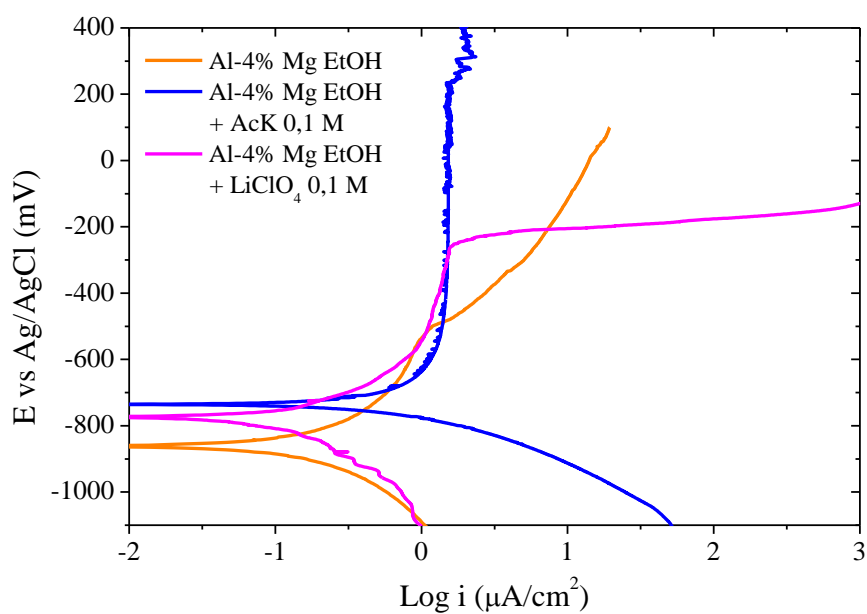


Figura 6.4. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + CH_3COOK 0,1 M y EtOH + LiClO_4 0,1 M.

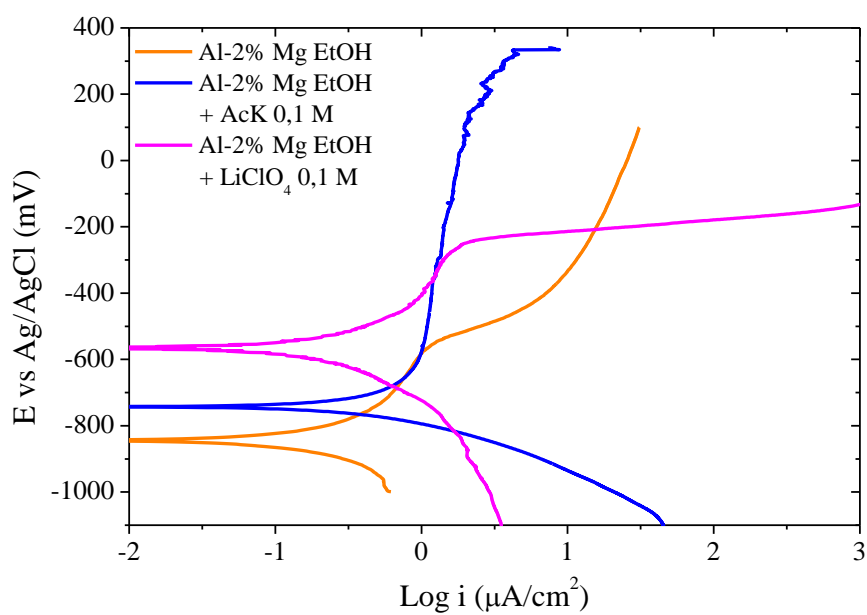


Figura 6.5. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-2%Mg en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + CH_3COOK 0,1 M y EtOH + LiClO_4 0,1 M.

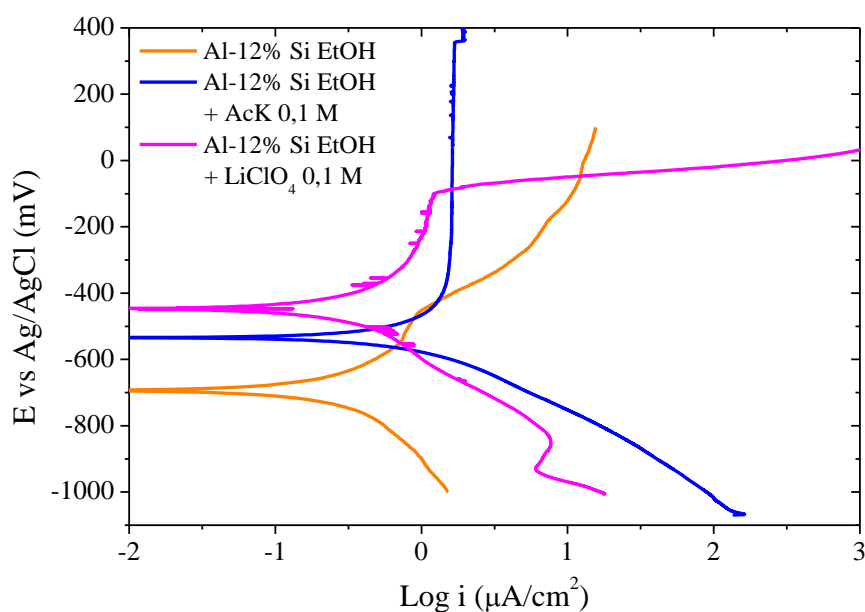


Figura 6.6. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-12%Si en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + CH_3COOK 0,1 M y EtOH + LiClO_4 0,1 M.

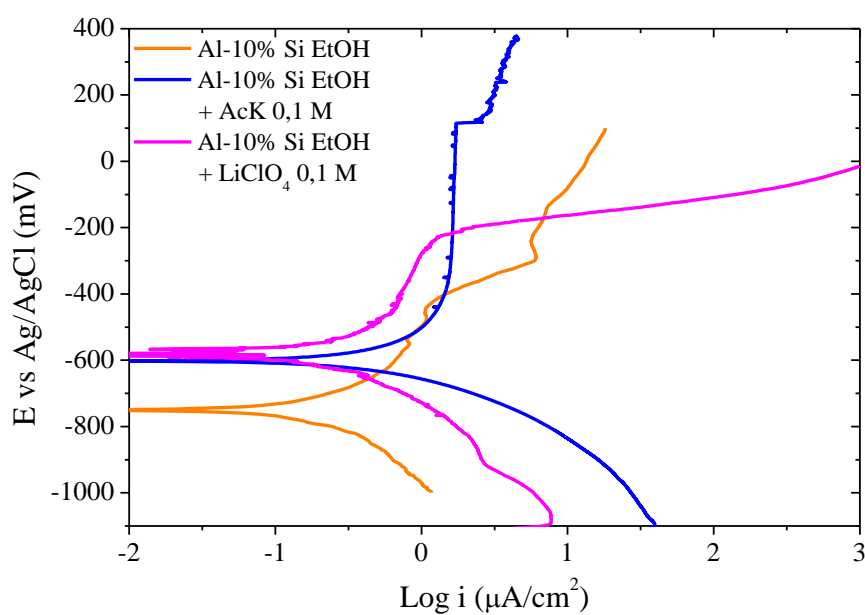


Figura 6.7. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-10%Si en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + CH_3COOK 0,1 M y EtOH + LiClO_4 0,1 M.

Los potenciales de corrosión obtenidos de las curvas potenciodinámicas de las Figuras 6.4-6.7 se volcaron en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Potenciales de corrosión (E_{corr} , en mV) para las aleaciones Al-Mg y Al-Si expuestas a etanol, etanol y LiClO_4 , y etanol y CH_3COOK .

Aleaciones	Soluciones		
	Etanol	Etanol + CH_3COOK 0,1 M	Etanol + LiClO_4 0,1 M
Al-12%Si	-693.2	-534,4	-446,4
Al-10%Si	-750.5	-602,3	-581,7
Al-4%Mg	-861.6	-735,3	-773,9
Al-2%Mg	-844.3	-742,5	-556,8

En general, para todas las aleaciones solidificadas “in situ” las curvas de polarización obtenidas utilizando LiClO_4 como electrolito soporte mostraron un incremento en el potencial de corrosión (E_{corr}) comparado con los ensayos realizados únicamente con etanol (Figura 6.4-6.7). Esto podría explicarse considerando que los iones Li^+ pueden reaccionar con el oxígeno disuelto y con los productos de corrosión e impurezas del medio, conformando una capa que puede adherirse a la superficie [12], y elevar los potenciales de corrosión a valores más nobles. Puede observarse que la adición de LiClO_4 , produce una zona de pseudopasivación seguida de un incremento abrupto de la corriente y a continuación una pendiente más pronunciada, comparándose con la curva de polarización potenciodinámica obtenida en etanol sin electrolito soporte. La formación de esta zona de pseudopasivación, puede atribuirse a la adsorción del anión perclorato (ClO_4^-) sobre la superficie de la aleación [9-11]

Por otro lado, dado que el medio electrolítico etanol + LiClO_4 fue preparado con una alta concentración de electrolito soporte (0,1 M) y que en las condiciones de ensayo (temperatura, rango de potencial barrido, existencia de un proceso de disolución anódica de un metal) se hace posible la reducción del ion ClO_4^- a Cl^- [13] según la ecuación (1)⁹, para todos

⁹ La reducción de ClO_4^- a Cl^- es un proceso complejo compuesto de varios pasos más elementales. En principio, la reducción puede ocurrir por catálisis generada por los átomos de hidrogeno adsorbidos en la superficie del metal, pero, si se tienen en cuenta todos los factores que estas ocurriendo, la reacción completa

los ensayos en etanol + 0,1 M de LiClO₄ se observó un potencial de picado más bajo y un aumento rápido de la corriente, comparativamente con las curvas en etanol sin electrolito soporte.



Para el caso particular de la aleación Al-4%Mg, en etanol + LiClO₄, el aumento del E_{corr} fue ligeramente menor respecto al aumento del E_{corr} de las demás aleaciones (ver Tabla 6.5), debido a que a medida que se tiene mayor concentración de magnesio en la aleación, la reacción del mismo con el oxígeno disuelto entra en competencia con el fenómeno de formación de óxidos de litio.

Los ensayos de polarización potenciodinámica en etanol + CH₃COOK (Figuras 6.4-6.7) describieron incrementos tanto de la zona de pasivación del material como de los E_{corr} de todas las aleaciones solidificadas “in situ” (ver Tabla 6.5), respecto de los resultados obtenidos en etanol sin electrolito soporte. Estos incrementos observados se deben a la adsorción de compuestos que se forman a partir de los productos de corrosión combinados con el ion acetato proveniente del electrolito soporte [14].

Se denotó en forma comparativa que para las aleaciones Al-Si (Figuras 6.6 y 6.7), el incremento del rango de pasivación fue en menor proporción que para el caso de las aleaciones Al-Mg (Figuras 6.4 y 6.5). Además, las aleaciones con mayor concentración de aleante (Al-12%Si y Al-4%Mg), registraron un mayor aumento del rango de pasivación.

“constituye un fenómeno que involucra varias ramas de la ciencia: electroquímica, ciencia de la corrosión, catálisis y procesos químicos heterogéneos”, según [13].

Resulta importante destacar, que para todas las pruebas realizadas, las impurezas del etanol proveniente de destilería pueden generar interacciones no deseadas con el electrolito soporte, modificando consecuentemente las mediciones electroquímicas.

6.4.1.2 Ensayos electroquímicos a bajas concentraciones de electrolito soporte

Para estudiar el efecto del agregado de electrolitos soporte a bajas concentraciones en etanol SJ, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica en la aleación Al-4%Mg (con estructura de granos equiaxiales) y con el agregado de LiClO_4 y CH_3COOK a concentraciones de 0,01 y 0,001 M.

6.4.1.2.1 Polarización potenciodinámica a bajas concentraciones de electrolito soporte

En la Figura 6.8 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg en las distintas concentraciones de LiClO_4 en etanol SJ. La adición de LiClO_4 0,01M y 0,001M al etanol modifica las curvas potenciodinámicas en referencia a las curvas obtenida en etanol sin electrolito, observándose una zona de pseudopasivación seguida de un incremento pronunciado de la corriente. Este cambio fue observado en la sección anterior (6.4.1.1), y es atribuido a la adsorción del ClO_4^- sobre la superficie de la aleación [9-11].

Según [15-18], las curvas medidas en etanol SJ con 0,01 y 0,001 M de LiClO_4 son similares a las curvas potenciodinámicas de una aleación de aluminio que sufre corrosión localizada en forma de picado. Además, se observa en la Figura 6.8 que el agregado de perclorato incrementa las corrientes de la zona de transpasivación, dando lugar a un material más reactivo para los mismos potenciales.

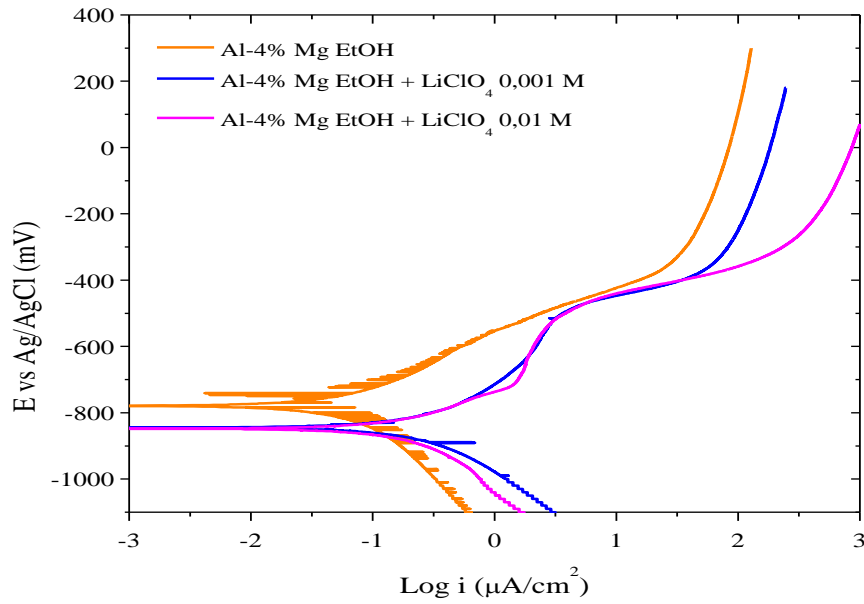


Figura 6.8. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + LiClO₄ 0,001M y EtOH + LiClO₄ 0,01M.

El poder oxidante del LiClO₄ aumenta la concentración de Al³⁺ según (2), que es la especie formadora de la capa de óxido protectora (Al₂O₃), en las condiciones de pH y temperaturas de trabajo [2], y a la vez el ClO₄⁻ se reduce a Cl⁻ según la ecuación (6.1) de la sección 6.4.1.1 , en una reacción catódica [13].



Al aumentar la concentración de ClO₄⁻ y Cl⁻ en la superficie del material, se produce la ruptura de la capa pasiva, por encima de cierta concentración límite, bajo la influencia de un campo eléctrico a través de la interfaz capa/solución [10]. El potencial de picado (E_p) se obtuvo cercano a los -500mV, lo cual concuerda con lo observado por Kolics [9], quien observó que E_p descendía a -400 mV luego de añadir cloruro a una solución de NaClO₄ (donde el potencial de picado para NaClO₄ fue de -0,2 V) para el aluminio puro, indicando que el Cl⁻ participa activamente en el proceso de picado del aluminio.

Las curvas de polarización potenciodinámicas de Al-4%Mg en etanol con el agregado de sales (Figura 6.8), también presentaron un cambio en la pendiente de la rama catódica con respecto a la curva en el etanol SJ, posiblemente debido a un efecto sinérgico entre la reacción de evolución del hidrógeno (3), de reducción del oxígeno (4) [3] y la reacción catódica del material:



Se observa que con el agregado de $LiClO_4$ en las concentraciones propuestas, se denota una leve disminución del E_{corr} , lo que tiene sentido ya que al disminuir la concentración de $LiClO_4$ (en 0,1, 0,01 y 0,001 M), los productos de reacción del ion Li^{+} [12] se producen en menor concentración, y no se evidencia un aumento del potencial debido a la deposición de los mismos sobre el material.

En la Figura 6.9 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg en etanol SJ con CH_3COOK 0,01 y 0,001 M.

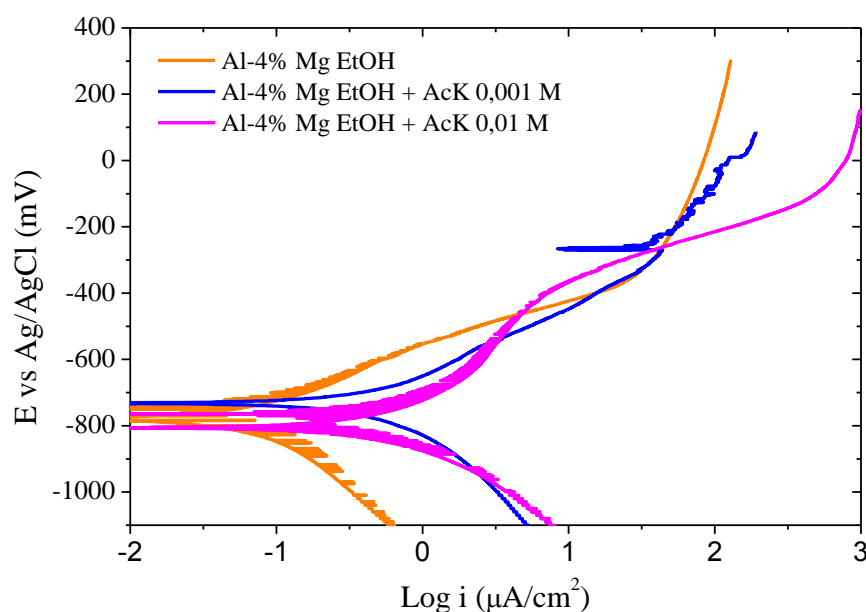


Figura 6.9. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg en las soluciones de etanol (EtOH), EtOH + AcK 0,001M y EtOH + AcK 0,01M.

Para la concentración baja de electrolito soporte (EtOH + 0,001M AcK), la curva en su rama anódica describe una disolución gradual del material hasta una zona de estabilización del potencial que se puede interpretar como una pasivación (similar a la curva sin electrolito soporte), mientras que, para una concentración más elevada de electrolito soporte (EtOH + 0,01M AcK) se forma una zona de pasivación más definida y de mayor extensión de potencial en comparación a la pseudopasivación obtenida utilizando LiClO_4 como electrolito soporte. Asimismo, dado que para la concentración de 0,1 M de CH_3COOK en solución etanólica (Figura 6.4) se observó en la rama anódica de las curvas la pasivación del material, se comprueba de esta manera que el aumento de la concentración del electrolito soporte CH_3COOK viene acompañado por el incremento en la interacción de las reacciones anódicas del sistema metal/solución.

En la zona catódica de las curvas de polarización potenciodinámica en etanol y CH_3COOK (Figura 6.9), no se identifican diferencias significativas respecto de las curvas en etanol SJ.

En cuanto al E_{corr} , no se observó una variación significativa con el agregado de CH_3COOK .

6.4.1.2.2 *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a bajas concentraciones de electrolito soporte*

Los ensayos de EIE se realizaron en forma posterior a la inmersión del material en etanol con el agregado del electrolito soporte durante 1 hora. Particularmente, para los ensayos de EIE en etanol SJ (EtOH) sin electrolito soporte, las mediciones se realizaron posterior a la inmersión del material en etanol durante 1 hora, y cambiando el alcohol por una solución acuosa de NaH_2PO_4 1% p/p, para evitar errores en las mediciones producidos por la baja conductividad del etanol [19-20].

En la Figura 6.10 se presentan los diagramas de Bode para la aleación Al4%Mg en (EtOH) y en EtOH + LiClO_4 0,01 M. Los ensayos de EIE en solución EtOH + LiClO_4 0,001 M no se pudieron medir, debido a la baja concentración del electrolito para aumentar la conductividad de la solución y a la interferencia en la medición asociada a ello. Se puede observar en la Figura 6.10, que los espectros del etanol con agregado de electrolito soporte presentan un desplazamiento hacia menores frecuencias y un decrecimiento del ángulo de fase, lo que puede deberse a las reacciones en la interfase metal/solución [21]. Además, puede observarse que la resistencia del medio con el agregado de sal es más elevada que la de solución acuosa (Figura 6.10).

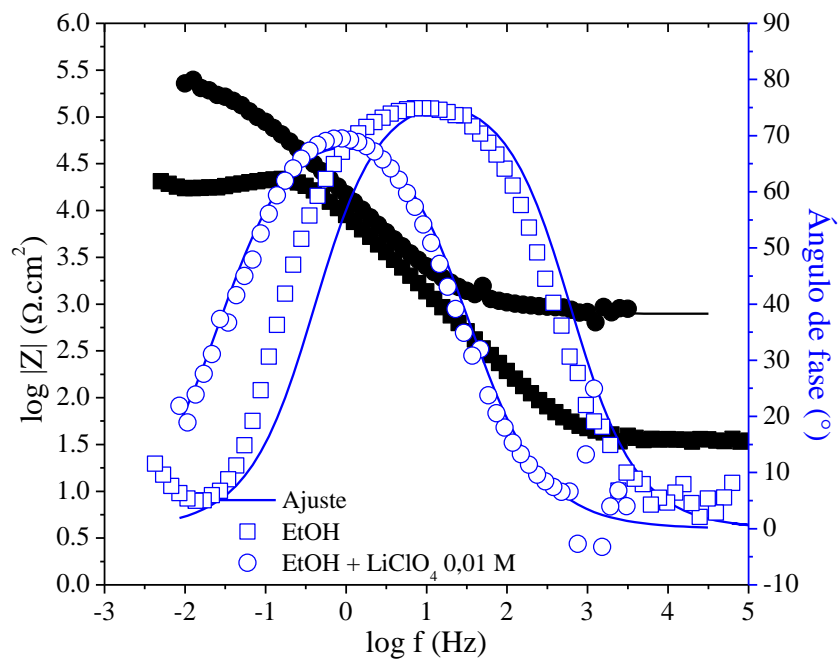


Figura 6.10. Diagramas de Bode para la aleación Al4%Mg en etanol (medido en NaH_2PO_4) y en $\text{EtOH} + \text{LiClO}_4$ 0,01M.

En la Figura 6.11 se presentan los diagramas de Bode para la aleación Al-4%Mg en EtOH , $\text{EtOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ 0,01 y $\text{EtOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ 0,001 M.

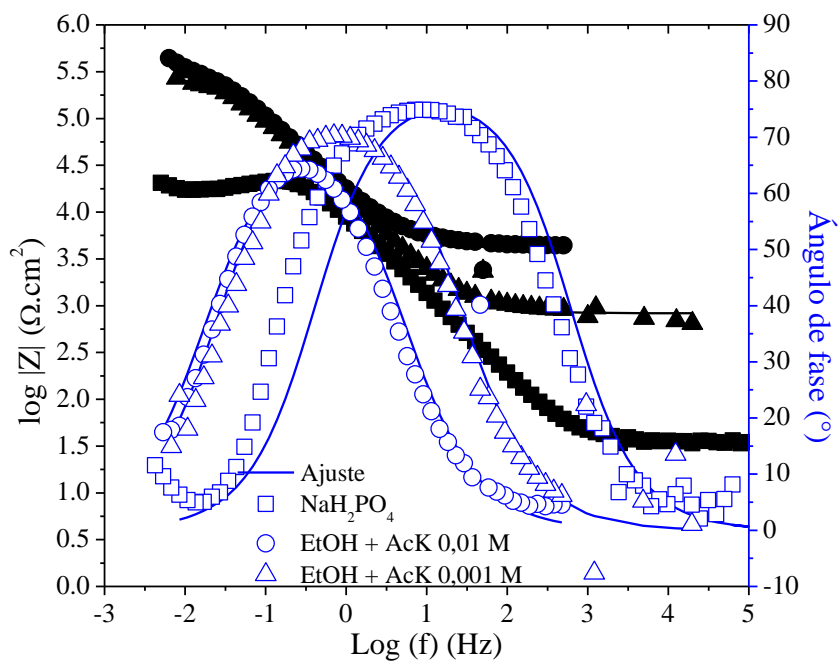


Figura 6.11. Diagramas de Bode para la aleación Al4%Mg en etanol (medido en NaH_2PO_4), en $\text{EtOH} + \text{AcK}$ 0,01 M y $\text{EtOH} + \text{AcK}$ 0,001M.

Comparando los espectros de EIE obtenidos en EtOH + CH₃COOK, a medida que se incrementa la concentración de la sal se observa un corrimiento de la elevación del ángulo de fase hacia frecuencias más altas, lo que determina la adsorción de las especies cargadas sobre la superficie del metal [21].

Los ajustes de EIE se realizaron con circuito equivalente de la Figura 6.12.

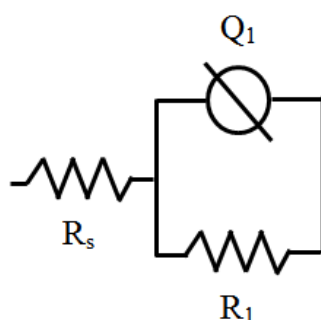


Figura 6.12. Circuito equivalente para todos los ajustes de las curvas de EIE de las Figuras 10 y 11.

El circuito equivalente obtenido mediante el ajuste de los espectros resultó similar para todos los ensayos de EIE. El mismo está conformado por la resistencia del medio (R_s), en serie con un elemento de fase constante (Q_1) y su coeficiente de identidad (n_1), asociado a una resistencia (R_1), que representa la capa de productos de corrosión en la interfase metal/solución. En la Tabla 6.6 se presentan los valores correspondientes a los elementos de ajuste del circuito equivalente para cada solución evaluada.

Tabla 6.6. Valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado.

Solución	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_1
EtOH + AcK 0,001M	3998,3	420,420	1,28E-05	0,83
EtOH + AcK 0,01M	829,0	295,680	1,41E-05	0,84
EtOH + LiClO₄ 0,01M	785,4	260,040	1,47E-05	0,82
EtOH	34,1(NaH ₂ PO ₄)	20,724	1,88E-05	0,88

Del análisis de la Tabla 6.6, se observa para las soluciones de etanol con CH_3COOK que al aumentar la concentración del electrolito disminuye la resistencia R_s de altas frecuencias, aumentando la conductividad de la solución. Para la solución de etanol con LiClO_4 , se obtuvo un R_s similar al de la solución $\text{EtOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ 0,01 M.

Con respecto a la resistencia de la capa de óxido sobre la superficie del material (R_I), ésta aumenta con el agregado de electrolitos soportes para todas las concentraciones en relación al valor de R_I medido en etanol. Esto demuestra que existe una interacción entre el electrolito soporte y el material (Al-4%Mg).

6.4.1.3 Discusión de los resultados sobre la corrección de caída óhmica por el agregado de sales solubles

Analizando los resultados obtenidos aplicando el método de corrección de caída óhmica por el agregado de sales solubles, resulta evidente que el uso de los electrolitos soporte seleccionados (LiClO_4 y CH_3COOK) producen ataque al material o adsorción y protección del mismo, interfiriendo en los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica. A modo de ejemplo, en la Figura 6.13 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Al-4%Mg en etanol, con corrección de caída óhmica por el agregado de electrolitos soporte y con corrección de caída óhmica con el método de cálculo del voltaje en función de la resistencia promedio estimada del medio.

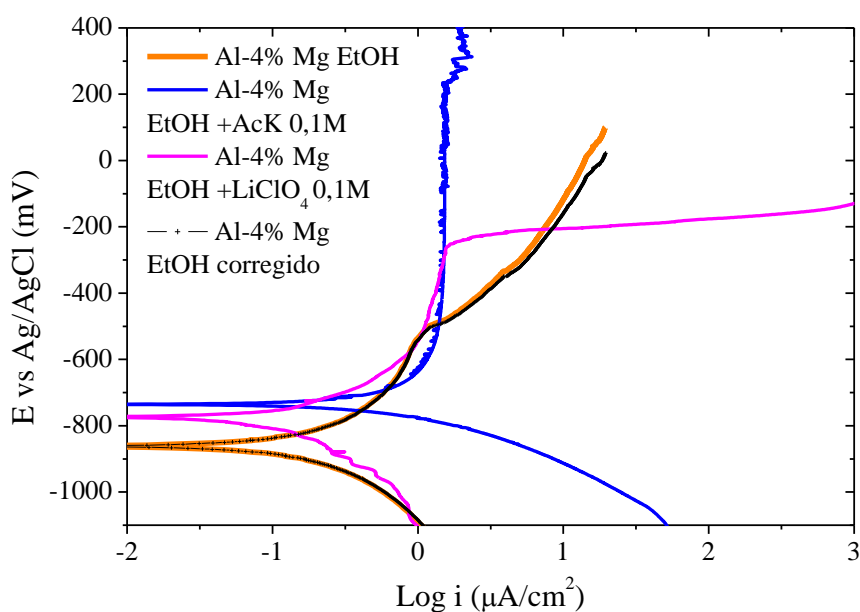


Figura 6.13. Curvas potenciodinámicas de la aleación Al-4%Mg en etanol SJ, con electrolitos soporte y con corrección de caída óhmica con el método de cálculo del voltaje (en el gráfico representado por EtOH corregido).

Comparativamente entre la curva de la aleación Al-4%Mg en etanol y la curva corregida por el método de cálculo de voltaje, se puede observar en la Figura 6.13 que en el rango de densidad de corriente por debajo de los $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ la caída óhmica no afecta a la medición electroquímica con la disposición adoptada de los electrodos en la celda. Sin embargo, sobre los $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ la caída óhmica empieza a influenciar a la polarización (dado que la caída óhmica se incrementa cuando aumenta la polarización [22]), pero como la diferencia no es significativa para esa zona de la curva, se puede decir que el método de corrección de caída óhmica por cálculo del voltaje es efectivo para el rango de potenciales ensayados.

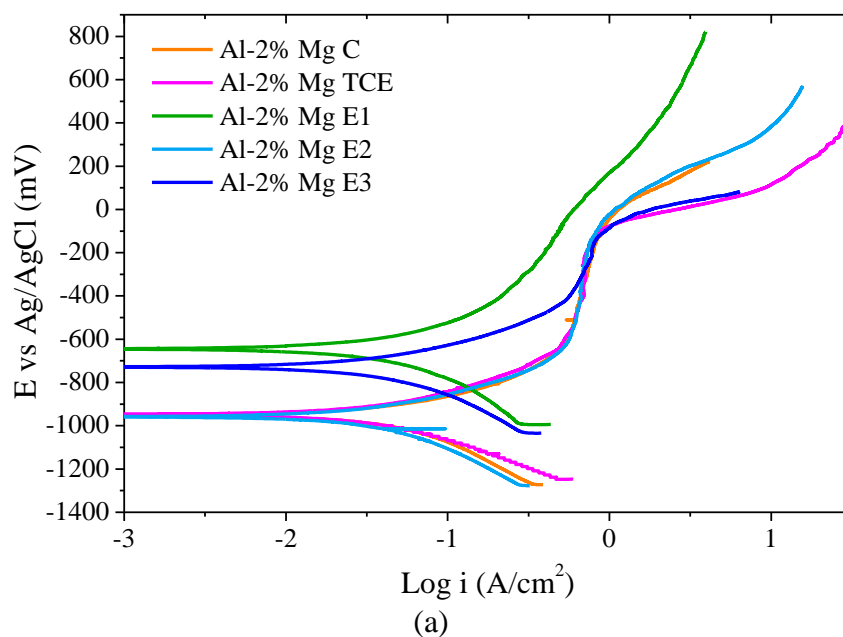
Por lo tanto, las correcciones de las caídas óhmicas en los ensayos de polarización potenciodinámica realizados en esta Tesis Doctoral fueron corregidas mediante el método de cálculo del voltaje mediante estimación de la resistencia del medio.

6.4.2 Ensayos electroquímicos en aleaciones solidificadas “in situ”

6.4.2.1 Polarización potenciodinámica, extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización aplicados a aleaciones Al-Mg

Con el objetivo de comparar la influencia de la morfología de la macroestructura y del contenido del aleante en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Mg expuestas a etanoles de diferentes composiciones, en esta sección, se presentan los ensayos de polarización potenciodinámica en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ para las aleaciones Al-2%Mg y Al-4%Mg con sus diferentes macroestructuras.

En la Figuras 6.14, 6.15 y 6.16 pueden observarse las curvas de polarización potenciodinámicas para cada macroestructura de las aleaciones Al-2%Mg y Al-4%Mg a diferentes composiciones de etanol.



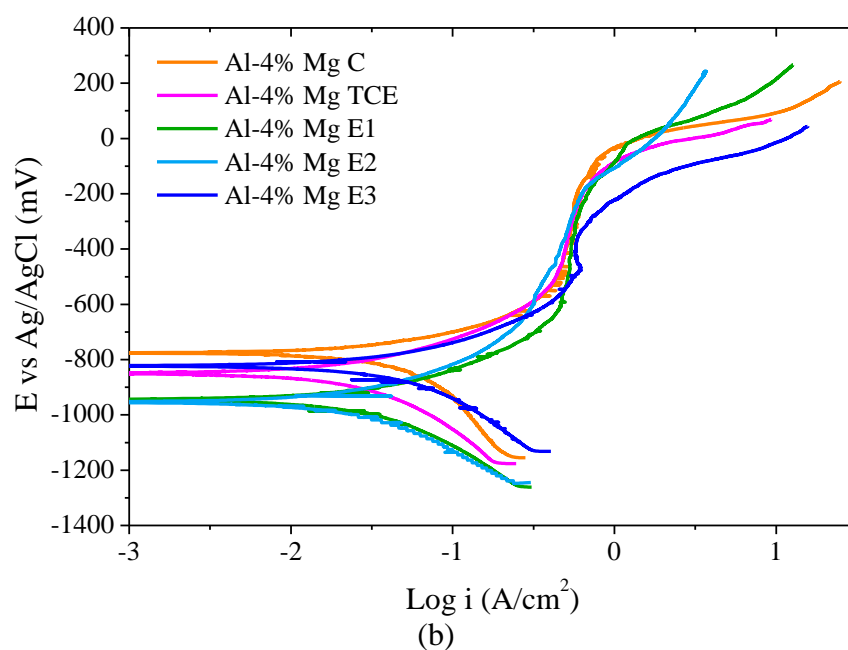
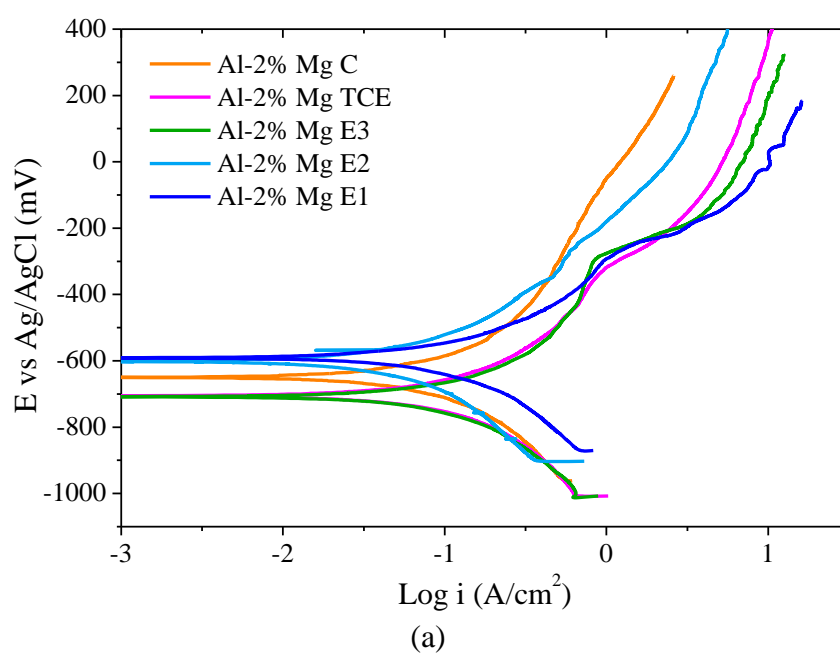


Figura 6.14. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol anhidro para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b).



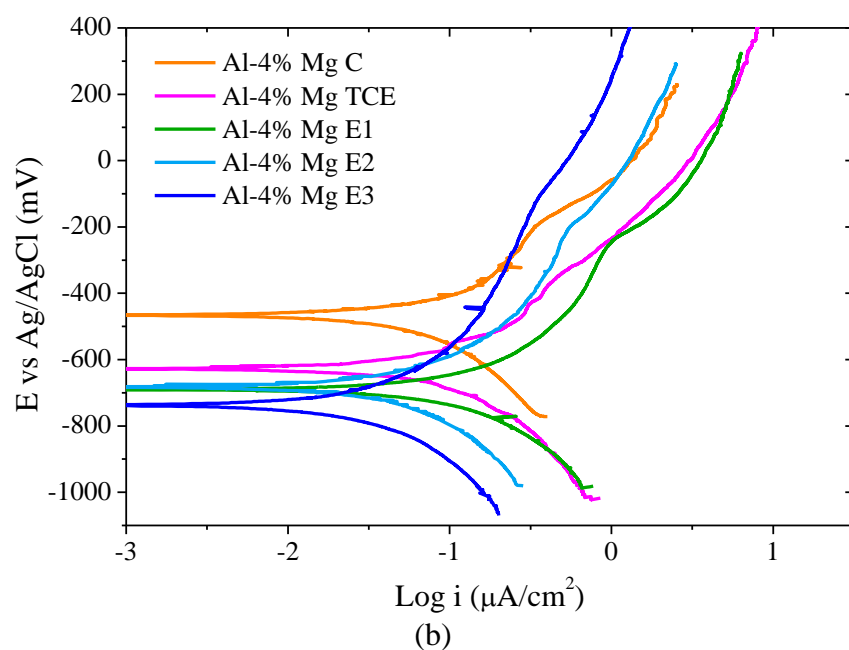
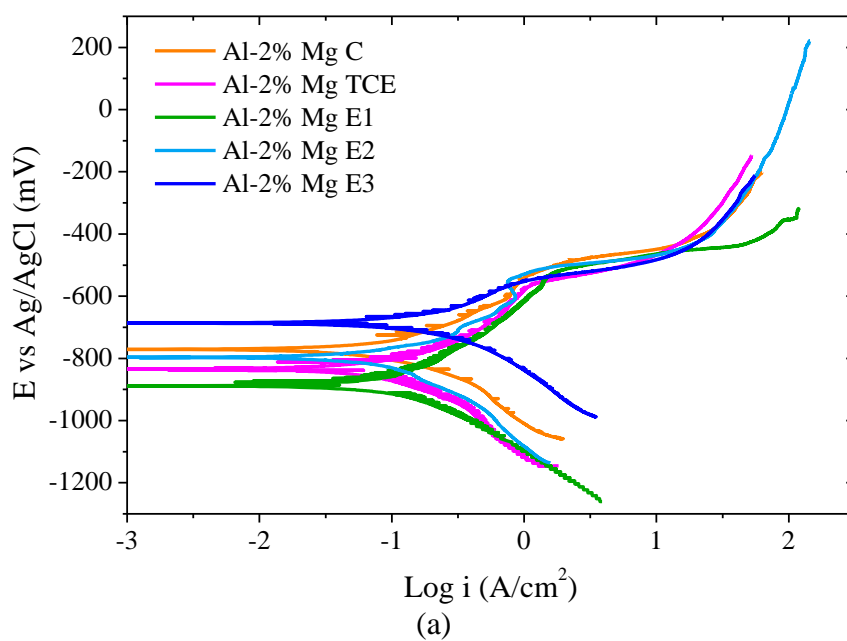


Figura 6.15. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol 96° para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b).



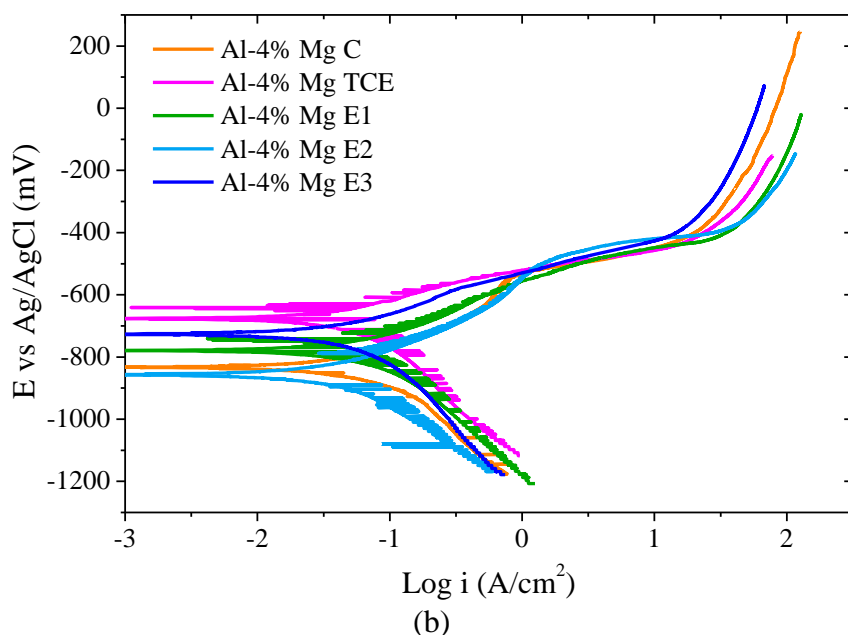


Figura 6.16. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol SJ para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b).

Comparando las curvas potenciodinámicas en etanol anhidro (Figura 6.14), para todas las macroestructuras de las aleaciones Al-2%Mg y Al4%-Mg, puede observarse que la rama anódica de las curvas describen una zona de pasivación marcada (entre -400 a -200 mV de extensión), que finaliza en el aumento de la corriente cerca de los -300 y 0 mV. La pasivación del material es propio del aluminio, y consiste en la formación de dos películas de Al_2O_3 , una película porosa externa y una delgada compacta sobre la superficie del metal [23]. Por su parte, el magnesio en ausencia de agua puede formar una película de óxido compuesta por MgO, y esta capa puede superponerse sobre las de Al_2O_3 [24-26].

En la Tabla 6.7 se presentan los valores de potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización (R_p), corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}), obtenidos por el método de extrapolación de Tafel y polarización lineal sobre las curvas potenciodinámicas de las aleaciones y sus estructuras de granos en etanol anhidro. Puede observarse que los E_{corr} para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg en etanol anhidro se encuentran en un rango más amplio de valores (entre -600 y -960 mV), con respecto al rango

de los E_{corr} medidos para el Al-4%Mg (entre -775 y -900 mV). En general, la aleación Al-4%Mg presenta menores valores de E_{corr} en comparación con la aleación Al-2%Mg, lo que podría explicarse teniéndose en cuenta que el potencial de electrodo estándar del Mg en medio acuoso ($E_{0Mg} = -2370$ mV) es menor al del Al ($E_{0Al} = -1660$ mV) [3, 22].

Tabla 6.7. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Mg con diferentes estructuras de granos en etanol anhidro.

Aleación	Estructura de grano	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/año)
Al-2%Mg	<i>E1</i>	-606,72	1016,97	0,021	0,00023
	<i>E2</i>	-958,17	1220,20	0,019	0,00021
	<i>E3</i>	-728,63	1223,78	0,018	0,00019
	<i>TCE</i>	837,24	627,7	0,035	0,00038
	<i>C</i>	-705,99	849,20	0,027	0,00029
Al-4%Mg	<i>E1</i>	-913,75	1353,08	0,019	0,00020
	<i>E2</i>	-954,00	1739,21	0,012	0,00014
	<i>E3</i>	-823,01	1040,76	0,021	0,00023
	<i>TCE</i>	-849,91	1845,28	0,012	0,00013
	<i>C</i>	-775,88	953,77	0,025	0,00027

Por otra parte, los valores de R_p de la Tabla 6.7 muestran que al aumentar la cantidad de magnesio en la aleación aumenta la resistencia a la polarización, disminuyendo correspondientemente el i_{corr} y el V_{corr} para todas las estructuras en forma general.

Para el Al-2%Mg se observa que el R_p varía según la estructura en el siguiente orden: $E3 \sim E2 > E1 > C > TCE$, mostrando que las estructuras equiaxiales poseen mayor resistencia a la corrosión que la estructura columnar y de TCE. Para la aleación Al-4%Mg el comportamiento del R_p varía según la estructura en el siguiente orden: $TCE > E2 > E1 > E3 > C$, y a diferencia de

lo que ocurre con la aleación Al-2%Mg, la resistencia a la corrosión de la estructura TCE es mayor que la columnar.

Comparando las curvas potenciodinámicas en etanol 96° (Figura 6.15) con respecto a las curvas en el etanol anhidro (Figura 6.14), tanto para el Al-2%Mg y el Al-4%Mg, puede observarse que el E_{corr} para todas estructuras de granos aumentaron sus valores hasta alrededor de los -600 mV, pudiendo producirse este fenómeno por la formación de una capa de $Mg(OH)_2$ sobre la capa de MgO (dado que el $Mg(OH)_2$ es termodinámicamente más estable que el MgO en solución acuosa) y ambas sobre la capa de Al_2O_3 [27-29]. Además, en la Figura 6.15 puede identificarse la desaparición de la zona pasiva que se observaba en las curvas potenciodinámicas obtenidas en alcohol anhidro (Figura 6.14) y la formación de una zona de pseudopasivación [30]. Esto se debe al aumento de la cantidad de agua en solución (aproximadamente de 4% v/v), lo que incrementa la conductividad del medio, y consecuentemente aumenta las velocidades de disolución de las capas de óxido sobre las probetas metálicas. Asimismo, para valores de pH de la solución entre 6 y 7 [2], las capas de óxidos e hidróxidos de magnesio tienen poca estabilidad y puede ocurrir una disolución preferencial en las zonas de mayor concentración de magnesio.

En la tabla 6.8 se resumen los valores de E_{corr} y R_p obtenidos por el método de extrapolación de Tafel y polarización lineal sobre las curvas potenciodinámicas de las aleaciones y sus estructuras de granos en etanol 96°.

Tabla 6.8. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Mg con diferentes estructuras de granos en etanol 96°.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Al-2%Mg	<i>E1</i>	-708,38	491,99	0,046	0,00050
	<i>E2</i>	-601,08	829,29	0,026	0,00029
	<i>E3</i>	-591,25	573,75	0,038	0,00041
	<i>TCE</i>	-706,13	463,96	0,049	0,00053
	<i>C</i>	-649,96	543,23	0,044	0,00048
Al-4%Mg	<i>E1</i>	-689,99	465,31	0,049	0,00053
	<i>E2</i>	-682,99	1225,33	0,019	0,00020
	<i>E3</i>	-738,00	1654,71	0,014	0,00015
	<i>TCE</i>	-628,00	683,73	0,032	0,00035
	<i>C</i>	-465,99	771,13	0,031	0,00033

Según los resultados volcados en la tabla anterior se observa que el R_p para la aleación Al-2%Mg varía según la estructura en el siguiente orden: E2>E3>C>E1>TCE, evidenciándose que las estructuras equiaxiales tienen mayor resistencia a la corrosión que las estructuras columnar y de TCE para el etanol hidratado. Dentro de las estructuras equiaxiales, se observa que la estructura de menor tamaño de grano (E1) tiene la mayor resistencia a la corrosión. Para la aleación Al-4%Mg la variación de R_p (Tabla 6.8) fue en el siguiente orden: E3>E2>C>TCE>E1, obteniéndose la mayor resistencia a la corrosión con la estructura equiaxial de mayor tamaño de grano (E3).

Al compararse el R_p entre las aleaciones Al-2%Mg y el Al-4%Mg en etanol 96° (Figura 6.15), se observa que la resistencia a la corrosión del Al-2%Mg sigue siendo menor que la de Al-4%Mg, tanto para las estructuras equiaxiales como para las estructuras columnar

y TCE. Estos resultados demuestran que el incremento de contenido de magnesio en la aleación puede mejorar las propiedades frente a la corrosión en etanol hidratado.

Las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para las aleaciones Al-Mg en etanol SJ se presentan en la Figura 6.16. Puede observarse en dicha figura una disminución en los E_{corr} hacia valores menos nobles (más activos), y el desplazamiento de las curvas hacia corrientes más altas para todas las aleaciones y sus estructuras de granos, con respecto a las curvas obtenidas en etanol 96°. Además, las zonas de pseudopasivación de las curvas en etanol SJ cambian abruptamente de pendiente y se define un punto alrededor de los -500 mV donde ocurre el aumento de la corriente en forma continua. Estos cambios pueden atribuirse al aumento de la conductividad del medio por la presencia de ácido acético y de iones agresivos, los cuales también pueden desestabilizar la capa pasiva y producir corrosión localizada en forma de picado [22]. Asimismo, las curvas de la Figura 6.15 son similares a las obtenidas en aluminio puro en soluciones acuosas en presencia de iones agresivos como el Cl^- [18, 23, 31, 32], justificándose el mecanismo de corrosión por picado en las aleaciones Al-Mg cuando son expuestas a etanol SJ.

En la Tabla 6.9 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos por el método de extrapolación de Tafel y polarización lineal sobre las curvas potenciodinámicas de las aleaciones y sus estructuras de granos en etanol SJ. Puede observarse que para la aleación Al-2%Mg los valores de R_p decrecen comparativamente con los valores obtenidos en los medios anteriores, incrementándose correspondientemente i_{corr} y V_{corr} . Las estructuras de granos con menor R_p fueron las equiaxiales y el orden de variación fue el siguiente: C≈TCE>E2>E1>E3.

Tabla 6.9. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Mg con diferentes estructuras de granos en etanol SJ.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Al-2%Mg	<i>E1</i>	-891	278,4	0,08	0,00087
	<i>E2</i>	-746	296,36	0,08	0,00087
	<i>E3</i>	-686	197,79	0,11	0,0012
	<i>TCE</i>	-835	302,27	0,072	0,00078
	<i>C</i>	-771	303,83	0,071	0,00078
Al-4%Mg	<i>E1</i>	-780	598,79	0,036	0,0004
	<i>E2</i>	-857	1173	0,018	0,0002
	<i>E3</i>	-727	864,02	0,025	0,00027
	<i>TCE</i>	-678	635,89	0,037	0,00041
	<i>C</i>	-833	649,58	0,033	0,00036

Para la aleación Al-4%Mg también puede observarse en la Tabla 6.9 una reducción en los valores de R_p , pero a diferencia de la aleación con menor porcentaje de magnesio, los valores de resistencia a la polarización varían en el siguiente orden: E2>E3>C>TCE>E1.

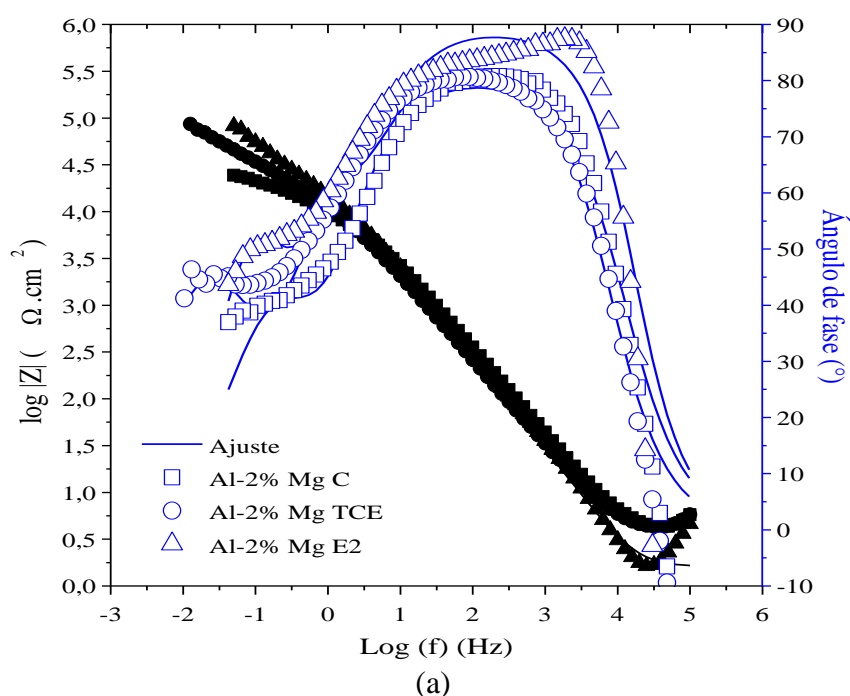
Asimismo, para ambas aleaciones en etanol SJ, la mayor resistencia a la corrosión se observó en la aleación Al-4%Mg con estructura de grano equiaxial, demostrándose que el incremento en el contenido de magnesio en la aleación de aluminio aumenta la resistencia a la corrosión.

6.4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada a aleaciones Al-Mg

La aplicación directa de la técnica de EIE sobre las aleaciones expuestas a bioetanol es un proceso por demás complejo, considerando que i) el uso de bioetanol como medio electrolítico para análisis es casi imposible debido a la elevada resistencia del medio y los

errores producidos por el equipo de medición y ii) si bien el cambio de electrolito logra disminuir la resistencia del medio, los datos registrados pueden diferir de los obtenidos con otras técnicas, ya sea por la naturaleza de la técnica (p. e. no destructiva y que no requiere sacar del equilibrio electroquímico al sistema para lograr la medición [33]) como así también, por la influencia del electrolito soporte utilizado sobre el material metálico. Por lo tanto, la técnica de EIE aplicada en esta sección tiene como objetivo principal la caracterización de la interfase metal/solución, luego de la inmersión de los materiales en etanol durante 16 horas. Asimismo, para simplificar el análisis de EIE se eligió a la estructura equiaxial E2 como representativa de las otras estructuras equiaxiales.

En las Figuras 6.17, 6.18 y 6.19 se presentan los diagramas de Bode para las aleación Al-2%Mg y Al-4%Mg y sus diferentes estructuras de granos en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ, mientras que en las Figuras 6.20, 6.21 y 6.22 se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes.



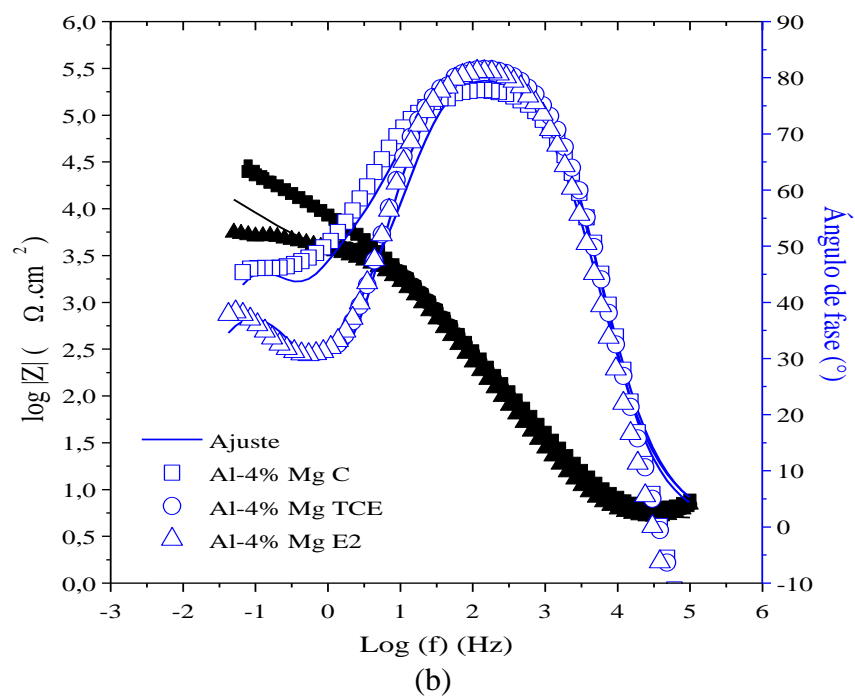
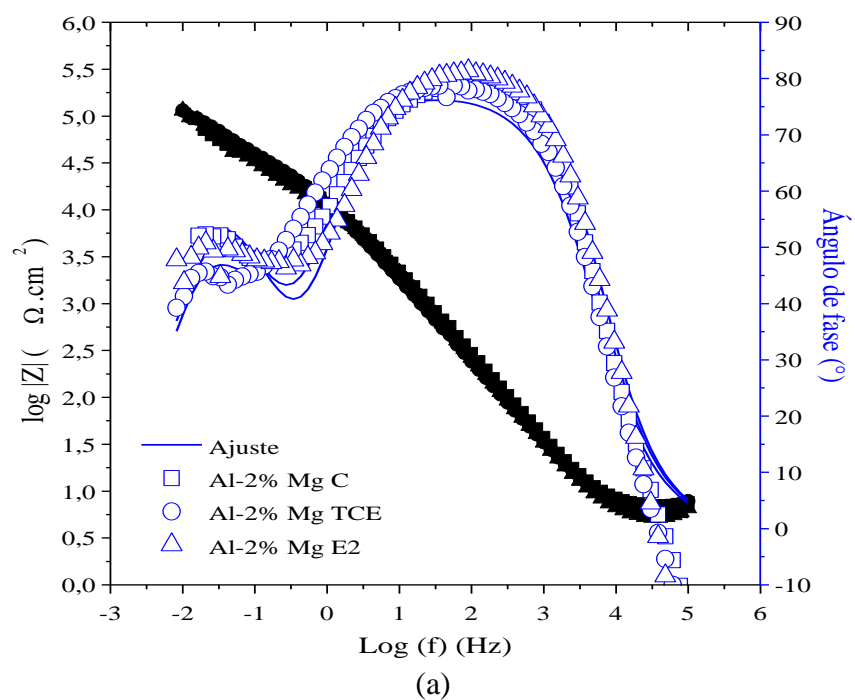


Figura 6.17. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol anhidro.



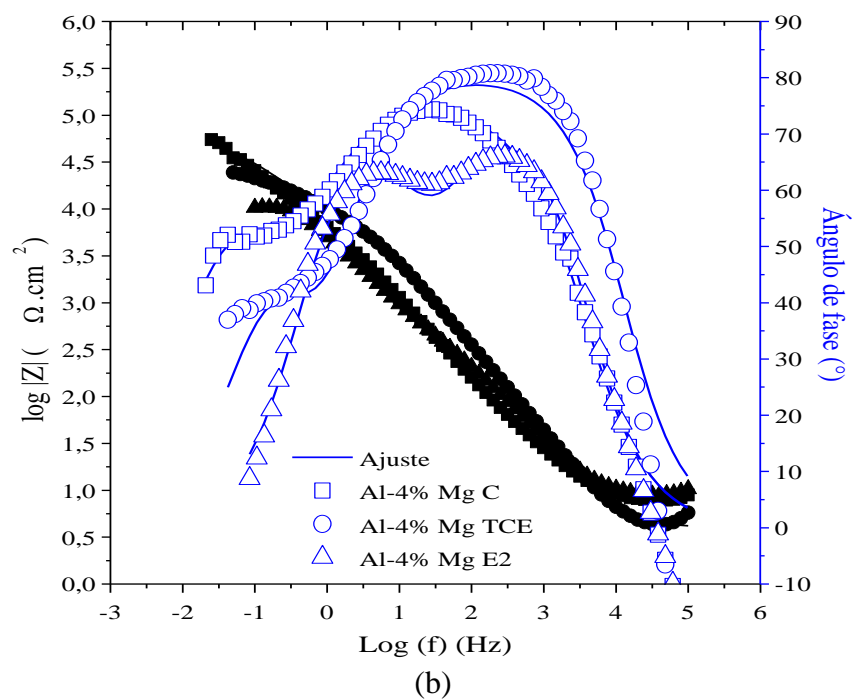
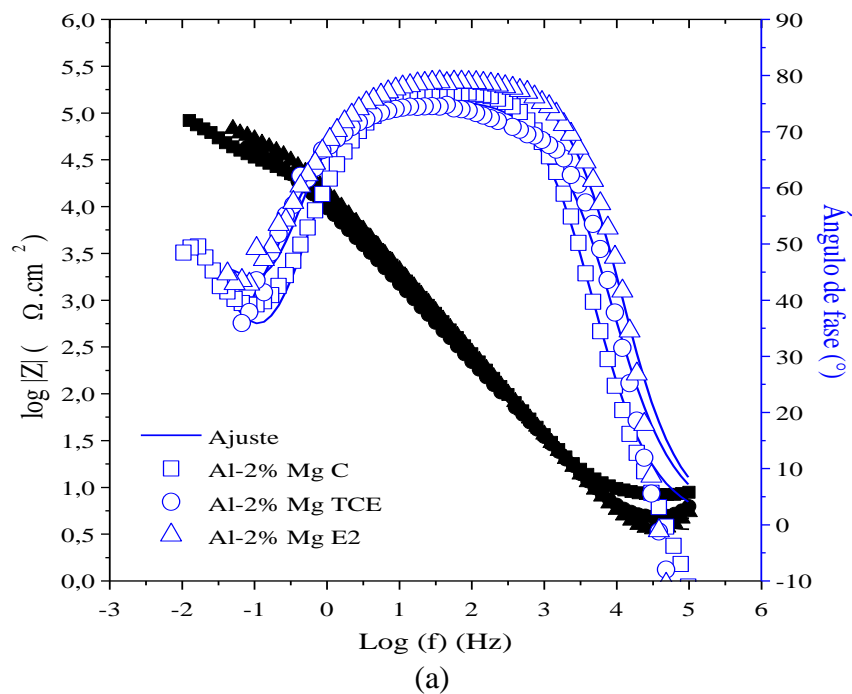


Figura 6.18. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol °96.



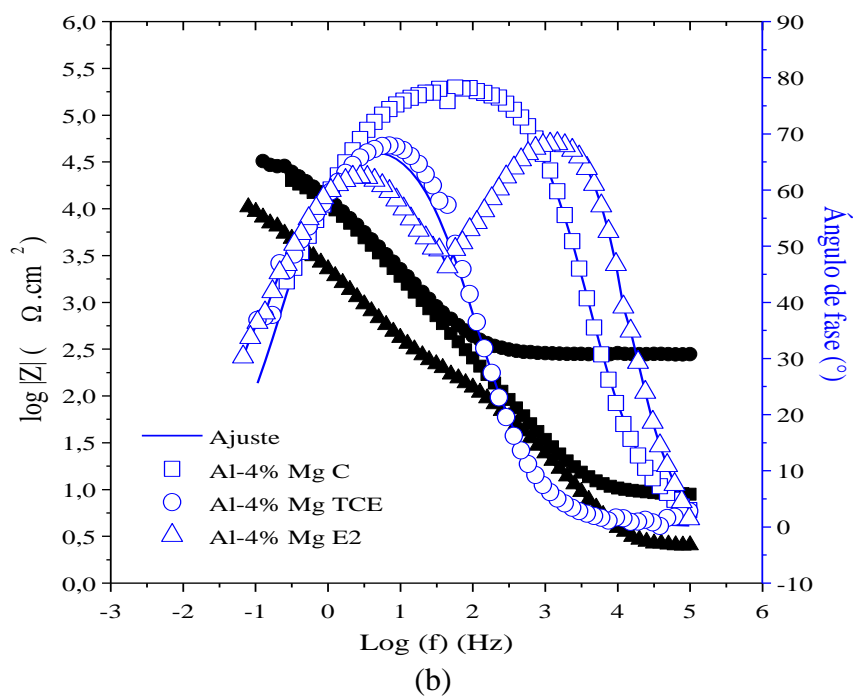
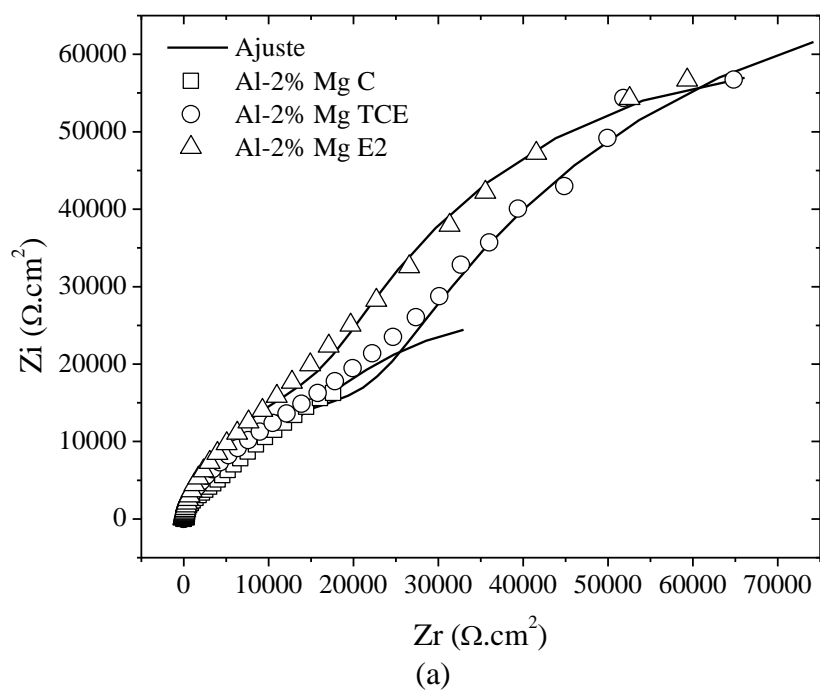


Figura 6.19. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol SJ.



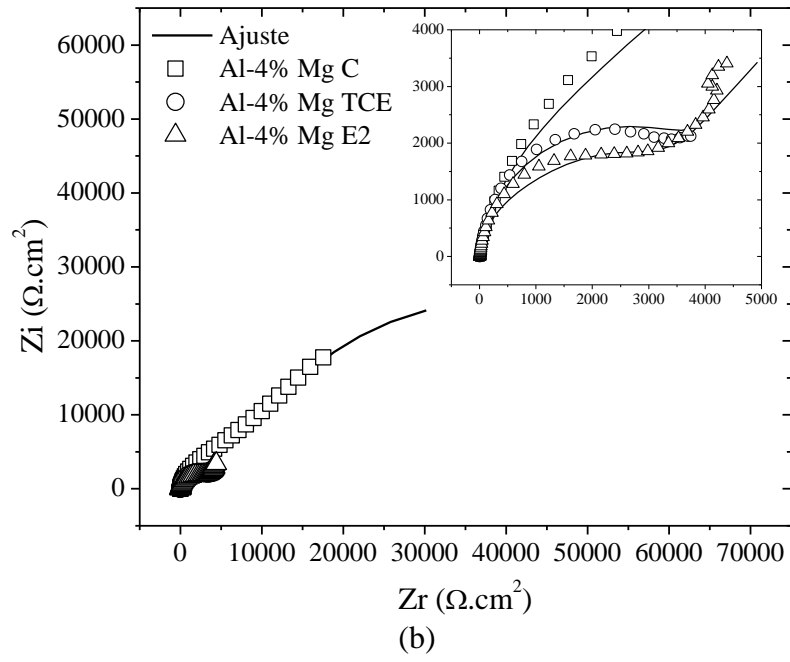
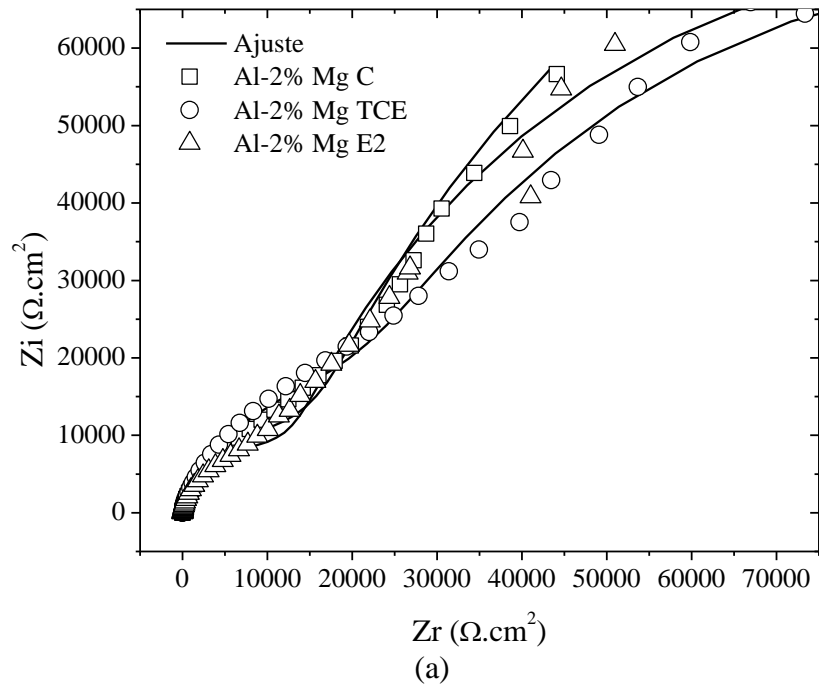


Figura 6.20. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol anhidro.



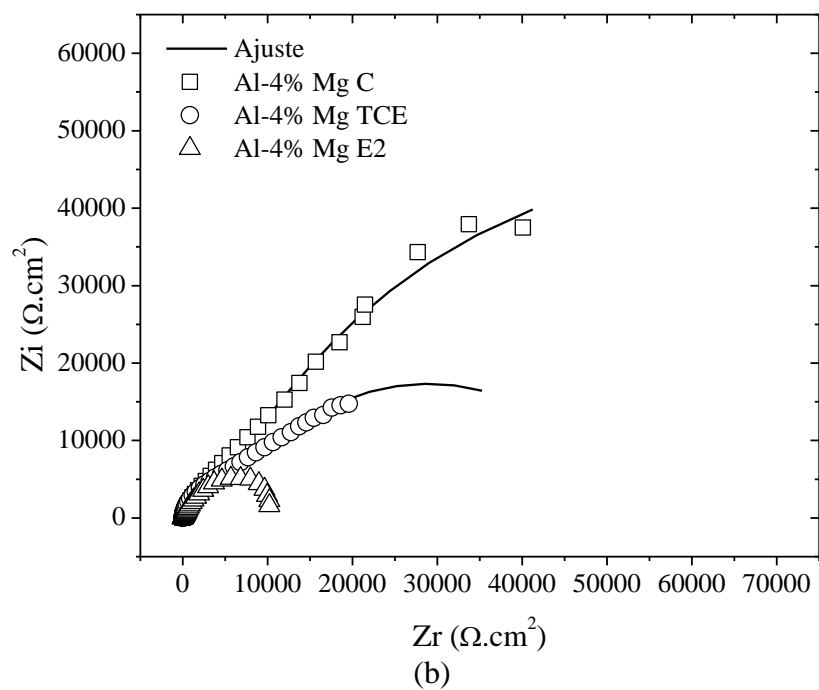
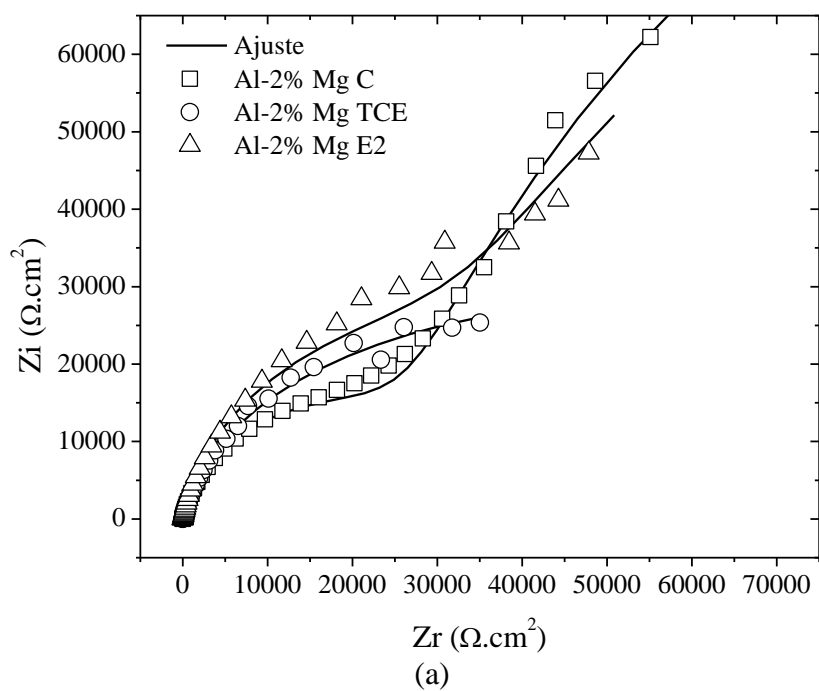


Figura 6.21. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol °96.



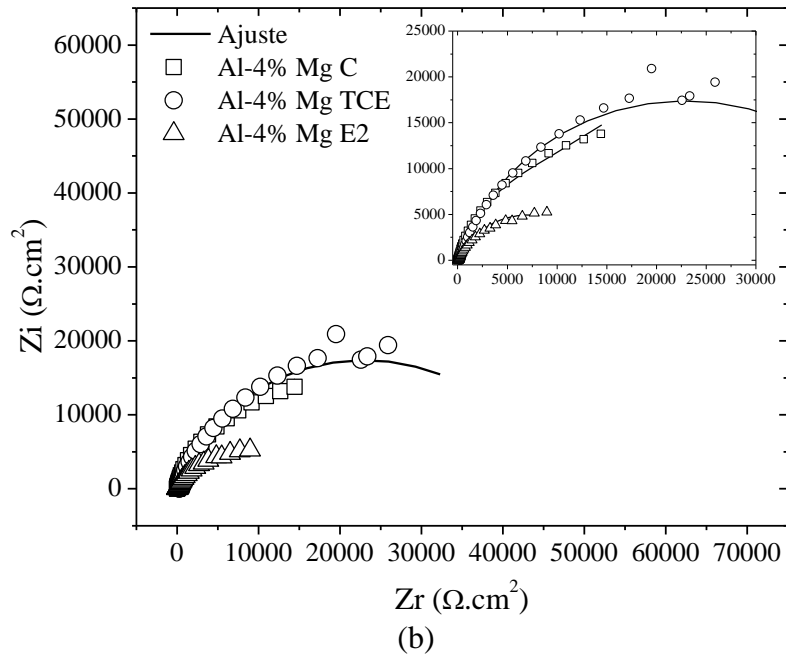
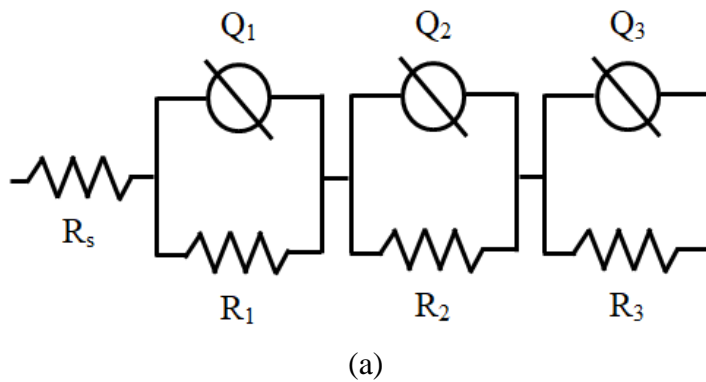
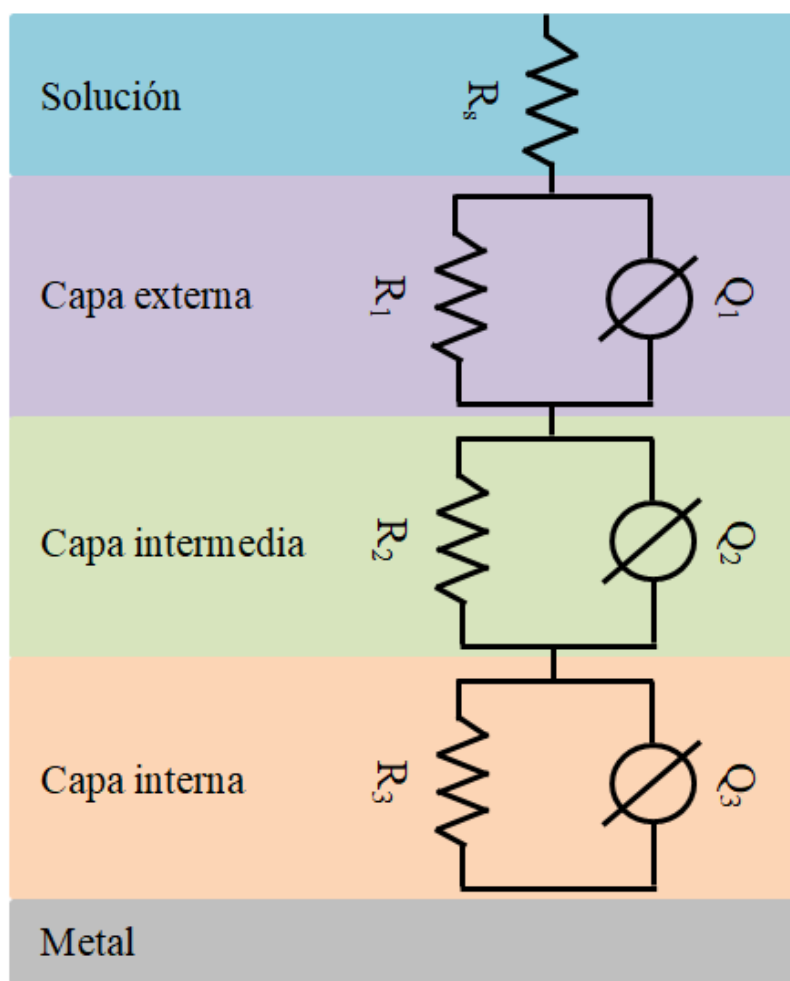


Figura 6.22. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-2%Mg (a) y Al-4%Mg (b) en etanol SJ.

El ajuste de los datos de impedancia se realizó con un circuito equivalente común para ambas aleaciones y sus diferentes estructuras de granos, como se muestra en la Figura 6.23. Dicho circuito consta de una resistencia de la solución (R_s) en serie con tres elementos RQ consecutivos (específicamente cada uno de estos elementos está constituido por un elemento resistivo (R), en paralelo con un elemento de fase constante Q y su respectivo coeficiente de identidad o exponente n). Se puede suponer que el circuito obtenido describe la existencia de tres capas consecutivas y superpuestas sobre la superficie del metal [34-36].





(b)

Figura 6.23. Circuito equivalente para todos los ajustes de las curvas de EIE de las Figuras 16 a 21 (a) y modelo físico de las capas pasivas de óxidos de las aleaciones Al-Mg expuestas a etanol (b).

De acuerdo con [28], las aleaciones de aluminio con magnesio pueden formar múltiples capas de óxidos superpuestas sobre la superficie del material, donde la capa interna es rica en óxido de aluminio, la capa intermedia en óxido de magnesio, y la capa externa en hidróxidos de aluminio y magnesio. Esto se puede explicar debido a que las capas pasivas de óxido se forman por la migración de los iones Al^{+3} y Mg^{+2} hacia el exterior, siendo la movilidad relativa del Mg^{+2} mayor al del Al^{+3} y considerando además, que la afinidad del magnesio hacia el oxígeno es mayor que la afinidad del Al hacia el oxígeno (energía de enlace metal-oxígeno: $\text{Mg-O} = 166 \text{ kJ/mol}$; $\text{Al-O} = 2802 \text{ kJ/mol}$) [37]. Por otra parte, resulta

importante destacar que la solubilidad relativa (al agua) del O_2 en etanol es de 1,033 [38], comprobándose que existe oxígeno suficiente para formar las capas de óxido descriptas.

En general y respecto a las estructuras de granos, según Gollapudi [39], la capa de óxido formada en aluminio puro con distribución heterogénea de tamaño de grano tiende a ser en algunas zonas uniforme y compacta y en otras no uniforme (Figura 6.24). Teniendo en cuenta el agregado de magnesio como aleante y su efecto sobre las capas pasivas, se puede asumir que los óxidos de magnesio participan en la formación de capas irregulares (superpuestas o adyacentes), que modifican las características electroquímicas de las capas, como la resistencia a la corrosión, considerando que la resistencia específica (ρ) del MgO es de un orden mayor que la del Al_2O_3 [40].

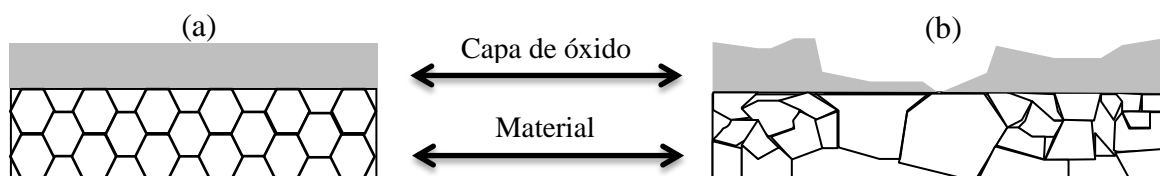


Figura 6.24. Esquema representativo de la formación de la capa pasiva: estructura de grano fino (a) y estructura de grano grueso (b). Adaptado de [62].

Los valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado para las aleaciones Al-Mg y sus estructuras de granos en etanol anhidro, etanol °96 y etanol SJ se presentan en las Tablas 6.10, 6.11 y 6.12, respectivamente.

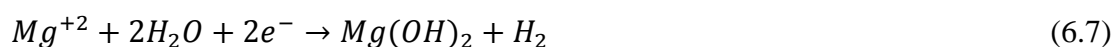
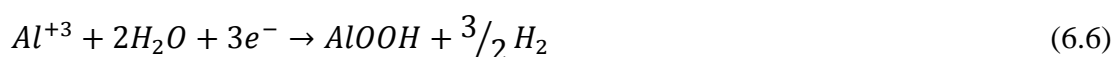
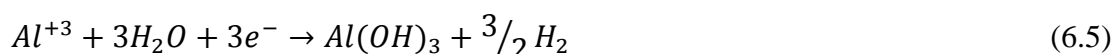
Del análisis de la Tabla 6.10, se puede decir que los valores de los parámetros electroquímicos no presentan diferencias significativas entre las distintas estructuras de granos analizadas. Asimismo, para todas las estructuras de granos de ambas aleaciones los exponentes n demuestran que las tres capas superpuestas tienden a ser compactas y los correspondientes elementos de fase constante Q tendría un comportamiento cercano al de los capacitores [36]. Por otra parte, elevados valores de R pueden dar a entender que las

aleaciones presentan buena estabilidad en etanol anhidro, considerando que en las condiciones de ensayo el único mecanismo de ataque que podría ocurrir es la alcoxidación [36, 41-43].

Tabla 6.10. Valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado para las aleaciones Al-Mg y sus estructuras de grano en etanol anhidro.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_2	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_3 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_3
Al-2%Mg	<i>C</i>	6,99	7,37E+03	6,63E-05	9,99E-01	4,31E+03	1,35E-05	9,46E-01	6,04E+04	7,97E-05	8,74E-01
	<i>E2</i>	2,25	1,68E+03	1,61E-05	9,90E-01	1,59E+04	1,33E-05	9,90E-01	1,15E+05	3,20E-05	9,90E-01
	<i>TCE</i>	6,99	1,33E+03	2,31E-05	9,99E-01	1,57E+05	8,95E-05	8,81E-01	2,04E+04	1,93E-05	9,06E-01
Al-4%Mg	<i>C</i>	7,94	1,71E+03	1,97E-05	9,35E-01	6,25E+04	6,25E-05	8,60E-01	6,49E+03	2,87E-05	8,90E-01
	<i>E2</i>	6,02	2,03E+03	2,47E-05	9,99E-01	2,43E+04	1,73E-04	7,38E-01	8,91E+02	1,45E-05	9,90E-01
	<i>TCE</i>	7,75	5,28E+03	1,25E-03	9,99E-01	3,92E+06	9,96E-05	9,90E-01	4,22E+03	8,69E-06	9,39E-01

Para los ensayos de EIE en etanol 96°, se puede observar en la Tabla 6.11 una disminución general en los valores de las resistencias de todas las capas formadas en la superficies de las probetas respecto a los obtenidos en etanol anhidro, pero particularmente para las resistencias de las primeras capas pasivas, los valores fueron más bajos que la unidad y además los exponentes n cambiaron a valores cercanos a 0,5, evidenciándose la existencia de un proceso controlado por difusión de especies cargadas [33, 36]. Este cambio en los valores de los parámetros electroquímicos de la última capa puede estar vinculado con el aumento de agua en el medio y su efecto sobre el incremento en la conductividad y sobre la activación de mecanismos de corrosión acuosa y alcoxidación electroquímica. Según Traldi et al [44], las resistencias muy bajas y coeficientes n cercanos al 0,5, definen a la capa como una “zona activa”, lo que concuerda con la acción de mecanismos de corrosión y formación de productos de corrosión en la capa externa. Además, con el contenido de agua en la solución puede ocurrir la hidratación de los óxidos y la formación de hidróxidos a través de las reacciones de formación de bayerita (6.5), boehmita (6.6) e hidróxido de magnesio (6.7) [2, 31, 41].



Dichos cambios también son distinguibles en los diagramas de Nyquist de la Figura 21, puesto que para bajas frecuencias los datos definen una zona asimilable a una recta con un ángulo cercano a los 45°, mientras que en el diagrama de Bode (Figura 18), a bajas frecuencias se puede observar una contribución de elemento de fase constante con ángulo de fase cercano a los 50°.

Tabla 6.11. Valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado para las aleaciones Al-Mg y sus estructuras de grano en etanol °96.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_2	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_3 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_3
Al-2%Mg	<i>C</i>	11,50	1,43E+04	1,46E-05	9,03E-01	2,59E+05	5,67E-05	8,50E-01	1,71E-03	1,58E-05	6,63E-01
	<i>E2</i>	7,14E	1,16E+04	1,28E-05	9,34E-01	1,85E+05	6,26E-05	8,51E-01	4,49E-03	3,83E-05	6,39E-01
	<i>TCE</i>	9,41E	2,16E+04	2,38E-05	8,58E-01	1,65E+05	7,51E-05	8,81E-01	2,07E-03	3,50E-06	5,00E-01
Al-4%Mg	<i>C</i>	7,72E	3,22E-03	4,25E-04	3,10E-01	1,22E+05	6,60E-05	8,10E-01	6,24E+03	4,78E-05	8,60E-01
	<i>E2</i>	7,82E	2,26E-02	3,29E-05	5,30E-01	1,03E+04	3,72E-05	8,70E-01	2,07E+02	3,22E-05	8,80E-01
	<i>TCE</i>	5,49E	8,21E+03	1,24E-05	9,11E-01	4,27E+04	4,46E-05	8,54E-01	6,78E-03	7,28E-06	7,09E-01

Los resultados obtenidos en etanol SJ para todas las aleaciones y estructuras de grano (Tabla 6.12) son similares a los obtenidos en etanol 96° (Tabla 6.11), dado que el medio electrolítico también contiene agua. Sin embargo, se observó una diferencia en las resistencias de las segundas capas (R_2), las cuales resultaron ser menores. Esto puede ser una consecuencia de la activación de zonas superficiales por el contenido de agua, el incremento de la acidez total del medio y la presencia de iones agresivos, lo que en conjunto produce la debilitación y deshidratación de la capa de óxido y la alteración de su estructura [41, 45].

En los diagramas de Bode (Figura 6.19) y Nyquist (Figura 6.22) para las aleaciones Al-Mg en etanol SJ se pueden observar las variaciones respecto a las curvas en otros alcoholes. Especialmente para la aleación Al-4%Mg E2, se puede observar en las curvas $\log |Z|$ vs $\log f$ (Figura 6.19) la contribución resistiva a frecuencias altas (R_1 y R_s), una contribución en el rango de frecuencias intermedias (R_2), y una a altas frecuencias (R_3), mientras que en las curvas de ángulo de fase vs $\log f$ (Figura 6.19) no se puede apreciar en forma definida tres contribuciones de los elementos de fase constante correspondientes a las capas de óxidos formadas sobre las superficies de las aleaciones se pueden apreciar marcadamente una a altas frecuencias con ángulo de fase cercanos a los 80° y otra a bajas frecuencias con ángulo de fase cercano a los 40°.

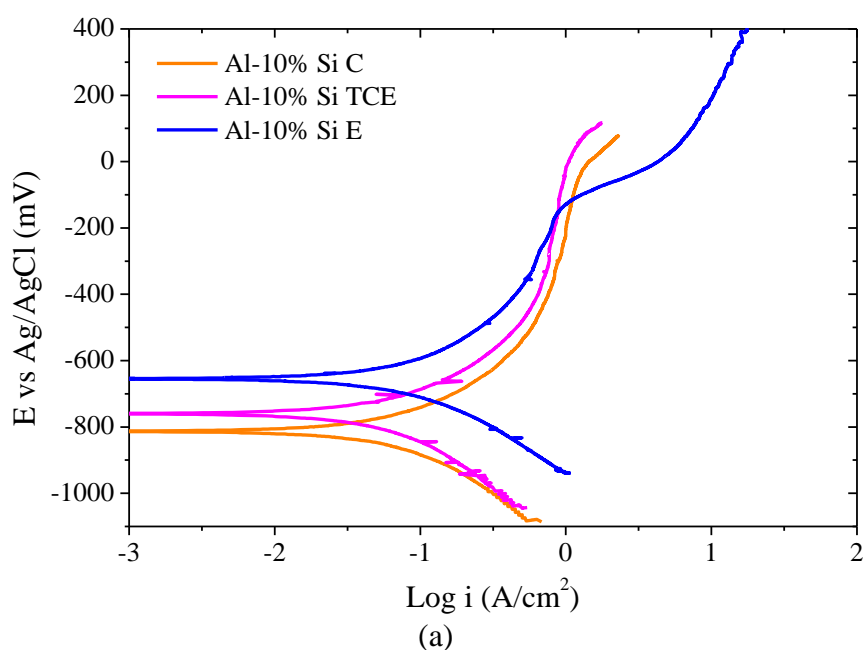
Tabla 6.12. Valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado para las aleaciones Al-Mg y sus estructuras de granos en etanol SJ.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_2	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_3 ($\Omega^{-1}.cm^{-2}s^{-n}$)	n_3
Al-2%Mg	<i>C</i>	8,05	2,99E+05	1,01E-04	8,50E-01	2,49E+04	1,58E-05	8,80E-01	3,99E-07	8,66E-04	3,60E-01
	<i>E2</i>	3,44	8,20E+02	6,89E-03	9,40E-01	3,40E+04	1,47E-05	9,00E-01	2,10E+05	5,37E-05	9,10E-01
	<i>TCE</i>	4,51	1,11E+05	1,26E-05	9,80E-01	2,57E+04	2,80E-05	8,50E-01	5,49E+04	6,28E-05	8,60E-01
Al-4%Mg	<i>C</i>	7,55	1,30E+00	4,13E-07	3,80E-01	1,24E+04	1,86E-05	8,90E-01	4,86E+04	4,26E-05	9,10E-01
	<i>E2</i>	2,736	5,30E-02	2,75E-04	4,50E-01	7,98E+01	1,43E-05	9,88E-01	1,41E+04	1,06E-04	7,77E-01
	<i>TCE</i>	4,42	8,07E-01	1,45E-06	4,00E-01	2,69E+02	2,82E-05	9,00E-01	4,54E+04	1,54E-05	8,30E-01

6.4.2.3 Polarización potenciodinámica, extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización aplicado a aleaciones Al-Si

Con el objetivo de comparar la influencia de la morfología de la macroestructura y del contenido de aleante en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Si expuestas a etanoles de diferentes composiciones, en esta sección, se presentan los ensayos de polarización potenciodinámica en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ para las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si con sus diferentes macroestructuras.

En la Figuras 6.25, 6.26 y 6.27 pueden observarse las curvas de polarización potenciodinámicas para cada macroestructura (columnar, de transición columnar-equiaxial y equiaxial) de las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si en diferentes composiciones de etanol.



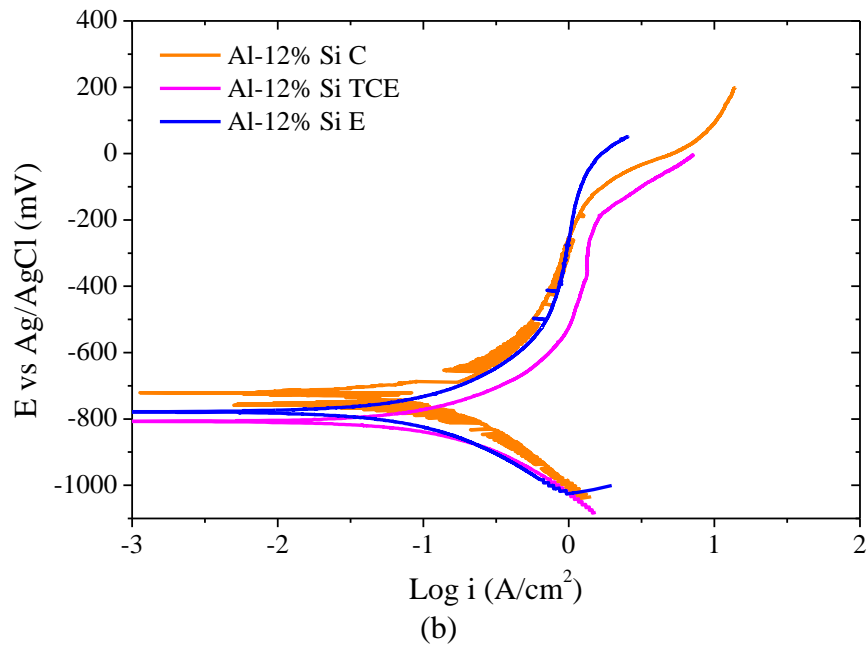
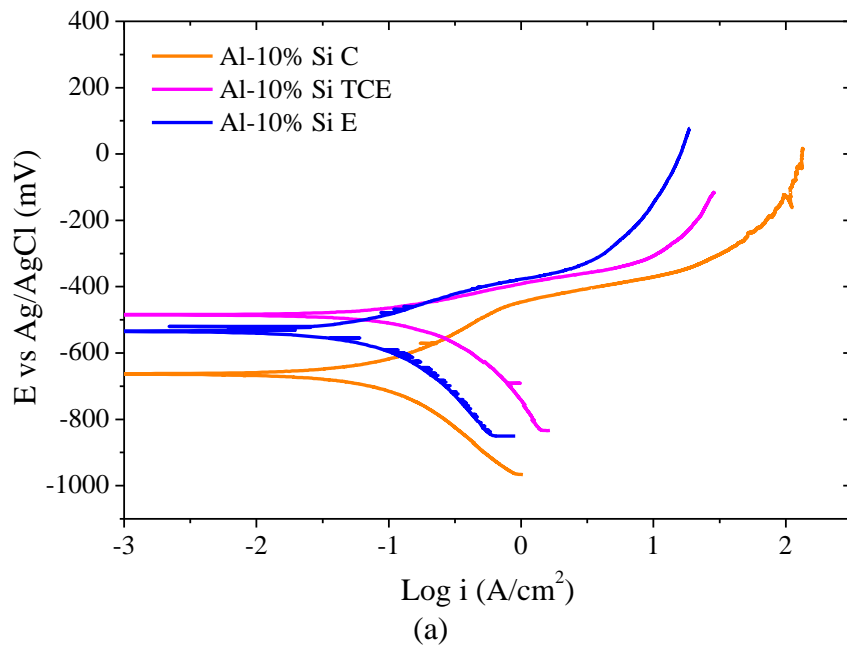


Figura 6.25. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol anhidro para las probetas de Al-10%Si (a) y Al-12%Si (b) con diferentes macroestructuras.



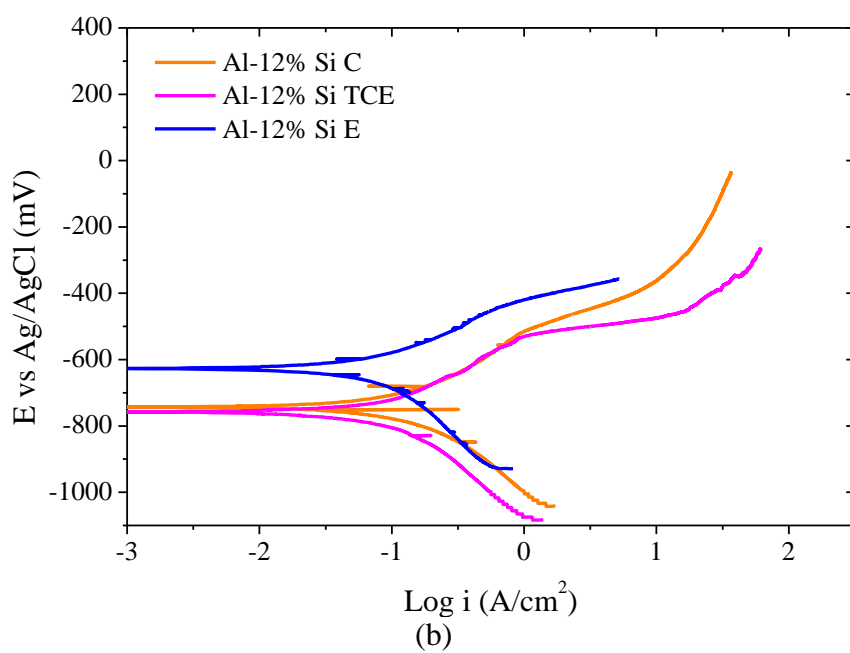
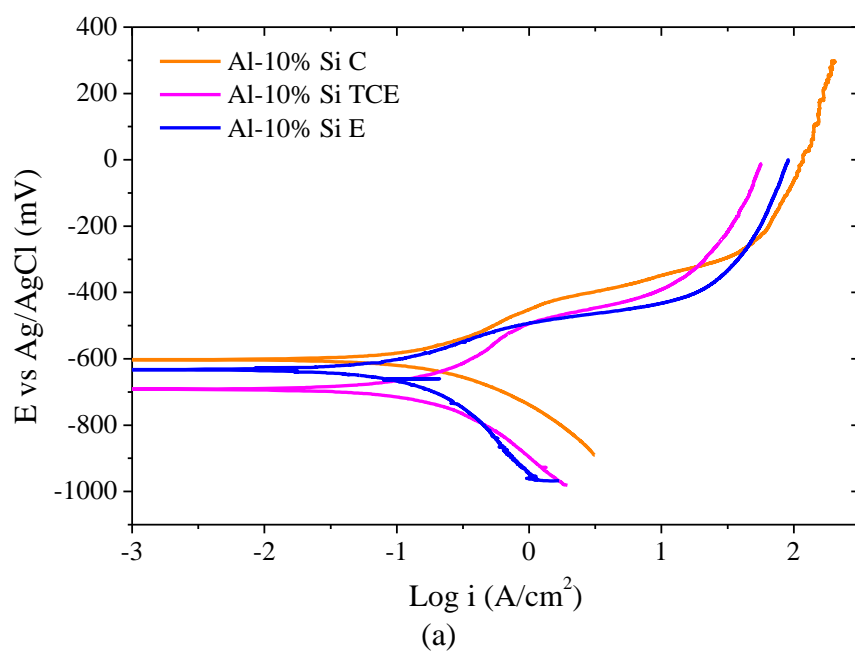


Figura 6.26. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol °96 para las probetas de Al-10%Si (a) y Al-12%Si (b) con diferentes macroestructuras.



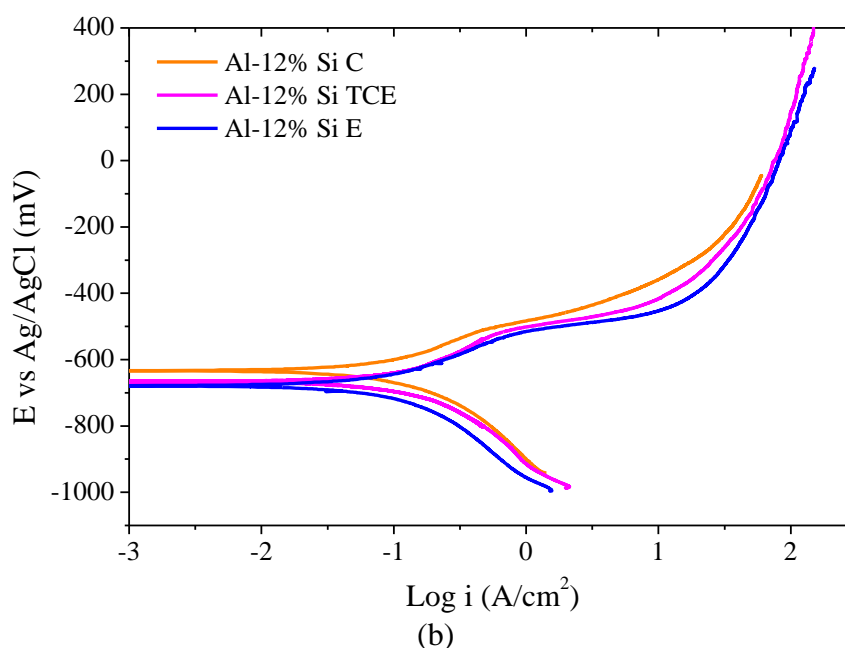


Figura 6.27. Curvas de polarización potenciodinámicas en etanol SJ para las probetas de Al-10%Si (a) y Al-12%Si (b) con diferentes macroestructuras.

La Figura 25 muestra para ambas aleaciones y para todas sus estructuras de granos, el mismo comportamiento en la rama anódica, que puede interpretarse como una pasivación del material a partir de los -600 mV y hasta aproximadamente los 0 mV, con un posterior aumento gradual de la corriente (de baja pendiente). Los E_{corr} se definen en un rango entre los -800 mV y los -650 mV y no presentan una tendencia definida relacionada con el tamaño de grano.

En las curvas obtenidas en etanol 96° (Figura 6.26) puede observarse que el comportamiento es similar para todas las aleaciones, pero cambian respecto de las curvas obtenidas en etanol anhidro, desapareciendo la zona de pasivación y formándose una zona de pseudopasivación (entre -600 y -400 mV para el Al-10%Si y entre -700 y -500 mV para la aleación Al-12%Si), la cual finaliza en un disparo incremental de la corriente. Este incremento abrupto de la corriente demuestra que en las aleaciones analizadas es posible que se produzcan disoluciones localizadas en sitios preferenciales de la superficie del material, como las zonas cercanas a las partículas de silicio presentes en la estructura eutéctica de la

aleación [3] (Figura 6.28). Por otra parte, en la Figura 26 se observa que los E_{corr} para todas las aleaciones variaron respecto a los obtenidos en etanol anhidro (Figura 25), posiblemente debido a la formación de capas pasivas de óxidos hidratados según [46] (hidratación y formación de oxihidróxidos [2, 22, 31]) y óxidos de silicio sobre la superficie de los materiales [47].

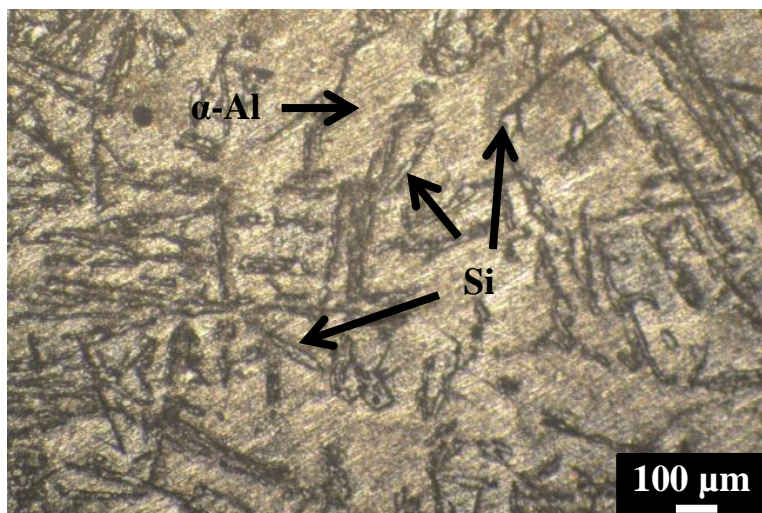


Figura 6.28. Microestructura de la aleación Al-12%Si, donde se observa una matriz en solución sólida de aluminio con partículas de silicio (Silicio acicular).

En la Figura 27 pueden identificarse curvas similares a las obtenidas en etanol 96° (Figura 26), pero con zonas de pseudopasivación más discretas y desplazadas a corrientes más elevadas. Asimismo, los E_{corr} se ubican en un rango más acotado de potencial, entre -700 y -600 mV, con respecto a las curvas medidas en etanol 96°.

En todas las curvas de la Figura 6.27 se observa un potencial donde la corriente comienza a incrementarse, en principio, en forma inmediata, y conforme aumenta el potencial va disminuyendo la pendiente y volviéndose proporcional al aumento del potencial. De acuerdo con estos resultados, puede explicarse que el incremento de agua y de ácido acético y la presencia de iones agresivos en el etanol hacen que en las aleaciones se produzca corrosión localizada en forma de picado, con una posterior transpasivación a corrientes elevadas.

En las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos por el método de extrapolación de Tafel y de polarización lineal sobre las curvas potenciodinámicas de las aleaciones y sus estructuras de granos en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ, respectivamente.

Tabla 6.13. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Si con diferentes estructuras de granos en etanol anhidro.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
<i>Al-10%Si</i>	<i>E</i>	-655	621,28	0,035	0,00038
	<i>TCE</i>	-759,99	788,35	0,03	0,00033
	<i>C</i>	-812,98	721,06	0,03	0,00033
<i>Al-12%Si</i>	<i>E</i>	-778,98	473,48	0,046	0,0005
	<i>TCE</i>	-807	325,44	0,067	0,00073
	<i>C</i>	-722,93	447,71	0,048	0,00053

Tabla 6.14. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Si con diferentes estructuras de granos en etanol 96°.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
<i>Al-10%Si</i>	<i>E</i>	-535	555,54	0,039	0,00049
	<i>TCE</i>	-485	212,92	0,102	0,00111
	<i>C</i>	-664	480,65	0,045	0,00049
<i>Al-12%Si</i>	<i>E</i>	-627	535,11	0,041	0,00044
	<i>TCE</i>	-758	456,48	0,048	0,00052
	<i>C</i>	-743	359,27	0,06	0,00066

Tabla 6.15. Parámetros electroquímicos de las aleaciones Al-Si con diferentes estructuras de granos en etanol SJ.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
<i>Al-10%Si</i>	<i>E</i>	-633	323.53	0.067	0.00073
	<i>TCE</i>	-667	271.31	0.08	0.00087
	<i>C</i>	-603	180.77	0.128	0.00139
<i>Al-12%Si</i>	<i>E</i>	-679	393.23	0.055	0.0006
	<i>TCE</i>	-692	245.55	0.096	0.00105
	<i>C</i>	-634	348.31	0.068	0.00074

Los valores de resistencia a la polarización (R_p) de la aleación Al-10%Si (Tabla 6.13), varían con las estructuras de granos en el siguiente orden: TCE>C>E, mientras que para la aleación Al-12%Si, la variación de las R_p siguen el siguiente orden: E>C>TCE. La diferencia entre los valores de R_p es mínima entre las distintas estructuras correspondientes a cada aleación, comprobándose un efecto poco significativo de la estructura de grano en la resistencia a la polarización. Por otra parte, el aumento del contenido de Si en la aleación disminuye los valores de R_p , obteniéndose la mayor resistencia a la corrosión con la aleación Al-10%Si. Esto puede deberse a la menor cantidad de silicio en la aleación Al-10%Si, siendo este material el formador de las capas pasivas resistivas en medios no acuosos [22, 31].

Comparativamente con los resultados obtenidos para las aleaciones expuestas a etanol anhidro (Tabla 6.13), en etanol 96° (Tabla 6.14) se observa una disminución en los valores de R_p para todas las estructuras de la aleación Al-10%Si y para la estructura columnar de la aleación Al-12%Si, mientras que las estructuras E y TCE de esta misma aleación incrementaron sus valores. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que el aluminio es más susceptible a la disolución en solución acuosa, y, dado que la mayor

proporción en peso de aluminio se encuentra en la aleación Al-10%Si, es entendible que las resistencias disminuyan con el contenido de agua. Algo similar ocurre con la estructura columnar de la aleación Al-12%Si, ya que si se considera que los granos de la macroestructura están constituidos por una microestructura dendrítica de alto porcentaje de aluminio y una estructura interdendrítica de composición eutéctica con silicio acicular [48] (Figura 6.29), al ser la estructura columnar la de mayor tamaño de grano, es posible que la resistencia se vea disminuida con el agregado de agua. Por otra parte, para las estructuras E y TCE de la misma aleación, el contenido de silicio puede formar una capa de óxido más estable y con mayor aporte de SiO_2 [47].

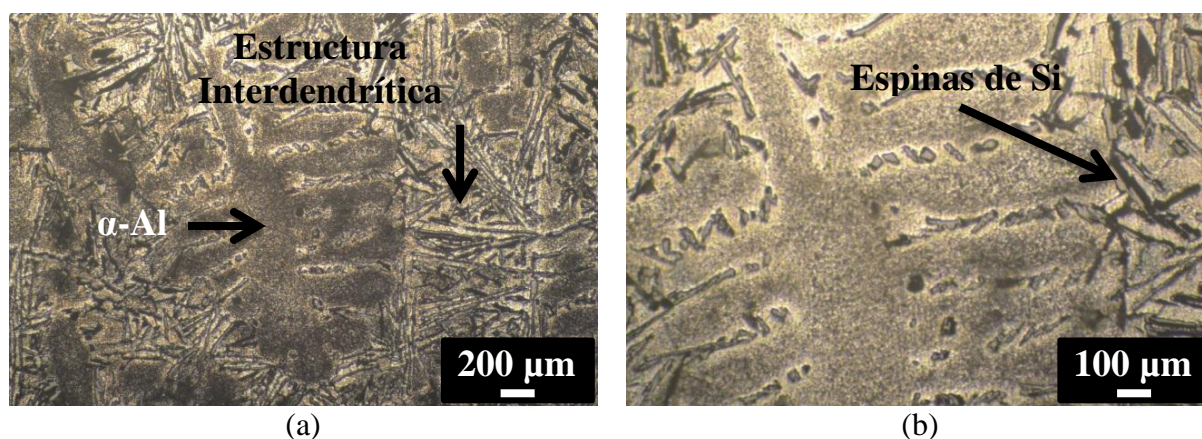


Figura 6.29. Microestructuras de la aleación Al-12%Si, donde se observan las dendritas de alto contenido de aluminio (α -Al) y la estructura interdendrítica de composición eutéctica (a) y el silicio acicular (b).

En la Tabla 6.15, puede observarse que los valores de R_p disminuyen para todas las aleaciones con respecto a los resultados observados en etanol 96°. Para la aleación Al-10%Si la variación de los valores de R_p sigue el siguiente orden: E>TCE>C, mientras que para la aleación Al-12%Si los valores de R_p decrecen según el siguiente orden: E>C>TCE.

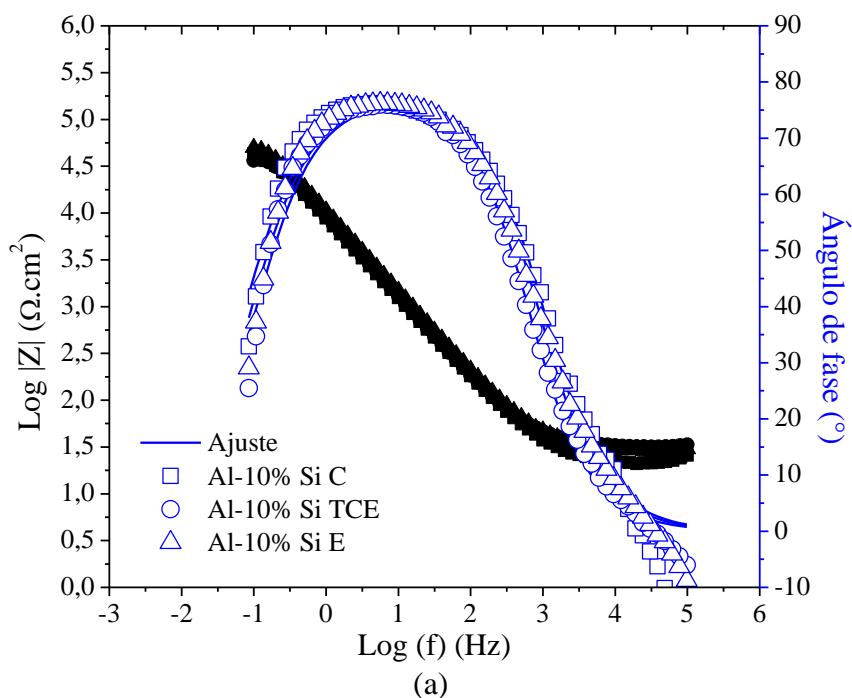
Cuando se comparan ambas aleaciones en la Tabla 6.15, la aleación Al-12%Si tiene mayor resistencia a la corrosión que la aleación Al-10%Si. De esta manera, se evidencia que el aumento de la agresividad del medio (agua + ácido acético + iones agresivos) afecta a la

aleación con mayor contenido de aluminio, mientras que la aleación con mayor contenido de silicio puede mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, modificando la capa de óxido con el aporte de una mayor cantidad de SiO_2

6.4.2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica aplicada a Aleaciones Aluminio-Silicio

La técnica de EIE aplicada en esta sección tiene como objetivo principal la caracterización de la interfase metal/solución, luego de la inmersión de los materiales en etanol durante 16 horas.

En las Figuras 6.30, 6.31 y 6.32 se presentan los diagramas de Bode para las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si y sus diferentes estructuras de granos en etanol anhidro, etanol 96° y etanol SJ, mientras que en las Figuras 6.33, 6.34 y 6.35 se muestran los correspondientes diagramas de Nyquist.



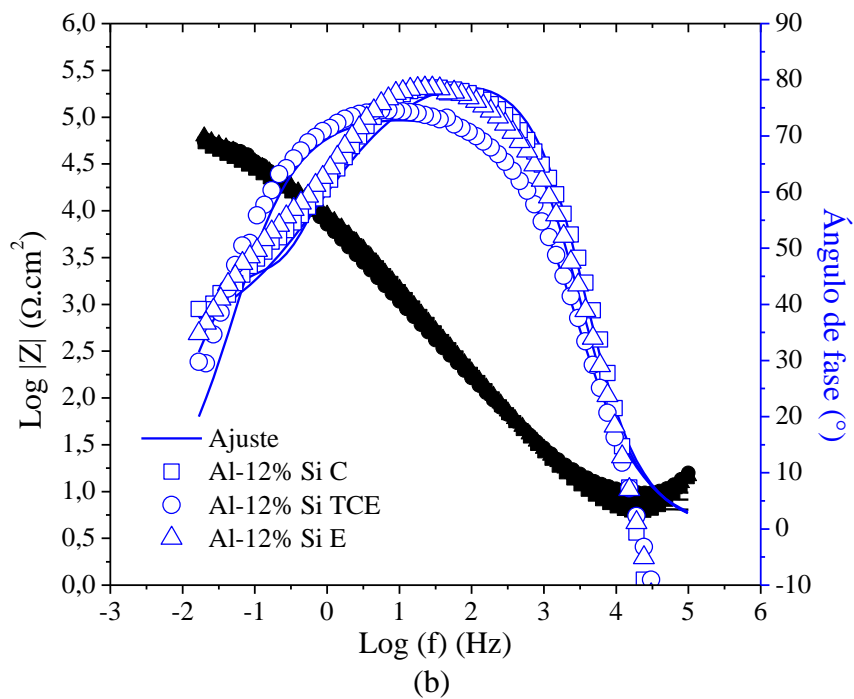
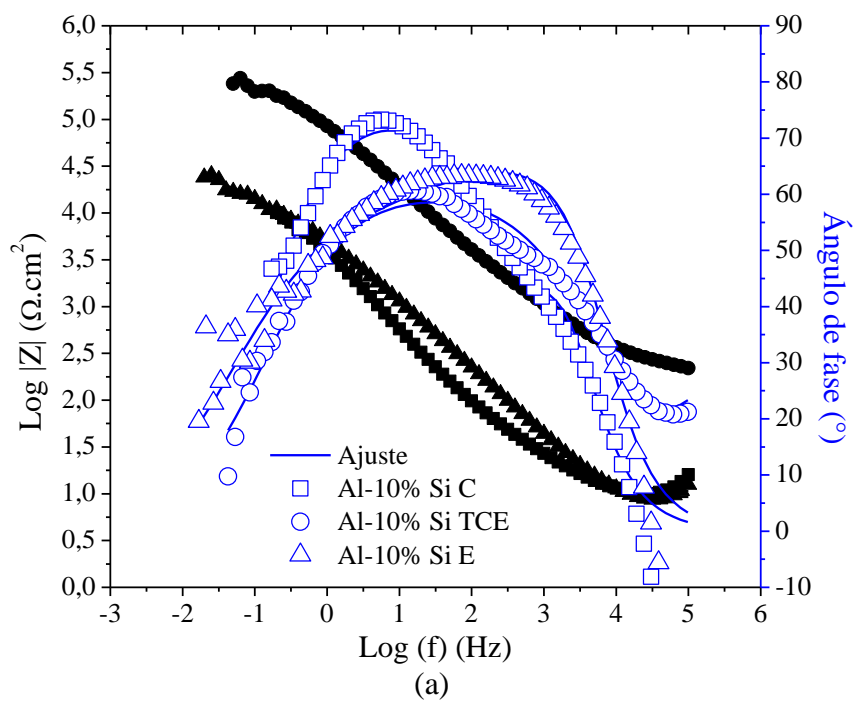


Figura 6.30. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol anhidro.



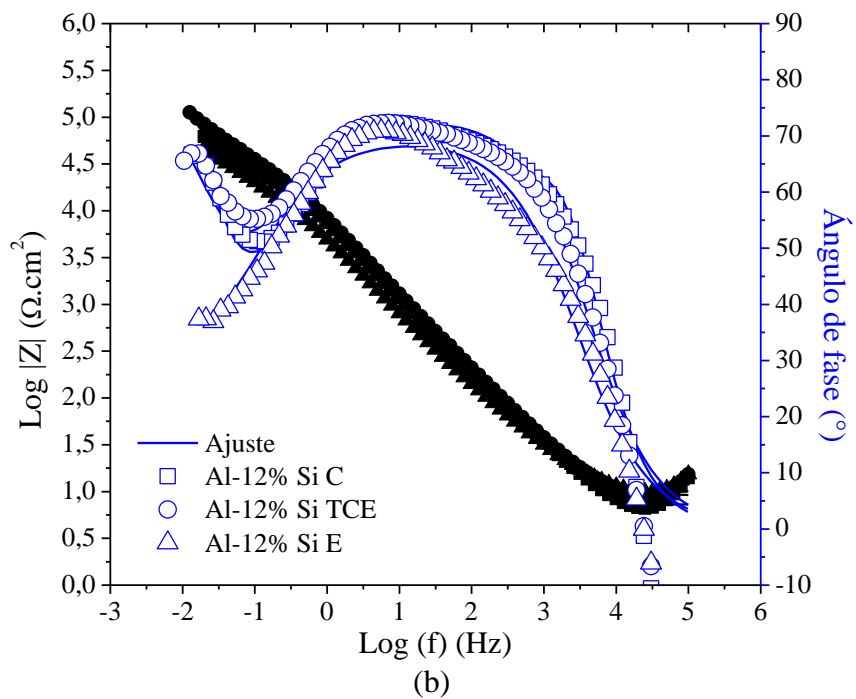
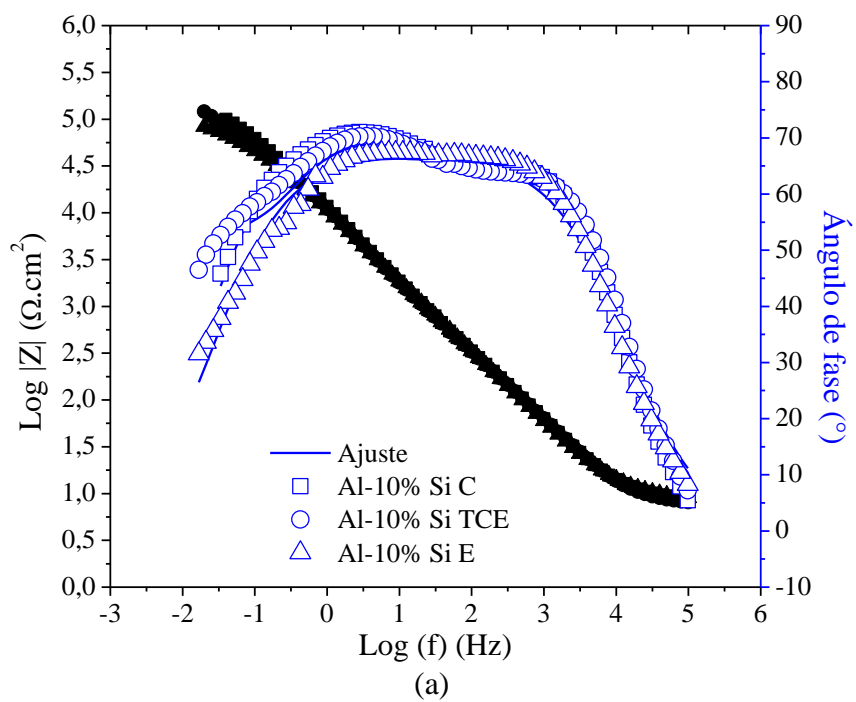


Figura 6.31. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol 96°.



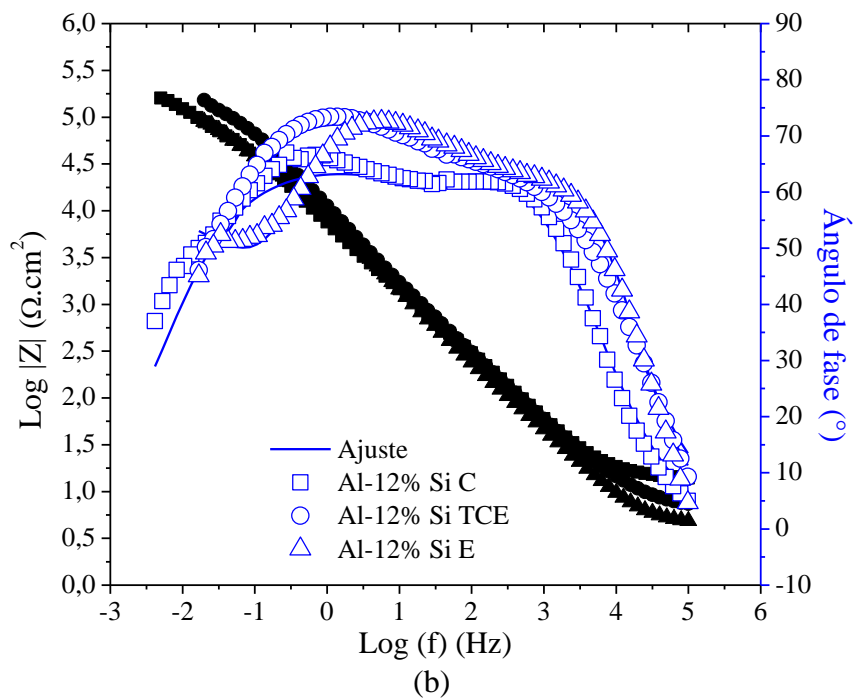
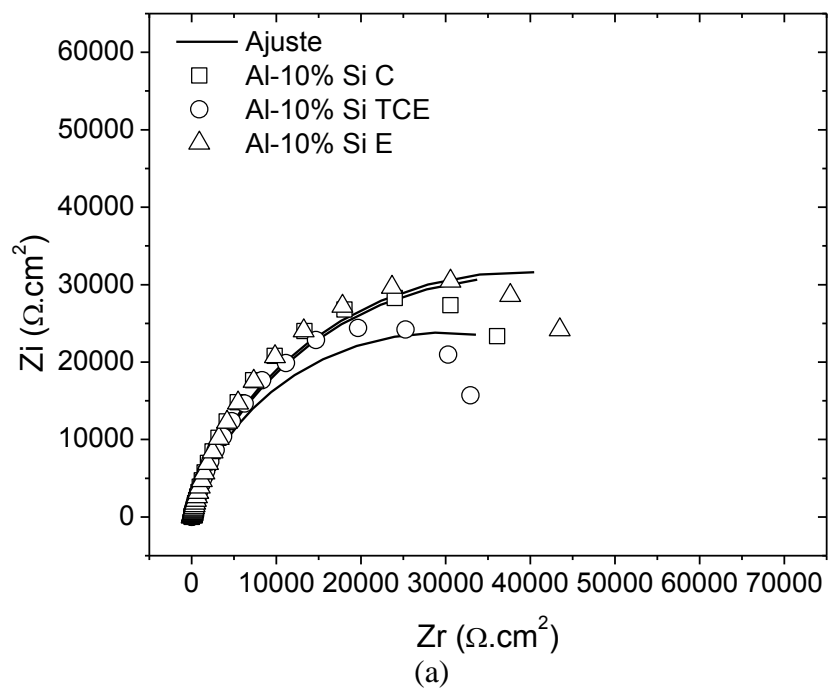


Figura 6.32. Diagramas de Bode para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol SJ.



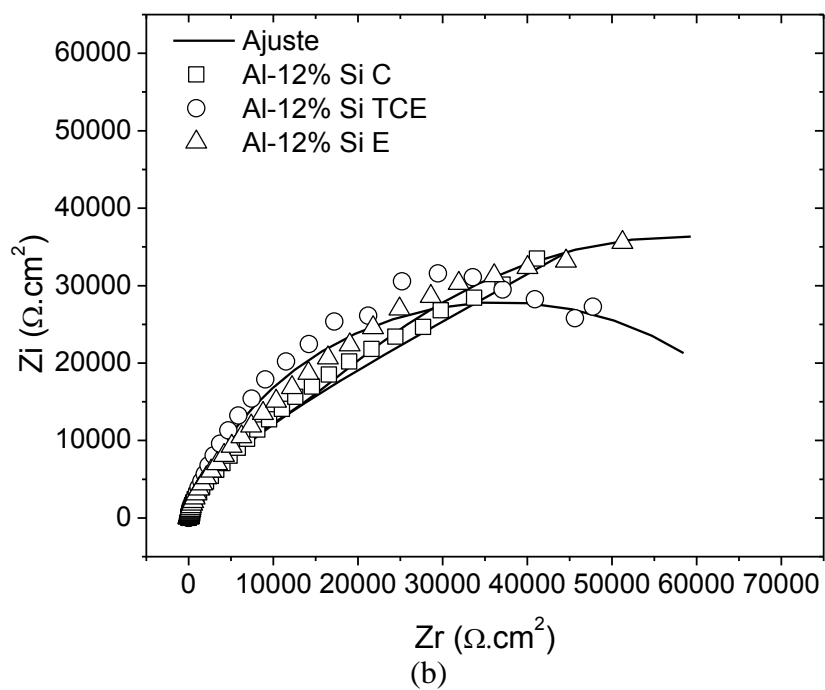
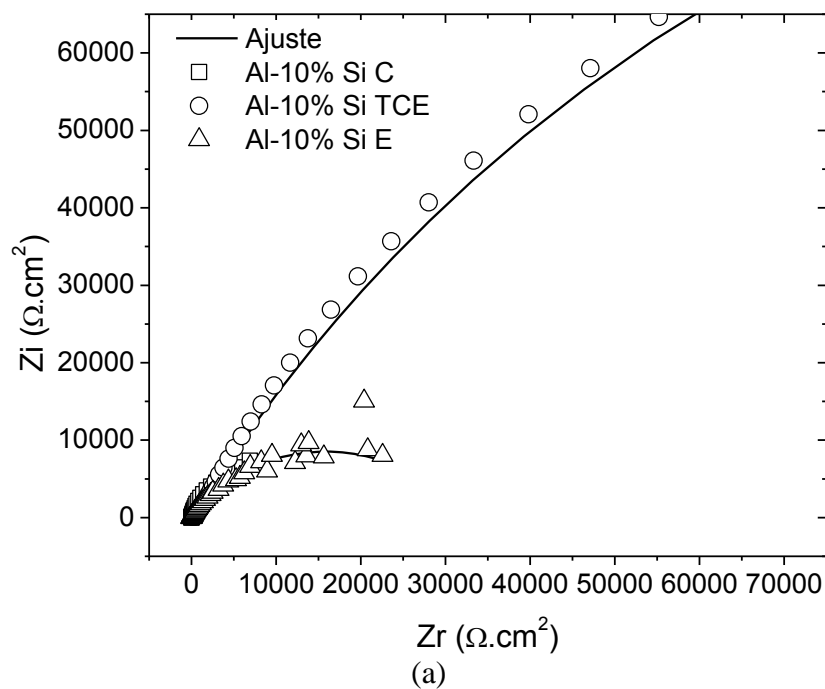


Figura 6.33. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol anhidro.



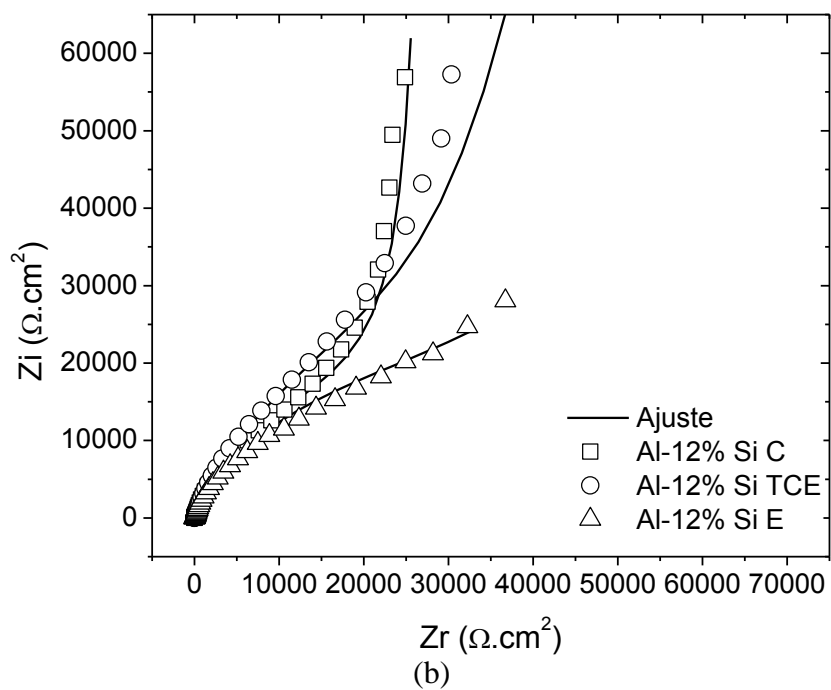
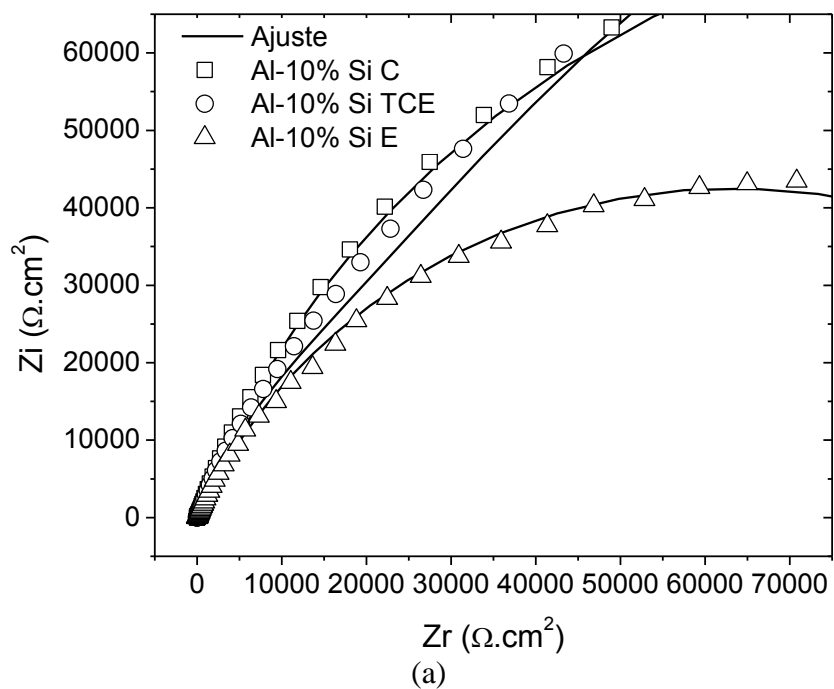


Figura 6.34. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol 96°.



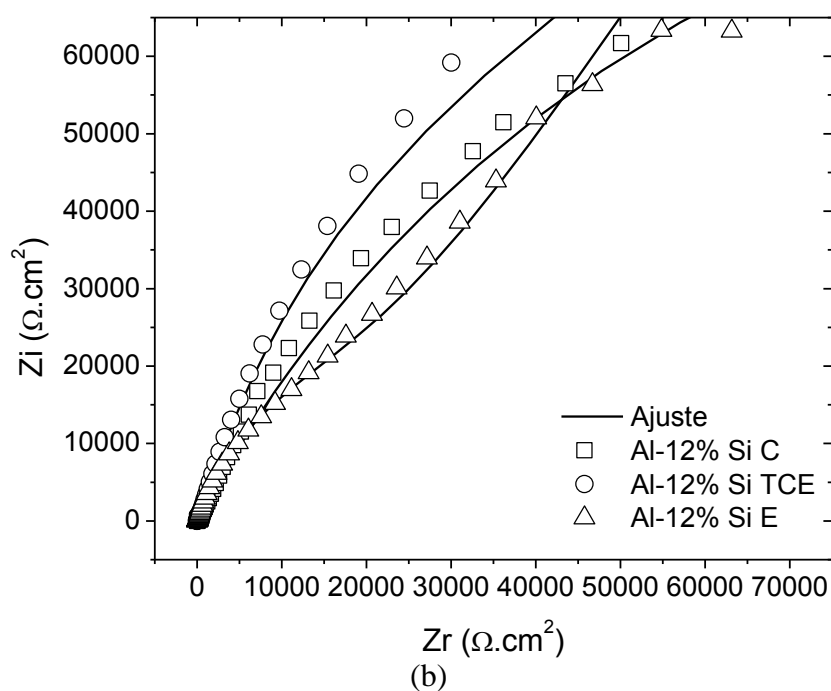


Figura 6.35. Diagramas de Nyquist para las diferentes macroestructuras de Al-10%Si(a) y Al-12%Si (b) en etanol SJ.

El ajuste de los espectros de EIE para las aleaciones en etanol anhidro (Figuras 6.30 y 6.33) se realizó mediante el circuito eléctrico equivalente de la Figura 6.36, presentándose los valores de los parámetros electroquímicos de ajuste en la Tabla 6.16.

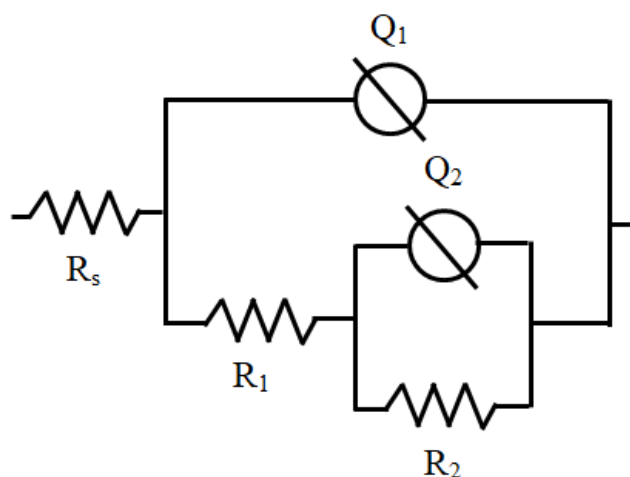


Figura 6.36. Circuito eléctrico equivalente para las aleaciones Al-Si en etanol anhidro.

Tabla 6.16. Valores de los parámetros electroquímicos del circuito ajustado para las aleaciones Al-Si y sus estructuras de granos en etanol anhidro.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	$CPE1$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_2
<i>Al-10%Si</i>	<i>E</i>	29,29	7,83E+04	1,84E-05	0,86	6,53E+00	7,69E-03	0,10
	<i>TCE</i>	32,59	5,89E+04	2,14E-05	0,87	1,07E+01	5,88E-03	0,22
	<i>C</i>	21,88	7,76E+04	2,26E-05	0,86	1,05E+01	8,27E-03	0,20
<i>Al-12%Si</i>	<i>E</i>	8,10	3,12E+04	1,75E-05	0,89	1,07E+05	3,02E-05	0,91
	<i>TCE</i>	9,57	1,44E+04	3,13E-05	0,82	7,39E+04	2,79E-07	0,91
	<i>C</i>	3,03	1,34E+04	1,69E-05	9,00E-01	1,52E+05	4,81E-05	0,60

El circuito equivalente de la Figura 6.36 y los valores de los parámetros electroquímicos de la Tabla 6.16 obtenidos para la aleación Al-10%Si y sus estructuras de granos en etanol anhidro, demostraron la formación de una capa externa definida por R_1 y Q_1 , la cual es porosa dado que $n_1 < 1$. Además, puede observarse una contribución resistiva R_2 de valor moderadamente bajo, asociada a un elemento de fase constante Q_2 (de valor moderadamente alto) con un exponente n de valor por debajo de 0,5, que puede explicar la formación de una capa de bajo espesor y que se puede considerar activa [44, 49, 50]. Esta última capa puede estar afectada por las partículas de silicio que se encuentran en la superficie de la aleación, modificándose de esta manera la composición de la capa pasiva [49, 50] (Figura 6.37).

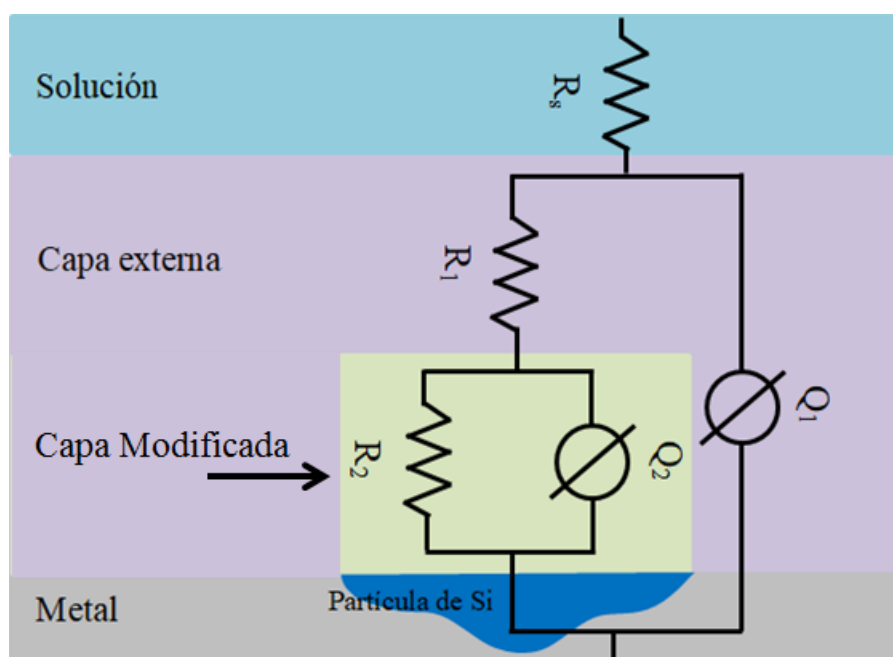


Figura 6.37. Esquema de capas pasivas de óxidos formadas en la aleación Al-10%Si expuesta a etanol anhidro.

Para la aleación Al-12%Si y sus estructuras en etanol anhidro, los resultados de los ajustes muestran la formación de dos capas de productos de reacción, una capa sobre la superficie del material (definida por R_2 y Q_2), y una capa porosa externa (definida por R_1 y

Q_1), lo que puede interpretarse como el comportamiento normal del aluminio [22, 31, 36]. Comparando los valores de los parámetros de ajuste de las aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si, se observa en la Tabla 6.16, que la aleación Al-12%Si presenta una formación de capas pasivas más estables para 16 horas de inmersión en etanol anhidro.

Los circuitos de ajuste de los diagramas de Nyquist y Bode para las aleaciones Al-Si y sus estructuras en etanol 96° (Figuras 6.31 y 6.34) se muestran en la Figura 6.38. Los valores de los parámetros electroquímicos de ajuste correspondientes se pueden observar en la Tabla 6.17.

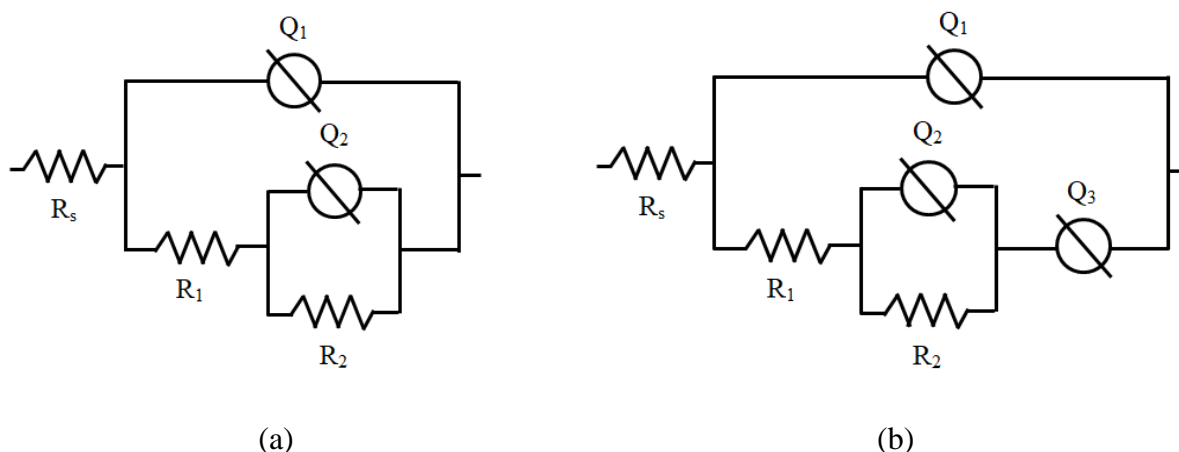


Figura 6.38. Circuitos equivalentes para las aleaciones aluminio silicio en etanol 96°, Al-10%Si (a) y Al-12%Si (b).

Para la aleación Al-10%Si y sus estructuras en etanol 96°, se observa el mismo circuito equivalente obtenido en etanol anhidro, pero en este caso los valores de los parámetros de ajuste indican que las resistencias de las capas externas (representadas por R_1) son menores que la resistencias de las capas internas (representadas por R_2). Esto es posible si se considera que la capa representadas por R_2 es una capa de óxido protector formada en la superficie del material (de características similares a la capa externa R_1 para el etanol anhidro según Figuras 6.36 y 6.37), mientras que sobre la misma se forma una capa con una resistencia R_1 y compuesta por productos de corrosión o moléculas depositadas sobre las superficies metálicas [36, 51, 52].

Asimismo, para la aleación Al-10%Si algunos de los coeficientes n pueden tomar valores entre 0,6 y 0,7 que caracterizan a las películas como porosas. Esto puede deberse a que el agua permite la formación de capas de óxidos de aluminio e hidróxido de aluminio combinadas con óxidos de silicio (en menor proporción), las cuales tienen mayor porosidad que las que se desarrollan comúnmente en aluminio puro [46, 49, 51].

Tabla 6.17. Valores de los parámetros electroquímicos de los circuitos ajustados para las aleaciones Al-Si y sus estructuras de granos en etanol 96°.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_l ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_1	$R_2 (\Omega.cm^2)$	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_2	CPE_3 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_3
Al-10%Si	<i>E</i>	9,21	3,80E+01	2,96E-06	1,00	3,20E+04	5,98E-05	0,61	-	-
	<i>TCE</i>	12,51	2,64E+02	2,13E-07	0,68	3,30E+05	2,77E-06	0,68	-	-
	<i>C</i>	10,66	3,57E+01	5,98E-06	0,99	1,79E+04	4,81E-05	0,81	-	-
Al-12%Si	<i>E</i>	9,82	2,01E+03	4,78E-05	0,78	3,54E+04	1,74E-05	0,27	1,16E-04	0,52
	<i>TCE</i>	8,95	1,97E-02	2,47E-05	0,82	9,03E+06	7,63E-05	1,00	1,65E-05	0,13
	<i>C</i>	7,25	3,02E+04	4,78E-06	0,99	7,89E+01	2,86E-05	0,74	1,34E-04	1,00

Para las aleaciones Al-12%Si y todas sus estructuras en etanol 96° el ajuste de los espectros EIE se realizaron con un circuito diferente al obtenido en etanol anhidro (Figura 38(b)), compuesto por la resistencia del medio (R_s) en serie con un elemento de fase constante (Q_1) y una resistencia (R_1), ambos en serie con otro elemento de fase constante (Q_2) y una resistencia (R_2), y a su vez en serie con un elemento de fase constante (Q_3). Este circuito se puede interpretar como dos capas resistivas sobre las cuales se adsorben productos de corrosión (Q_3) como fase previa a la formación de una capa de óxido [35, 36]. Para las estructuras E y TCE, se puede observar que varios coeficientes n toman valores por debajo de 0,5, evidenciándose nuevamente para estas condiciones la interacción del silicio sobre la formación de la capa pasiva de óxido de aluminio [49-51].

Los circuitos de ajuste de los diagramas de Nyquist y Bode para las aleaciones Al-Si y sus estructuras en etanol SJ (Figuras 6.32 y 6.35) se muestran en la Figura 6.39. Los valores de los parámetros electroquímicos de ajuste correspondientes se pueden observar en la Tabla 6.18.

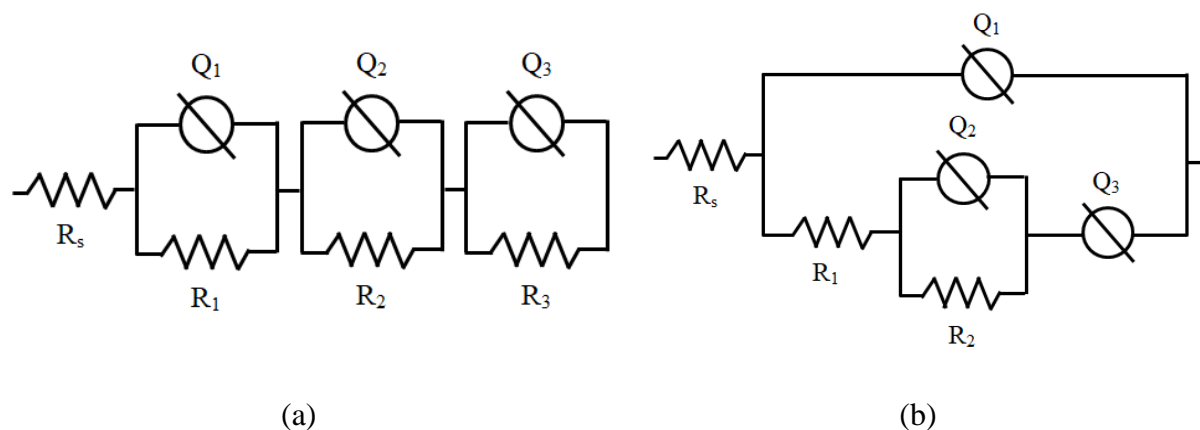


Figura 6.39. Circuitos equivalentes para las aleaciones Al-Si en etanol SJ, Al-10%Si y Al-12%Si TCE (a), Al-12%Si E y C (b).

Tabla 6.18. Valores de los parámetros electroquímicos de los circuitos ajustados para las aleaciones Al-Si y sus estructuras de granos en etanol SJ

<i>Aleación</i>	<i>Estructura de grano</i>	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_2	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_3 ($\Omega^{-1}.cm^{-2} s^{-n}$)	n_3
Al-10%Si	<i>E</i>	7,87	5,37E+00	1,28E-03	0,65	1,38E+01	2,27E-04	1,00	1,27E+05	2,54E-05	0,75
	<i>TCE</i>	7,47	4,72E+01	3,23E-05	0,76	3,54E+05	2,68E-05	0,91	1,17E+04	5,82E-05	0,87
	<i>C</i>	8,51	8,76E+00	2,88E-05	0,79	3,91E+01	2,10E-05	1,00	2,21E+05	2,01E-05	0,79
Al-12%Si	<i>E</i>	4,70	2,10E+04	1,01E-05	0,86	1,25E+02	1,71E-05	0,93	-	4,01E-05	0,64
	<i>TCE</i>	6,54	7,32E+01	2,00E-04	0,68	6,05E+04	3,75E-05	0,93	9,39E+08	4,03E-05	0,74
	<i>C</i>	7,00	3,09E+04	2,63E-05	0,85	6,69E+02	8,71E-07	0,73	-	5,95E-05	0,79

Para la aleación Al-10%Si y sus estructuras de granos, el circuito equivalente ajustado está constituido por la resistencia del medio (R_s) en serie con tres constantes de tiempo (definidas cada una por elemento de fase constante (Q) en paralelo con una resistencia (R)). Este circuito se puede interpretar como el crecimiento de tres capas consecutivas sobre la superficie del metal, y, teniendo en cuenta los valores de las R y los Q (con sus n asociados) de la Tabla 6.18, se puede interpretar que cada capa tienen una composición definida. Asimismo, las capas externas tienen una resistencia R_1 menor que las demás, y un n_1 con valores mayores a 0,6, siendo esto posible si se trata de una capa de productos de corrosión o moléculas depositadas sobre las superficies metálicas [36, 52]. Las siguientes capas hacia la superficie del metal, según sus valores de R_2 , Q_2 , R_3 y Q_3 , podrían definirse como las capas pasivas de composición combinada del aluminio con el silicio, como se observó para el caso de estas mismas aleaciones en etanol 96° [46, 49-51].

Para la aleación Al-12%Si de estructura TCE, se obtuvo el mismo circuito que para las aleaciones Al-10%Si, pero con una resistencia de la capa interna R_3 mucho mayor, lo que indicaría que la capa puede ser más resistente (estable) en el mismo medio.

Para las aleaciones Al-12%Si con estructura E y Al-12%Si de estructura C, el circuito es similar al obtenido en aleaciones Al-12%Si en etanol 96°, pero dado que los valores de n son menores que 0,5, el circuito describe la formación de dos capas resistivas, y sobre las mismas la deposición de productos de corrosión en fase previa a la formación de una tercer capa superpuesta [35, 36].

6.4.3 Ensayos electroquímicos en aleaciones comerciales

En esta sección se analizarán los ensayos electroquímicos realizados en las aleaciones comerciales: aluminio Al-99% y Al1050, en etanol anhidro, etanol 96°, y etanol SJ, y a tres

temperaturas diferentes (25, 40 y 50 °C), para estudiar el efecto de estos factores sobre la resistencia a la corrosión.

6.4.3.1 Polarización potenciodinámica, Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización aplicadas a las aleaciones comerciales

En la Figuras 6.40, 6.41 y 6.42 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas para las aleaciones Al-99% y Al1050 a 25, 40 y 50 °C en diferentes composiciones de etanol, mientras que en la Tabla 6.19 se muestran los valores de potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización (R_p), corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}), obtenidos por el método de extrapolación de Tafel y polarización lineal sobre las curvas potenciodinámicas de las Figuras 40-42.

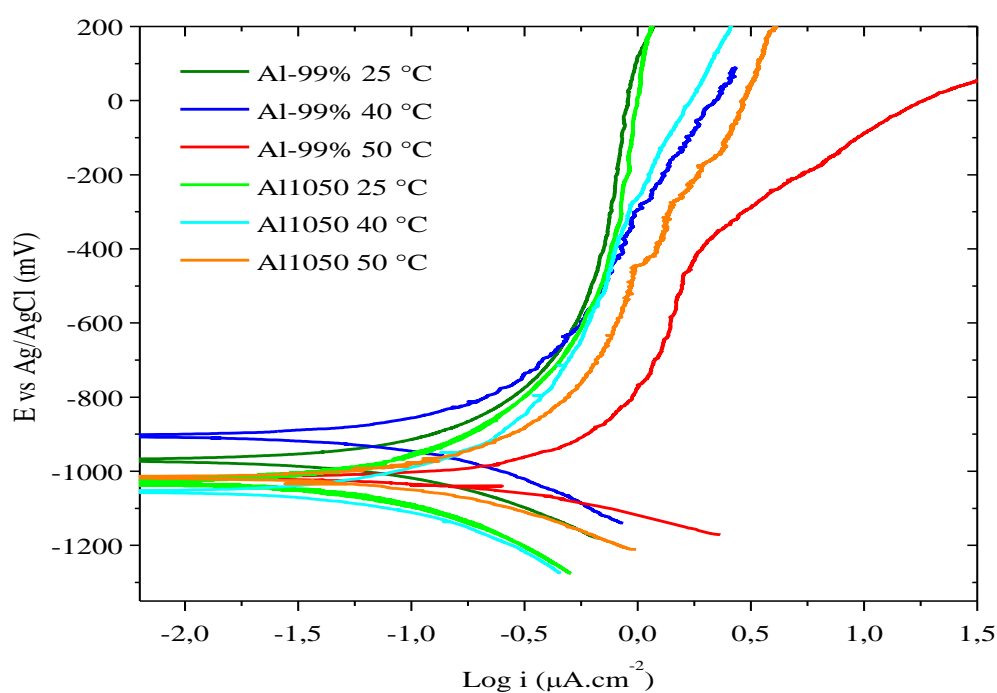


Figura 6.40. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Al-99% y Al1050 en etanol anhidro a 25 °C, 40 °C y 50 °C.

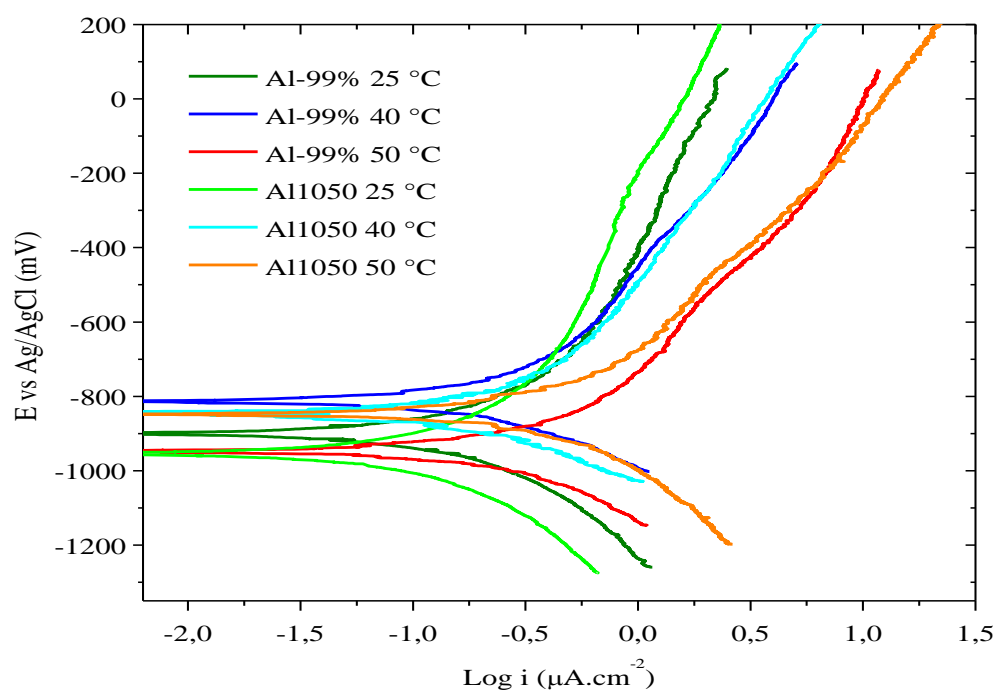


Figura 6.41. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Al-99% y Al1050 en etanol 96° a 25°C, 40°C y 50°C

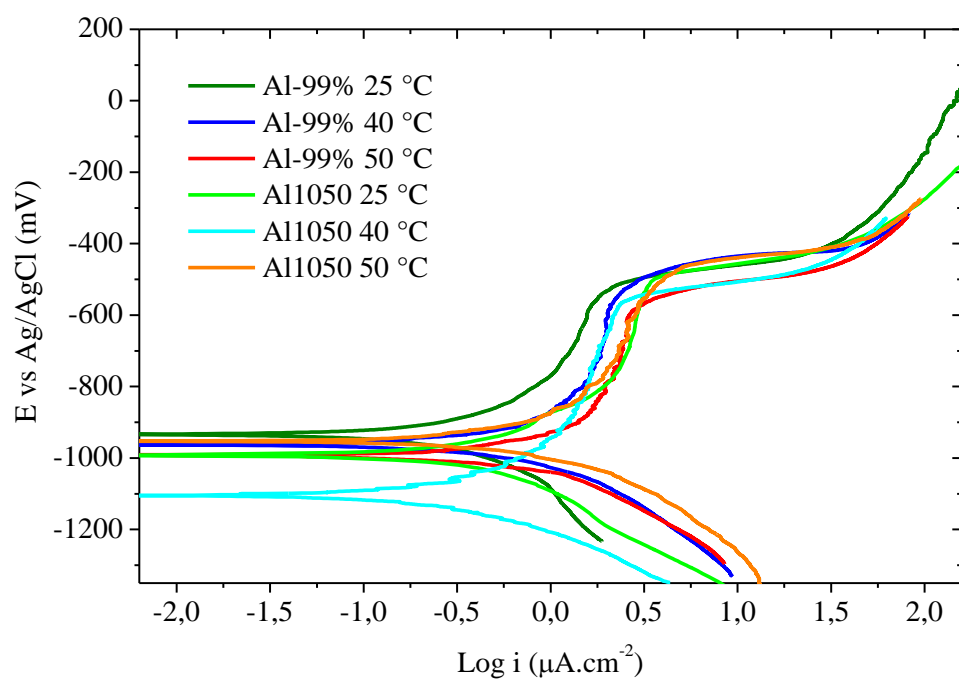


Figura 6.42. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones aluminio de grado comercial (Al-99%) y Al1050 en etanol SJ a 25°C, 40°C y 50°C

Tabla 6.19. Parámetros electroquímicos para las aleaciones Al-99% y Al1050 en los diferentes medios y temperaturas.

<i>Aleación</i>	<i>Etanol</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Ecorr (mV)</i>	<i>Rp (kΩ.cm²)</i>	<i>icorr (μA.cm⁻²)</i>	<i>Vcorr (mm.año⁻¹)</i>
Al-99%	<i>Anhidro</i>	25	-970,05	532,879	0,041	0,0004
		40	-904,21	451,840	0,048	0,0005
		50	-1017,46	152,879	0,142	0,0015
	<i>96%</i>	25	-899,83	378,617	0,057	0,0006
		40	-813,26	242,372	0,090	0,0010
		50	-946,34	202,983	0,107	0,0012
	<i>SJ</i>	25	-934,00	120,67	0,18	0,0020
		40	-963,00	73,47	0,32	0,0035
		50	-991,00	53,07	0,37	0,0041
Al1050	<i>Anhidro</i>	25	-1030,70	581,766	0,039	0,0004
		40	-1054,77	412,537	0,055	0,0006
		50	-1014,82	313,889	0,069	0,0008
	<i>96%</i>	25	-953,31	516,950	0,042	0,0005
		40	-841,27	225,527	0,096	0,0010
		50	-848,08	147,123	0,148	0,0016
	<i>SJ</i>	25	-993,00	167,544	0,155	0,0017
		40	-1104,81	136,188	0,191	0,0021
		50	-953,00	54,252	0,267	0,0029

Las curvas potenciodinámicas para la aleación Al-99% en etanol anhidro y etanol 96° a las tres temperaturas evaluadas (Figuras 6.40 y 6.41), tienen comportamiento similar. En ambos casos, se muestra una disolución gradual del metal, con una pendiente moderadamente elevada de la rama anódica, comportamiento característico de materiales metálicos en medios

alcohólicos [44]. Resulta notable que la adición de agua al medio alcohólico (4% en volumen), aumenta significativamente las pendientes de las ramas anódicas de las curvas potenciodinámicas en etanol 96° (Figura 6.41) para cada temperatura, aunque se observa un aumento en los valores del E_{corr} , en concordancia a lo observado por [53]. La Tabla 19 muestra que, para ambos medios (etanol anhidro y etanol 96%), el E_{corr} fue más alto a 40°C que a 50°C, posiblemente debido al cambio en la estructura de la capa de óxido formada en la superficie del metal [54]. Sin embargo, el i_{corr} describió un incremento a medida que aumentaba la temperatura, disminuyendo correspondientemente el R_p , posiblemente debido a la activación de la temperatura de las reacciones electroquímicas [41, 42].

Cuando se ensayó la aleación Al-99% en etanol SJ, el comportamiento anódico cambió respecto a los anteriores medios (Figura 6.42), describiendo a uno característico de las aleaciones sometidas a soluciones acuosas que contienen iones agresivos disueltos, identificándose una zona de pseudopasivación muy pequeña, seguida por el aumento pronunciado de la corriente que define un potencial de picadura. Esto puede deberse a la acción conjunta de diferentes mecanismos de corrosión, como son la corrosión acuosa, la alcoxidación y el ataque de los iones agresivos y ácidos orgánicos disueltos en el bioetanol [55].

En la Figura 6.42 también puede observarse que los valores de i_{corr} aumentaron significativamente en función del aumento de la temperatura. En consecuencia, el valor de R_p disminuyó (Tabla 6.19).

Las curvas potenciodinámicas de la aleación Al1050 en etanol anhidro muestran diferencias con respecto a las de aluminio de pureza comercial en el mismo medio, principalmente porque el valor de E_{corr} permaneció constante incluso a medida que la temperatura aumentaba (Figura 6.40), y el aumento de la i_{corr} fue menos abrupto (Tabla 6.19). En el caso del etanol 96° (Figura 6.41), el contenido de agua en el medio produjo un aumento

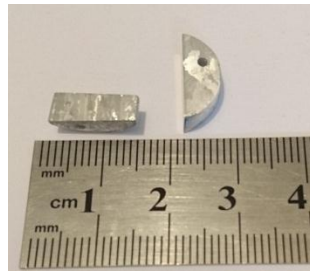
en los valores del E_{corr} en relación a lo observado en etanol anhidro, y también se observó el aumento de los E_{corr} con el incremento de la temperatura. Asimismo, la i_{corr} incrementó su valor con el agregado de agua y con el aumento de la temperatura, evidenciándose nuevamente la acción de mecanismos de corrosión activados por la temperatura [41, 42], y también por la disolución de capas de óxidos de composición diferente a la formada en el material matriz (óxido de aluminio), por la presencia de aleantes en la superficie [31, 47].

El comportamiento de la aleación Al1050 en etanol SJ (Figura 6.42) fue ligeramente mejor que el del aluminio comercial Al-99%, excepto que el valor de E_{corr} disminuye significativamente cuando la temperatura alcanza los 40 °C y luego aumenta. Además, el valor de R_p disminuyó significativamente de 40 a 50 °C en este medio, aumentando de la misma manera el i_{corr} y correspondientemente el V_{corr} . Asimismo, los resultados muestran que la aleación Al1050 presenta una mayor estabilidad en el medio a 40 °C en comparación con el aluminio de calidad comercial, pero tienen un comportamiento similar a 50 °C. Aun así, los valores de R_p de la aleación Al1050 en etanol SJ fueron inferiores a los obtenidos en los otros medios (etanol anhidro y etanol al 96%), mostrando una vez más la acción conjunta de mecanismos de corrosión.

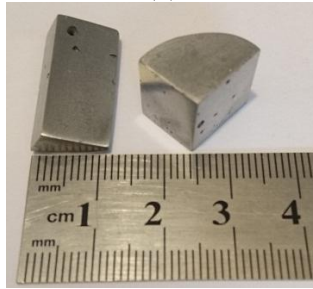
6.5 Ensayos Gravimétricos

6.5.1 Ensayos gravimétricos aplicados a aleaciones solidificadas “in situ”

Para realizar los ensayos de pérdidas de peso sobre las aleaciones solidificadas “in situ” en etanol SJ, se construyeron probetas con dimensiones aproximadas a las requeridas por la norma ASTM G31 [56] (Figura 6.43). Los ensayos se desarrollaron a temperatura ambiente (25 °C) y duración 16 días. Posteriormente, se realizó el análisis de los productos de corrosión.



(a)



(b)

Figura 6.43. Probetas de las aleaciones Al-4Mg (macroestructuras C y E2) (a), y Al-12%Si (macroestructuras C y E) (b) solidificadas “in situ”.

Los resultados de las pruebas gravimétricas para las aleaciones Al-Mg y Al-Si se presentan en la Figura 6.44, observándose para las aleaciones de aluminio con silicio mayor pérdida de material, en contraste con las aleaciones aluminio con magnesio.

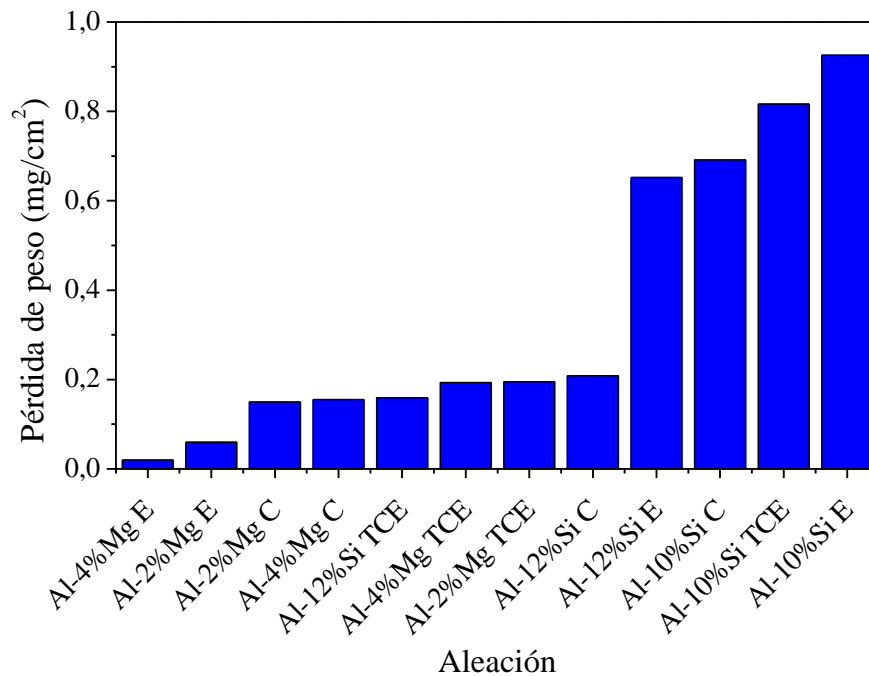


Figura 44. Pérdida de peso de aleaciones solidificadas “in situ” durante 16 días de inmersión en etanol SJ.

Particularmente para las aleaciones Al-Mg, la pérdida de peso para ambas concentraciones de aleante fue similar, y se definió una tendencia de incremento de pérdida de material respecto a la estructura de los granos, que sigue el orden: TCE>C>E. Este resultado se asimila levemente a los resultados de polarización potenciodinámica de la sección 6.4.2, dado que en ambos casos la estructura E de las aleaciones presentó mayor resistencia a la corrosión.

En el caso de las aleaciones Al-Si, no se identificó una tendencia de pérdida de peso relacionada con la estructura de grano, siendo estos resultados similares a los obtenidos por Kruguer *et al.* [55] en aleaciones conteniendo silicio. Sin embargo, si se comparan las dos aleaciones Al-10%Si y Al-12%Si, la mayor pérdida de peso se produjo en las aleaciones con menor contenido de silicio, lo que está relacionado fuertemente con los resultados obtenidos en los ensayos potenciodinámicos de la sección 6.4.2, donde se explicó que el contenido de silicio puede mejorar el comportamiento de las capas pasivas frente a la corrosión en etanol SJ.

En la Figura 6.45 se muestran las probetas post ensayo de inmersión. En la misma se pueden observar que todas las probetas sufrieron corrosión localizada por picado, con deposición de los productos de corrosión sobre las picaduras (pits).



Al-2%Mg TCE



Al-2%Mg E



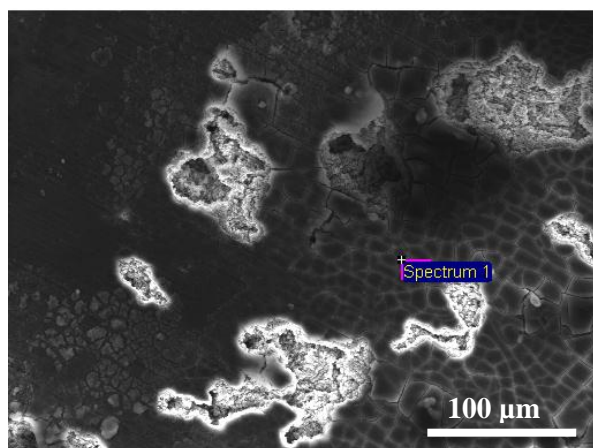
Al-10%Si C



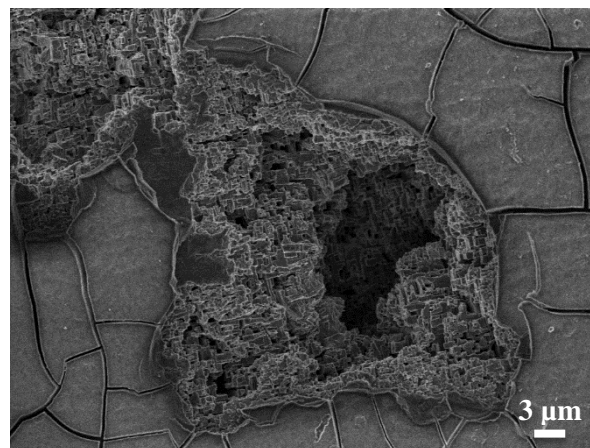
Al-12%Si TCE

Figura 6.45. Probetas de las aleaciones solidificadas “in situ” de Al-Mg y Al-Si después de 16 horas de inmersión en etanol SJ.

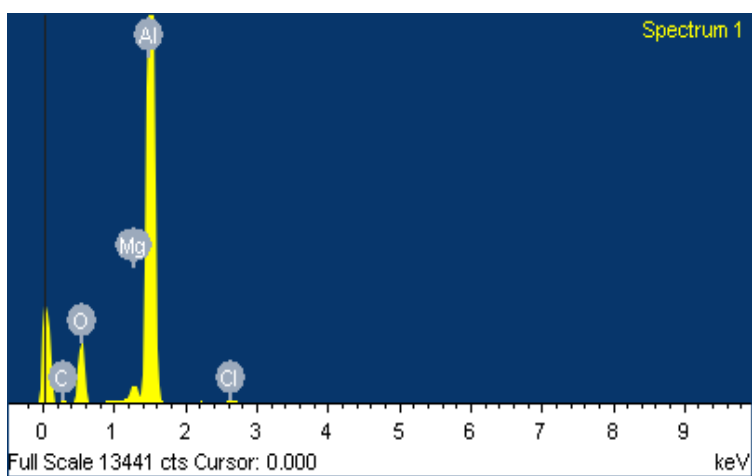
En las Figuras 6.46, 6.47, 6.48 y 6.49 se presentan las micrografías MEB del picado sobre las aleaciones Al-Mg y Al-Si luego de ser expuestas en etanol SJ y el análisis composicional semicuantitativo EDX de los productos de corrosión en zonas cercanas al picado.



(a)



(b)

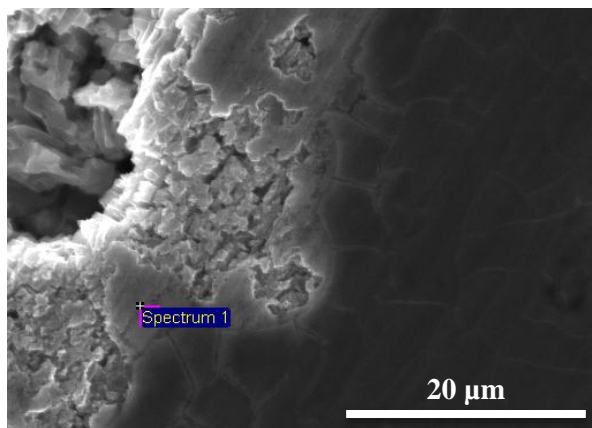


(c)

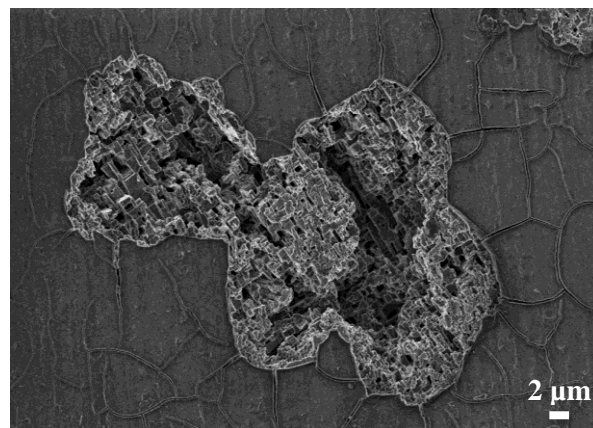
Elemento	% Masa	% Atómico
C K	2,12	3,80
O K	32,78	44,15
Mg K	1,28	1,14
Al K	63,59	50,78
Cl K	0,22	0,13
Total	100,00	

(d)

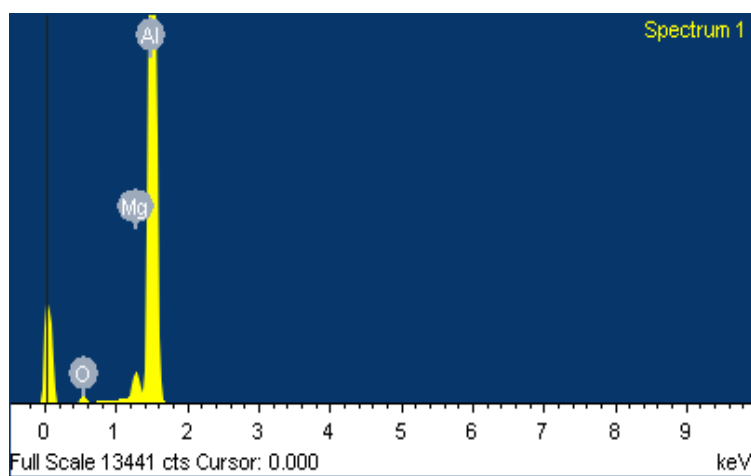
Figura 6.46. Micrografías MEB de la aleación Al-2%Mg C (a y b), espectro de la señales de EDX (c) y resultados del análisis composicional semicuantitativo (d).



(a)



(b)

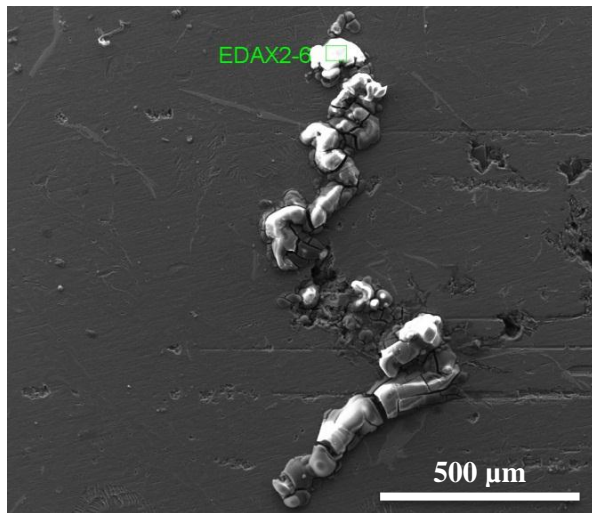


(c)

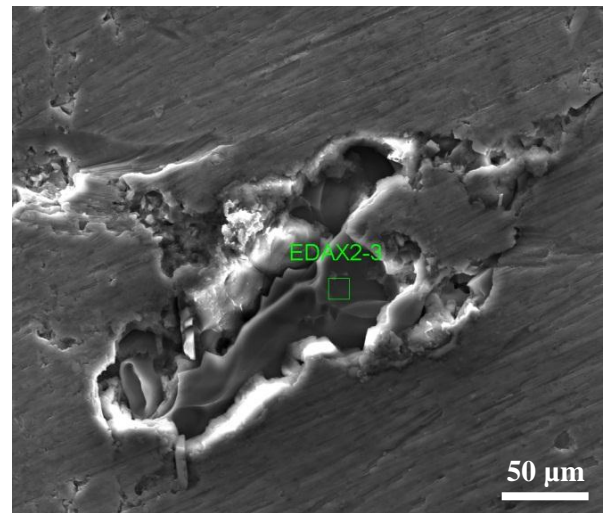
Elemento	% Masa	% Atómico
O K	5,97	9,64
Mg K	2,78	2,96
Al K	91,25	87,4
Total	100	

(d)

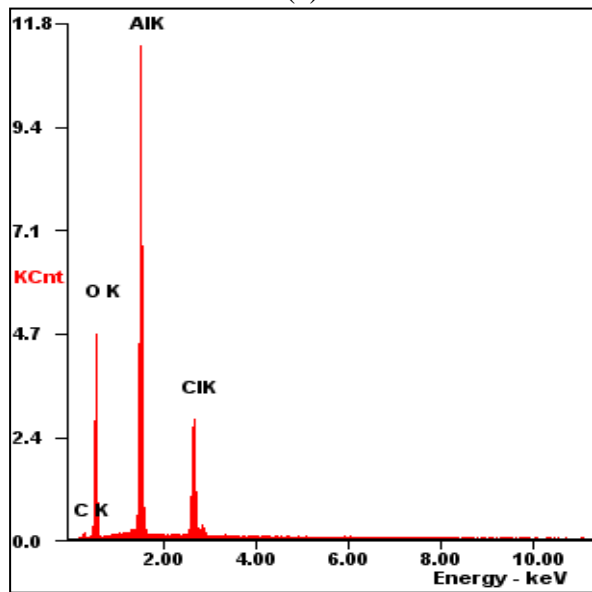
Figura 6.47. Micrografías MEB de la aleación Al-4%Mg C (a y b), espectro de la señales de EDX (c) y resultados del análisis composicional semicuantitativo (d).



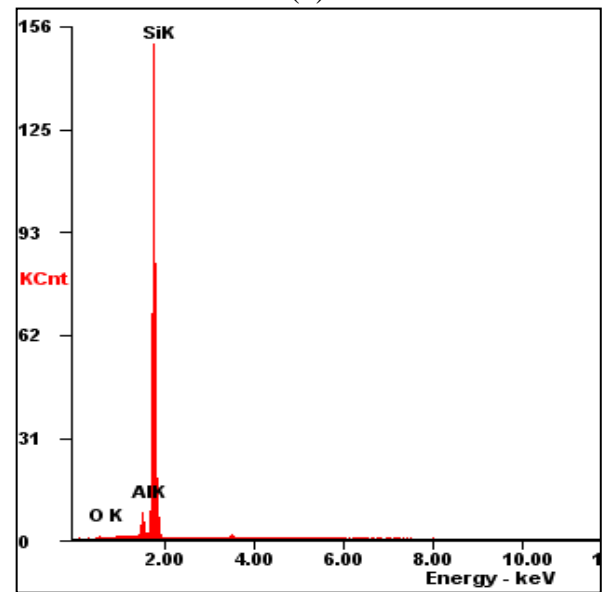
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.48. Micrografías MEB de la aleación Al-10%Si E (a y b) y espectros de la señales de EDX (c y d).

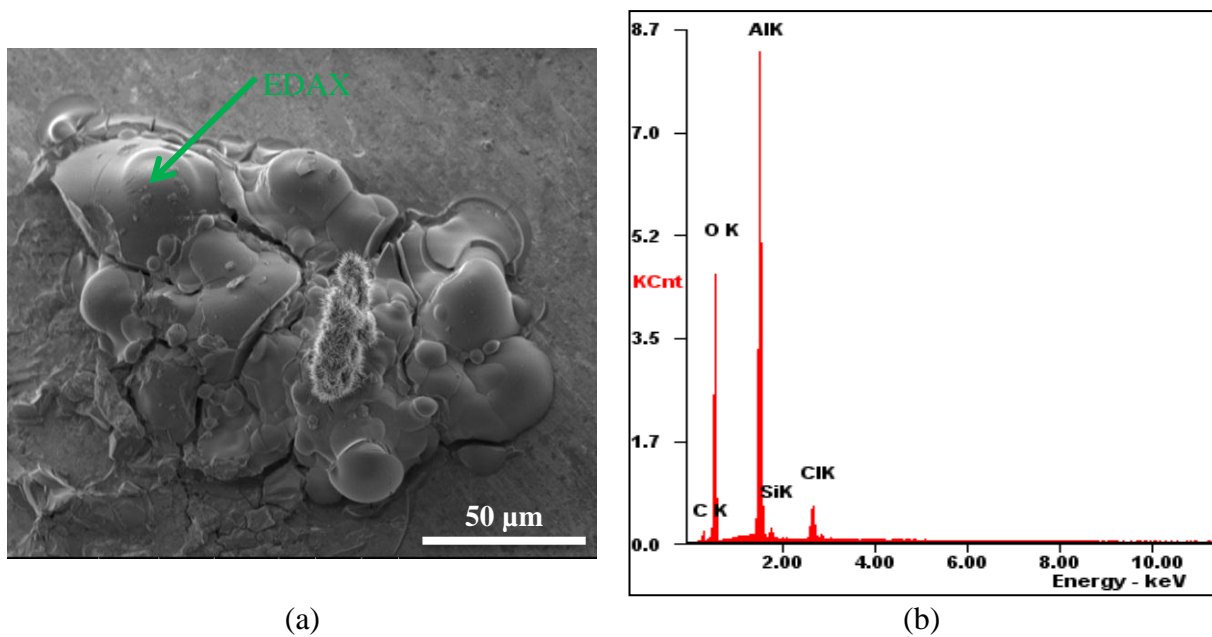


Figura 6.49. Micrografía MEB de la aleación Al-12%Si TCE (a) y su espectro de señales de EDX (b).

En las Figuras 6.46(a) y 6.46(b) se muestra la corrosión por picado sobre la aleación Al-2%Mg de estructura C. Se puede observar el agrietamiento de la capa de óxido en las zonas cercanas al picado (deshidratación de la capa de óxido por acción del etanol [41]). El análisis de EDX en las Figuras 6.46(c) y 6.46(d), evidenció la presencia de C y Cl, posiblemente por la formación de productos de corrosión de la alcoxidación (alcóxidos) [43,56] y de cloruros metálicos que se adsorben sobre la capa de óxido. Las Figuras 6.47(a) y 6.47(b) muestran la superficie de la aleación Al-4%Mg de estructura C con corrosión, observándose el mismo agrietamiento del óxido cerca del picado, y además, a través del análisis de EDX (Figuras 6.46(c) y 6.46(d)) se demostró la contribución del Mg en la capa pasiva propuesta en la sección 6.4.21 y 6.4.21.

En las Figuras 6.48(a) y 6.48(b) se muestran las superficies de la aleación Al-10%Si post ensayos de pérdida de peso. Particularmente en la Figura 47-a se pueden observar productos de corrosión sobre el picado que, según el análisis de EDX (Figura 6.48(c)), tienen C y Cl en su composición, además de Al y O propios de la capa de óxido. La Figura 48-b y el análisis de EDX (Figura 6.48(d)) demuestran que la corrosión en aleaciones Al-Si en etanol

SJ puede ocurrir en sitios preferenciales, como lo son las zonas cercanas a las partículas de Si acicular.

La Figura 6.49(a) muestra los productos de corrosión sobre la aleación Al-12%Si de estructura TCE, identificándose la contribución del silicio en las reacciones de oxidación, a partir del análisis EDX (Figura 6.49(b)).

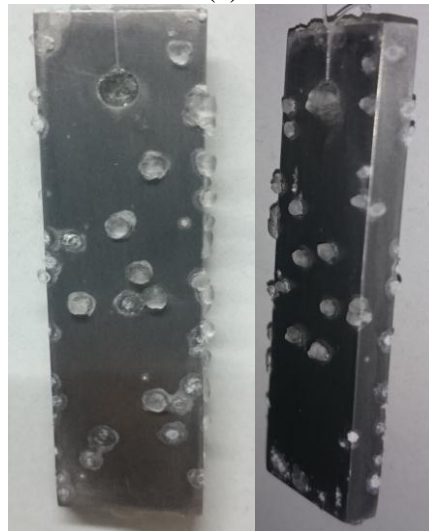
En general, todos los resultados de los ensayos de pérdida de peso proporcionan información complementaria a los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos, que fortalecen las suposiciones sobre el comportamientos de las aleaciones solidificas “in situ” en etanol SJ.

6.5.2 Ensayos gravimétricos aplicados a aleaciones comerciales

Después de 16 días de inmersión en etanol SJ a tres temperaturas 25, 40 y 50 °C, las probetas de las aleaciones de aluminio comerciales mostraron corrosión por picado (Figura 6.50), con productos de corrosión ubicados sobre el picado. En presencia de agua, los ácidos orgánicos e iones agresivos disueltos en el medio pueden actuar sobre las capas pasivas e inducir corrosión localizada. Además, de acuerdo con Park *et al.* [41, 42], la presencia de etanol puede deshidratar la película de óxido promoviendo la formación de grietas y produciendo así, sitios preferenciales para la formación de corrosión localizada.



(a)



(b)

Figura 6.50. Aleaciones Al-99% a 40°C (a) y Al1050 a 50°C (b) en etanol SJ después de 16 días de inmersión.

La Figura 6.51 muestra las pérdidas de peso de las aleaciones comerciales de aluminio en etanol SJ a diferentes temperaturas después de 16 días de inmersión. Se puede observar que la pérdida de peso para la aleación Al-99% es directamente proporcional al aumento de la temperatura, manteniendo constante la pendiente de la curva. Para la aleación Al1050, el aumento de temperatura a 40 °C tiene una pendiente similar a la obtenida para la aleación Al-99%, pero al aumentar la temperatura de 40 a 50 °C se observa una disminución en la pendiente. Esto se produce por la presencia de los aleantes (ver picos en Figura 6.52), es

decir, por la formación de productos de corrosión más estables térmicamente, que logran la inhibición de la disolución del material en el medio [31, 43, 53].

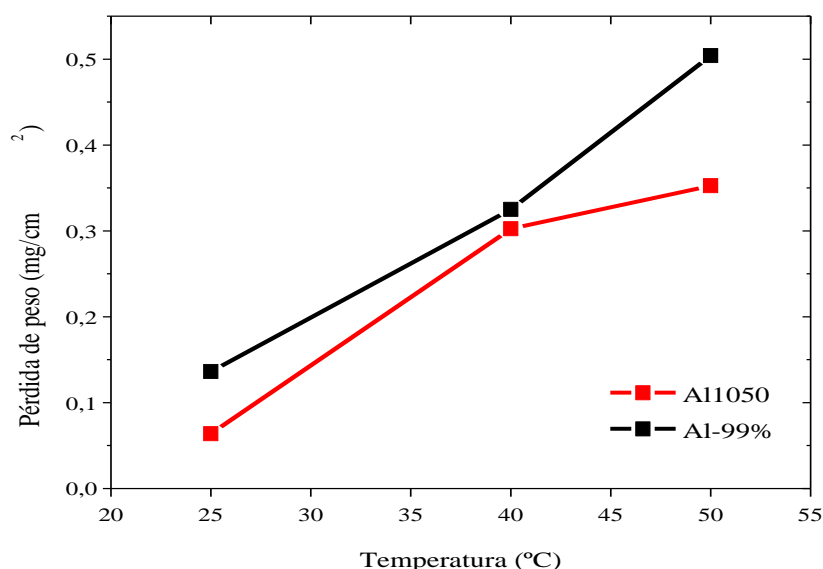


Figura 6.51. Pérdida de peso de las aleaciones comerciales base aluminio después de 16 días de inmersión en etanol SJ a diferentes temperaturas.

Respecto a los valores de pérdida de peso en las condiciones propuestas, cabe destacarse que estos son significativamente menores que los alcanzados por Park *et al.* [41] a temperaturas más elevadas (superiores a 60°C) y en aleaciones base aluminio, las cuales superan 0,5 mg.cm⁻² de pérdida de material, por lo que se podría considerar que las aleaciones comerciales aquí ensayadas tienen una resistencia a la corrosión moderada.

De acuerdo con el análisis de EDX realizado en las áreas adyacentes al picado (Figura 6.52), se identificó la formación de una capa homogénea de óxido de aluminio hidratado que rodea al picado, y que se deshidrata y se agrieta cuando se acerca al picado, formando un frente de óxido deshidratado agrietado que expone el material de la matriz [41]. Los resultados de EDX también mostraron la presencia de carbono (C), que podría indicar la presencia de productos de la alcoxidación, como el alcóxido de aluminio (Al(C₂H₅O)₃), que se generan a través de las reacciones por ionización del etanol y disolución del aluminio [43, 57].

Los picos de cloro en los análisis pueden deberse a la presencia de compuestos clorados (cloruros metálicos) adsorbidos en la superficie del metal.

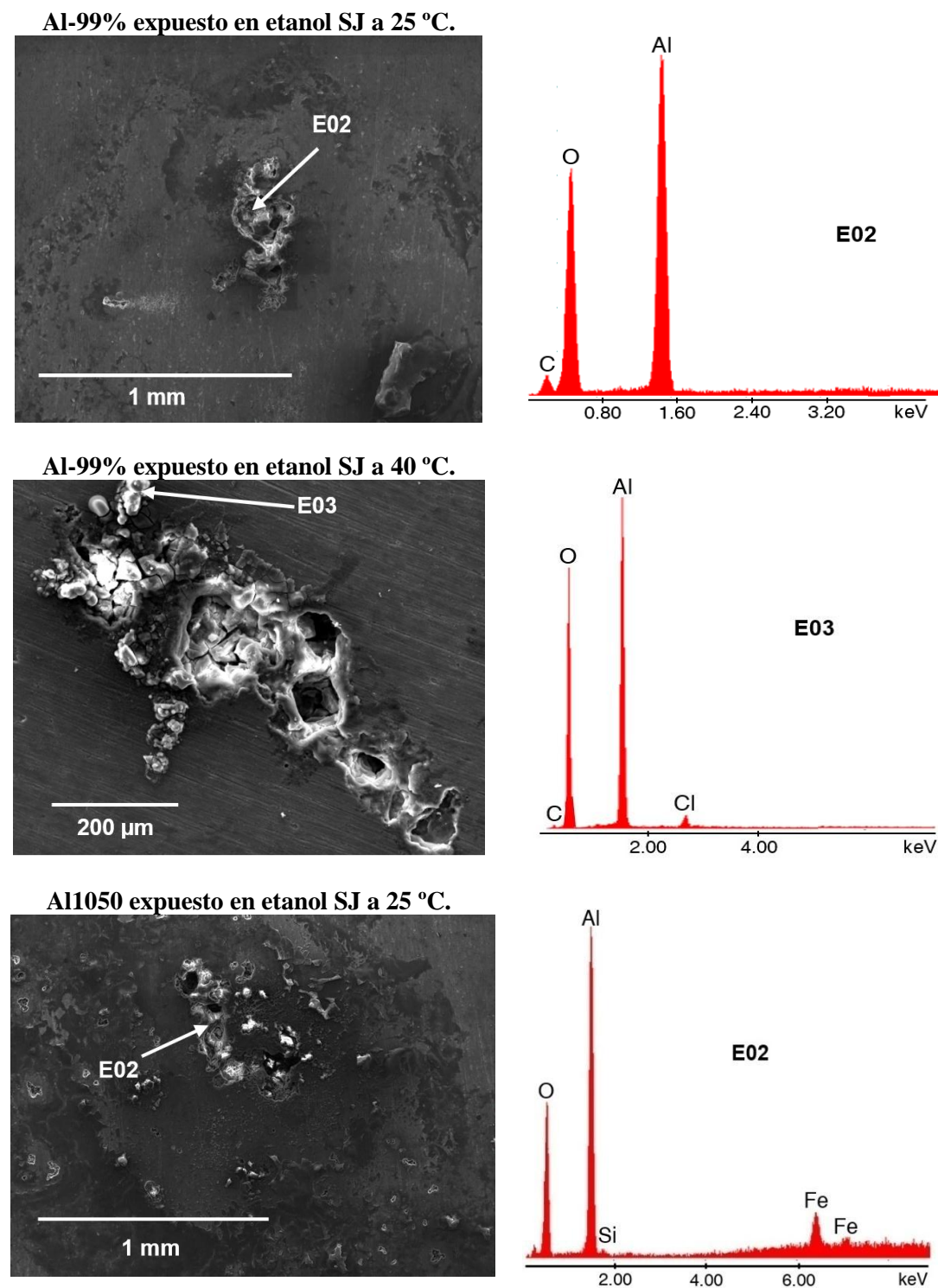


Figura 6.52. SEM y EDX en diferentes puntos sobre la superficie de las aleaciones comerciales luego de los ensayos gravimétricos.

Al observarse picado en las probetas estandarizadas se procedió a la aplicación de la norma ASTM G46 [58]. Esta norma establece que cuando se detecta este tipo de corrosión en las muestras de prueba ensayadas para pérdida de peso, el fenómeno debe describirse de acuerdo con las características de las picaduras en las probetas. De esta forma, se cuantificó la densidad de las picaduras en las superficies de las muestras y se midieron las profundidades de las mismas teniendo en cuenta sus morfologías debajo de la superficie.

La densidad de picadura se define como la cantidad de unidades de hoyo formadas por cm^2 de superficie de la pieza de prueba. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 6.20, donde se comparan las aleaciones comerciales sumergidas en etanol SJ durante 16 días a diferentes temperaturas.

Tabla 6.20. Densidad de picado a diferentes temperaturas para las aleaciones comerciales después de 16 días de inmersión en etanol SJ, picado por cm^2 (promedio $\pm \sigma$).

<i>Aleación</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		
	<i>25</i>	<i>40</i>	<i>50</i>
<i>Al-99%</i>	10 \pm 3,8	15 \pm 2,2	16 \pm 3,6
<i>Al1050</i>	10 \pm 4,7	17 \pm 3,1	3 \pm 1

Los resultados de la Tabla 6.20 muestran para el caso de la aleación Al-99% un pequeño incremento de la densidad de picaduras a medida que la temperatura aumentaba, mientras que para la aleación Al1050, la densidad de picaduras aumentó solo hasta 40 °C y luego disminuyó al alcanzar los 50 °C. Esta disminución en la densidad de picado para la aleación Al1050 a 50°C puede deberse al efecto de la interferencia entre los mecanismos de corrosión, para formar productos de corrosión más estables a temperaturas más elevadas y menos solubles en el medio orgánico, que se depositan sobre la superficie del metal e inhiben la formación de picado.

La penetración del metal por la corrosión se puede expresar por la profundidad de las picaduras (o la profundidad promedio), y por el factor de picadura, de acuerdo con la ecuación (6.9):

$$\text{Factor de picado} = \frac{\text{profundidad máxima de picado}}{\text{profundidad picado promedio}} \quad (6.9)$$

La profundidad del picado se determinó con el método propuesto por la norma ASTM G46 [58] utilizando un microscopio metalográfico, y en forma complementaria, se tomaron micrografías ópticas de las secciones transversales del picado (Figura 6.53), para identificar su forma real y su verdadera profundidad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.21.

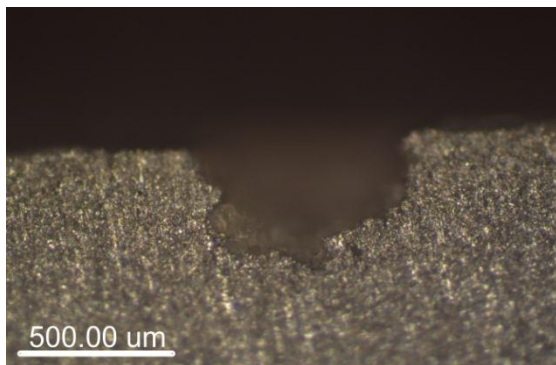


Figura 6.53. Morfología de un pit en Al1050 (sección trasversal).

Tabla 6.21. Profundidad de picado de las aleaciones comerciales expuestas a etanol SJ a diferentes temperaturas.

<i>Aleación</i>	<i>Temperatura (°C)</i>								
	<i>25</i>			<i>40</i>			<i>50</i>		
	<i>Profundidad Máx. de picado (μm)</i>	<i>Profundidad promedio de picado (μm)</i>	<i>Factor de picado</i>	<i>Profundidad Máx. de picado (μm)</i>	<i>Profundidad promedio de picado (μm)</i>	<i>Factor de picado</i>	<i>Profundidad Max. de picado (μm)</i>	<i>Profundidad promedio de picado (μm)</i>	<i>Factor de picado</i>
<i>Al-99%</i>	135,00	85,85	1,57	190,00	112,00	1,70	170,00	127,00	1,33
<i>Al1050</i>	180,00	114,00	1,57	165,00	111,00	1,48	190,00	157,00	1,21

Los valores de las profundidades y de los factores de picado (Tabla 6.21) tienen una incidencia directa en las propiedades mecánicas del material, teniendo en cuenta la aplicación y las condiciones a las que se someterá este material, siendo de especial interés cuando se forma un recipiente que contiene fluidos.

Los resultados en la Tabla 6.21 muestran que, de acuerdo con el factor de picado, en todos los casos los valores obtenidos fueron mayores que la unidad, confirmándose que el tipo de corrosión producida fue por picado y no una corrosión en forma general (donde el factor de picado es igual a 1). Por otro lado, las profundidades de picado promedio para ambas aleaciones aumentaron proporcionalmente con el incremento de temperatura, pero en ningún caso excedieron 0,2 mm (200 μm), lo que representa un valor de “baja profundidad” (de acuerdo con ASTM G46 [58]). Aun así, el rigor de este tipo de ataque está completamente definido cuando se realizan ensayos sometiéndose al material a las condiciones reales de trabajo.

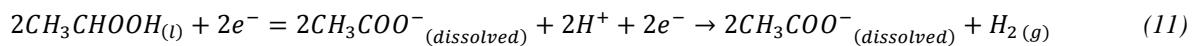
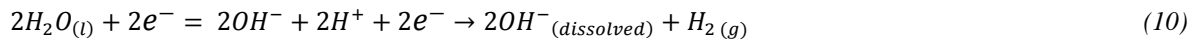
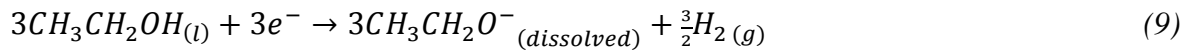
6.6 Breve discusión sobre los posibles mecanismos de corrosión involucrados en la exposición de aleaciones de aluminio en etanol SJ.

Al exponer aluminio en un medio compuesto de alcohol etílico con contaminantes como el agua, ácidos orgánicos (como el ácido acético) e iones agresivos (como el Cl^-), las posibles reacciones anódicas y catódicas propuestas en la bibliografía [41-43, 45, 57], sin tener en cuenta las reacciones de formación de óxidos e hidróxidos protectores son:

Reacciones anódicas:



Reacciones catódicas:



Las curvas potenciodinámicas de las aleaciones solidificadas “in situ” y de las aleaciones comerciales en etanol SJ, mostraron una zona de pseudopasivación, lo que sugiere la formación de una capa resistiva natural en las aleaciones base aluminio y cuya composición depende fuertemente de la aleación en estudio. Asimismo, se puede suponer que la contribución resistiva de la capa, viene dada por la adsorción de productos de reacción sobre las superficies metálicas, como el AlCl_3 , el $\text{Al}(\text{OH})_3$ el $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ y el $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3$, que se originan mediante la combinación de las reacciones (6.2, sección 6.4.1) con las

reacciones (6.8) a (6.11). Algunos de estos productos de corrosión se identificaron cualitativamente y semicuantitativamente por análisis EDX.

En el caso particular de las aleaciones Al-Mg, en la sección 6.4.2, se explicó que el magnesio como aleante puede mejorar significativamente la resistencia a la corrosión del aluminio en etanol. Sin embargo, estas aleaciones presentan susceptibilidad a los mecanismos de corrosión anteriormente descritos (alcoxidación, picado y corrosión acuosa), jugando un papel determinante en la creación de sitios preferenciales de disolución la morfología de grano y la formación de capas de óxidos e hidróxidos combinados.

Por otra parte, en las aleaciones Al-Si también se pueden desarrollar sitios preferenciales de disolución del material que dependen fuertemente de la presencia de las partículas de silicio sobre la superficie, las cuales pueden modificar la composición de las capas pasivas, principalmente en zonas que rodean a las partículas.

Respecto a las aleaciones comerciales, las aleaciones forjadas de la serie comercial 1XXX tienen una alta resistencia a la corrosión en diferentes medios, pero esta característica disminuye con el aumento de aleantes en la matriz [22]. La Tabla 5.4 de la sección 5.2.2 muestra que los aleantes más abundantes son hierro y silicio. Parte del silicio puede estar presente en una solución sólida, mientras que el hierro junto con el silicio puede formar parte de las fases secundarias (presentes en forma de Al_3Fe y $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$), que tienen potenciales más nobles que el aluminio [22, 31] (es decir, más catódico que el aluminio). La presencia de estas partículas se determinaron en los análisis EDX cerca de los pits (Figura 6.52 de la sección 6.5.2), y también con un mapeo de EDX en las probetas antes de las pruebas de corrosión (Figura 6.54).

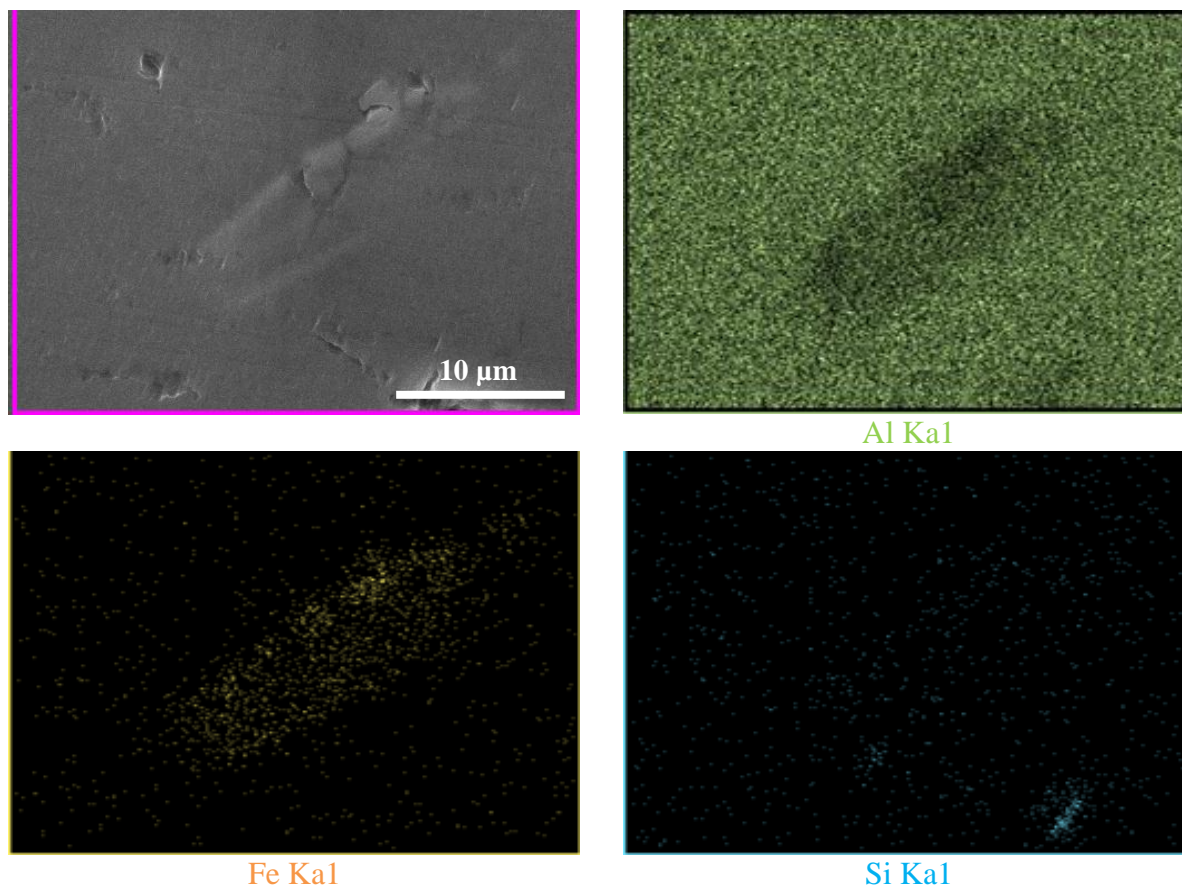


Figura 6.54. SEM y Mapeo EDX sobre la superficie de la aleación Al1050, previo a los ensayos de corrosión.

La disminución de la resistencia a la corrosión de las aleaciones comerciales en etanol SJ cuando la temperatura varía de 25 a 50 °C, estaría directamente relacionada con la estructura de la capa de óxido del material [54] y con la estabilidad de los productos de corrosión en la capa.

Las reacciones y mecanismos de corrosión supuestos y propuestos para las aleaciones estudiadas se describen en la Figura 6.55.

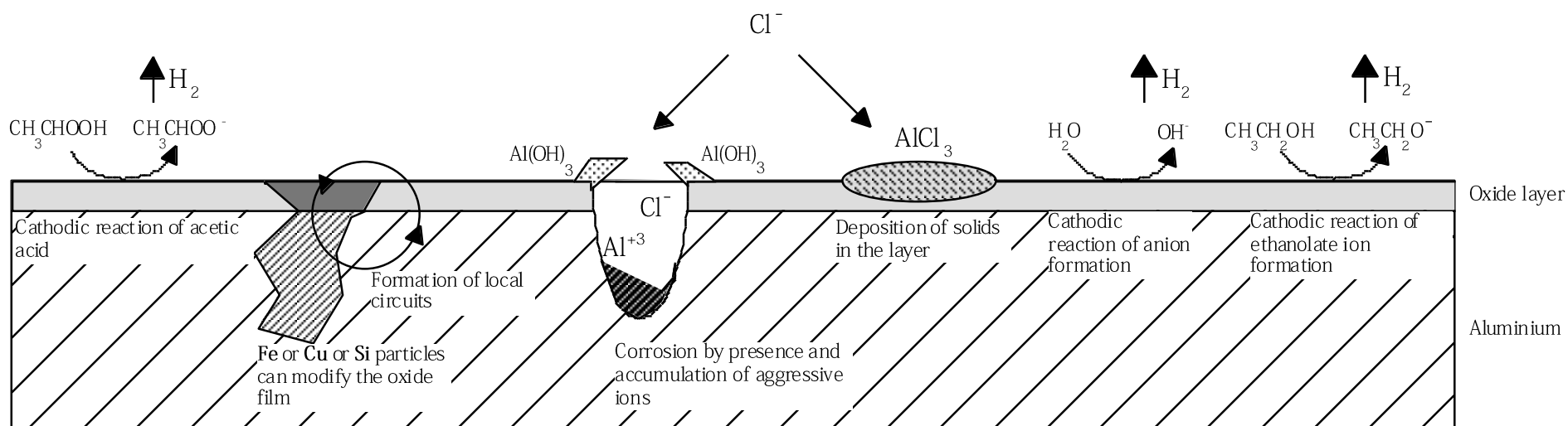


Figura 6.55. Mecanismos de disolución para las aleaciones base aluminio expuestas a etanol con contaminantes comunes del mismo (iones agresivos, ácidos orgánicos y agua) [59].

Los ensayos electroquímicos y gravimétricos de las secciones 6.4 y 6.5 arrojaron resultados que permiten suponer que el mecanismo predominante por el cual los materiales estudiados se disuelven en etanol SJ es la corrosión por picado. La corrosión por picado debe desarrollarse en un medio con una conductividad suficiente para que pueda ocurrir el movimiento de especies cargadas, y en este caso, la presencia de agua y ácido acético en etanol SJ asegura esta condición. Otra condición necesaria para que se produzca la corrosión por picado es la existencia de un ion agresivo, en este caso el ion Cl^- , cuyas cantidades se indican en la Tabla 1 de la sección 6.2.1 Sin embargo, no se puede dejar de lado la influencia de otros posibles mecanismos de corrosión que pueden activarse, como la alcoxidación y la disolución por presencia de ácidos orgánicos.

En resumen, los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión de aleaciones base aluminio en etanol SJ demuestran que el mecanismo de corrosión observado es más complejo, manifestándose a través de varios mecanismos de corrosión, que en conjunto producen un ataque combinado sobre el material.

6.7 Bibliografía

- [1] Pasa Duarte V M. Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E-6) y la infraestructura para su manejo en México [en línea]. México: SENER-GTZ, 2010. [citado 10-oct-2015] Disponible a través de: <https://www.gob.mx/sener>, SENER, (DF, México).]
- [2] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd ed., USA, National association of corrosion engineers, (1974).
- [3] J. R. Galvele, G. S. Duffo, Degradación de Materiales – Corrosión, Jorge Baudino Ediciones, Univ. Nac. Gral. San Martín, Buenos Aires (2006).
- [4] Norma NBR 9866, Álcool Etílico- Determinação da acidez total por titulação colorimétrica. 3era ed., Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, (2012).
- [5] ASTM D 1613 Standard, Standard test method for acidity in volatile solvents and chemical intermediates used in paint, varnish, lacquer, and related products. Vol. 06.04, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E.E.U.U., (2003).
- [6] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, McGraw Hill. 2da edición, México, (1993).
- [7] W. D. Callister, Introducción a la Ciencia e ingeniería de Materiales, Ed. Reverte., Caracas, (1995).
- [8] F. Mansfeld, M. W. Kending, S. Tsai, Corrosion kinetics in low conductivity media- I. Iron in natural waters, *Corros Sci.* 22 (1982) 455-471.
- [9] A. Kolics, J.C. Polkinghorne, A. Wieckowski, Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum, *Electroch. Acta* 43 (1998) 2605-2618.
- [10] H. H. Hassan, Corrosion behaviour of zinc in sodium perchlorate solutions, *Applied Surface Science* 174 (2001) 201-209.
- [11] M. A. Amin, Metastable and stable pitting events on Al induced by chlorate and perchlorate anions—Polarization, XPS and SEM studies. *Electroch. Acta* 54 (2009), 1857–1863.

- [12] J. Wang, Y. Li, X. Sun, Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries, *Nano Energy* 2 (2012) 443–467.
- [13] M. Ujvári, G. G. Láng, On the stability of perchlorate ions against reductive attacks in electrochemical systems and in the environment, *J. Electrochem. Sci.* 1 (2011) 1-26.
- [14] R. Simoes Gonsalves, N. M. Coradini, W. Xaubet Olivera, The inhibition effect of the acetate ion on the corrosion of low carbon steel in hydrated ethanol, *Corros. Sci.* 11 (1992) 1667–1675.
- [15] R. B., InturI, Z. Szklarska-Smialowska, Dependence of the pitting potential of Al alloys on solubility of alloying element oxides, *Corros. Sci.* 34 (1993) 705-710.
- [16] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo , Pitting corrosion of rheocast A356 aluminum alloy in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.* 73 (2013).342-355.
- [17] E. Mccafferty, Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1421-1438.
- [18] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743-1767.
- [19] D. Nandini, A. Nityananda Shett, Investigation of Influence of Medium pH and Sulfate Ion Concentrations on Corrosion Behavior of Magnesium Alloy ZE41, *A. Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 50 (2014) 149.
- [20] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang , P. K. Chu, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 2008–2015.
- [21] C. A. L. Santos, Z. Panossian, G. Souza Pimenta, Estudos de corrosão em meio de etanol, *INTERCORR.* 398 (2010) 1-8.
- [22] X. Lou, P. M. Singh, Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon Steel en fuel grade ethanol, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2303-2315
- [23] J. R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, (1999), p26.
- [24] G. L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced engineering materials* 1 (1999) 1438-1656.

- [25] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy et al., Corrosion behaviour of magnesium/aluminum alloys In 3.5 Wt. %NaCl, *Corr. Sci.* 50 (2008) 823-834.
- [26] R. Zeng, J. Zhang, G Huan et al., Review of studies on corrosion of magnesium alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16 (2006) 763-771.
- [27] N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A. E. Hughes, J. M.C. Mol, S.J. Garcia, X. Zhou, G.E. Thompson, Durability and corrosion of aluminum and its alloys: overview, property space, techniques and developments, *Aluminum Alloys – New Trends in Fabrication and Applications-INTECH* (2013) 47-98.
- [28] E. Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding Performance and Testing, Wiley, E.E.U.U. (2010).
- [29] J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko, Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2564-2573.
- [30] G. Debernardi, C. Carlesi, Chemical-electrochemical approaches to the Study passivation of chalcopryrite, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.* 34 (2013) 10–41.
- [31] Vargel, C. Corrosion of Aluminum, 1st Edition, ELSEVIER, E.E.U.U. (2004).
- [32] R. M. Asmussen, The Influence of Microstructure on the Corrosion of Magnesium Alloys, The University of Western Ontario Thesis: Graduate Program in Chemistry, (2014).
- [33] R. Carranza: Técnicas Electroquímicas para la determinación de la Velocidad de Corrosión. PMM/A157/94; IT-25/94, Copyright (2008).
- [34] R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez, E. A. Martínez, I. Fernández-Gómez, La Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al Estudio de Degradación de Aleaciones de Aluminio en Solución Salina, XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 3rd Meeting of the Mexican Section Ecs. (2010) CTS215 693 – 703.
- [35] A. Kocijan, D. Kek Merl, M. Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corros. Sci.* 53 (2011) 776–783.
- [36] M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, The Electrochemical Society Series, Wiley, (2008).

- [37] X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu, H. Habazaki, Film formation and detachment during anodizing of Al-Mg alloys, *Corros. Sci.* 41, (1999), 1599-1613.
- [38] S. A. Shchukarev, T. A. Tolmacheva, Solubility of oxygen in ethanol — Water mixtures, *J. Struct. Chem.* 9 (1968) 16.
- [39] S. Gollapudi, Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials, *Corros. Sci.* 62 (2012) 90-94.
- [40] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, (1973), 264-266.
- [41] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels, *Fuel* 90 (2011) 1208-1214.
- [42] I. Park, Y. Yoo, J. Kim, Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effect of dissolved oxygen in the fuel, *Fuel* 90 (2011) 633-639.
- [43] G. L. Song, M. Liu, Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solution, *Corrosion Science* 72 (2013) 73-81.
- [44] S. M., Traldi, J.L., Rossi, I., Costa, “An electrochemical investigation of the corrosion behavior of Al-Si-Cu hyperutectic alloys in alcoholic environments”, *Rev. Metal. Madrid*, (2003) 86-90.
- [45] O. Seri, Y. Kido, Corrosion phenomenon and its analysis of 6063 aluminum alloy in ethyl alcohol, *Materials Transactions* 50 (2009) 1433 -1439.
- [46] X. Nie, X. Li, D. O. Northwood, Corrosion Behavior of Metallic Materials in Ethanol-Gasoline Alternative Fuels, *Materials Science Forum* 546-549 (2007) 1093-1100.
- [47] R. Umebayashi, N. Akao, N. Hara, K. Sugimoto, Corrosion and its mechanism of Al-10% Si Alloy-Coated steel in methanol containing H₂O, NaCl, and HCOOH. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) 75-83.
- [48] ASM International, *Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs* (#06993G), (2004)

- [49] B. Zhu M. Fedel, N. Andersson, P. Leisner, F. Deflorian, C. Zanella, Effect of Si Content and Morphology on Corrosion Resistance of Anodized Cast Al-Si Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) C435-C441.
- [50] A. Naseer, A. Y. Khan, Electrochemical impedance spectroscopic studies of the passive layer on the surface of copper as a function of potential, *Turk J Chem* 34 (2010) 815-824.
- [51] B. Zhu, S. Seifeddine , P. Persson, A. E.W. Jarfors , P Leisner, C. Zanella, A study of formation and growth of the anodized surface layer on cast Al-Si alloys based on different analytical techniques, *Materials and Design* 101 (2016) 254–262.
- [52] L. M. Baena, M. Gómez, J. A. Calderón, Aggressiveness of a 20% bioethanol–80% gasoline mixture on autoparts: I behavior of metallic materials and evaluation of their electrochemical properties, *Fuel* (2012) 95.
- [53] G. Totten, G. S. MacKenzie, Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes. Volume 1. Marcel Dekker. (2003).
- [54] R. K Hart, The Formation of films on aluminum immersed in water, *Faraday Soc.* 53 (1957) 1020-1027.
- [55] L. Kruger, et al. Corrosion behavior of aluminum alloys in ethanol fuels, *J. Mater Sci.* 47 (2012) 2798–2806.
- [56] ASTM G 31-12, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, Book of Standards Volume: 03.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., (2012).
- [57] J. K., Thomson, S. J., Pawel, Susceptibility of aluminum alloys to corrosion in simulated fuel blends containing ethanol, *Fuel* 111 (2013) 592-597.
- [58] Storer R A, Cornillot J L and Savini D F. 1987Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, Philadelphia, p268, 1987.
- [59] G. R. Kramer, C. M. Méndez, A. E. Ares, Evaluation of Corrosion Resistance of Commercial Aluminum Alloys in Ethanol Solutions, *Mat. Res.* 21 (2018) 6. ISSN 1516-1439.

7 Conclusiones

A través del análisis de los resultados obtenidos, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La caracterización de las propiedades fisicoquímicas del etanol SJ mediante ensayos normalizados mostró altos contenidos de contaminantes según los estándares de calidad, como agua, ácido acético e iones Cl^- , pudiendo ser este medio de una agresividad considerable sobre los metales con los que entra en contacto.
- Los estudios realizados usando sales de LiClO_4 y AcK en concentraciones de 0,001, 0,01 y 0,1 M, para aumentar la conductividad del etanol, demostraron que la adición de dichos compuestos al medio, pueden disminuir la resistencia del etanol y reaccionar con las aleaciones de aluminio utilizadas, modificando significativamente los resultados de los ensayos. Por lo tanto, se comprobó que el método de corrección de caída óhmica por agregado de sales solubles no es adecuado.
- Los ensayos electroquímicos sobre las aleaciones solidificadas de aluminio con magnesio demostraron que la resistencia a la corrosión se incrementa con el aumento de magnesio en la aleación. Las estructuras de granos de mejor comportamiento frente a la corrosión fueron las de menor tamaño de grano (en algunos casos equiaxial y en otras TCE, dependiendo del medio). La resistencia a la corrosión de estas aleaciones disminuyó con el incremento de agua en el medio etanol 96°, y aún más con el incremento de ácido acético (ácido orgánico) y iones Cl^- en el medio etanol SJ. Mediante el análisis de EIE, las aleaciones de aluminio con magnesio demostraron la formación de tres capas consecutivas sobre el material expuesto en los medios de referencia y en etanol SJ, lo que corresponde a la competencia entre el aluminio y magnesio por la formación de óxidos. La alta

resistencia de estas aleaciones es debida a la combinación del MgO y el Mg(OH)_2 con el Al_2O_3 y el Al(OH)_3 , propios de la capa pasiva formada en aluminio.

- A través de los resultados de las pruebas gravimétricas, se comprobó que en todas las aleaciones Al-Mg en etanol SJ se produce corrosión localizada en forma de picado. La menor pérdida de peso se produjo en las aleaciones con estructuras de granos equiaxial y TCE. Mediante las técnicas de MEB y EDX se identificaron en los productos de corrosión la existencia de carbono y cloro.
- Los ensayos electroquímicos sobre las aleaciones base aluminio con silicio en los distintos alcoholes demostraron que la resistencia a la corrosión de estos materiales depende fuertemente del contenido de Si. Al exponerse las aleaciones Al-Si en etanol anhidro, la mayor resistencia a la corrosión se observó en la aleación con mayor contenido de aluminio (Al-10%Si), dado que, según los resultados de EIE, una mayor cantidad de aluminio permite la formación de capas de óxidos más estables (propias del aluminio). Al incrementarse el contenido de agua en el etanol al 4% (etanol 96°), la aleación Al-10%Si presentó menores resistencias que en el medio anterior, por la acción del agua sobre las capas pasivas, aunque la aleación Al-12%Si incrementó su resistencia a la corrosión en el mismo medio (etanol 96°) haciéndose notable la participación del Si en la contribución como óxido en las capas pasivas. Para el etanol SJ, la aleación Al-12%Si presentó mayor resistencia a la corrosión que la aleación Al-10%Si, siendo para ambas la estructura equiaxial la de mayor valor de resistencia.
- Los ensayos gravimétricos sobre las aleaciones Al-Si expuestas a etanol SJ demostraron que se produce corrosión localizada sobre las probetas analizadas. La aleación Al-12%Si y sus estructuras presentaron menor pérdida de peso en comparación con la aleación Al-10%Si y sus estructuras. Los análisis MEB y EDX, posteriores a la pérdida de peso, indicaron productos de corrosión compuestos por carbono y cloro.

- Las pruebas electroquímicas de las aleaciones comerciales en los medios de referencia (etanol anhidro y etanol al 96°) y en etanol SJ, a diferentes temperaturas, permitieron comprender la acción de los contaminantes del bioetanol y la activación térmica de la corrosión en aleaciones de aluminio con bajo contenido de aleantes. Entre estos materiales, la aleación Al1050 mostró mejor resistencia a la corrosión en los alcoholes para temperaturas de 25 y 40 °C.
- Las pruebas gravimétricas de las aleaciones comerciales en etanol SJ mostraron la formación de corrosión por picado sobre las superficies de todas las probetas analizadas. La aleación comercial con menor pérdida de peso para las distintas temperaturas fue la aleación Al1050. La evaluación del picado, según la norma implementada, indicó que los valores de *profundidad de picado* son relativamente bajos y que los valores de *factores de picado* corroboran la formación de corrosión por picado, aunque esta forma de corrosión puede ser el medio de propagación de fisuras si el material está sujeto a esfuerzos determinados por las condiciones de trabajo.
- Para comprender mejor la corrosión en los sistemas metal/bioetanol, se propuso un mecanismo combinado de corrosión de aleaciones de aluminio en etanol SJ, donde se encuentran involucradas la corrosión por picado, la disolución por formación de alcóxidos, la corrosión acuosa, y la disolución por presencia de ácidos orgánicos.
- A partir de los resultados obtenidos y en función a las condiciones de ensayo propuestas, las aleaciones con el mejor comportamiento frente a la corrosión en etanol SJ son la aleación solidificada “in situ” Al-4%Mg con estructura de grano equiaxial y TCE, y la aleación Al1050 por parte de las aleaciones comerciales.

8 Anexos A

8.1 *Curvas potenciodinámicas cíclicas aplicadas a las aleaciones en etanol*

SJ

Los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica se realizaron de forma complementaria a los ensayos de polarización potenciodinámica y pérdida de peso, para entender con mayor detalle la susceptibilidad a la corrosión por picado de las aleaciones de aluminio expuestas a etanol SJ.

La diferencia entre el E_P y el E_R , y también el área del lazo o bucle de histéresis (diferencia entre las densidades de corriente de ida y vuelta), indican la probabilidad de corrosión por picadura. Por lo tanto, para una mayor diferencia entre el E_P y el E_R , y para una mayor área del lazo o bucle positivo, mayor será la ruptura de la capa pasiva y mayor será la dificultad para reparar el daño en la capa pasiva, demostrando que el material tiene baja resistencia a la corrosión por picado [1, 2].

En las figuras 8.2 a 8.6 se muestran las curvas potenciodinámicas cíclicas para las aleaciones de aluminio comerciales y solidificadas “in situ”.

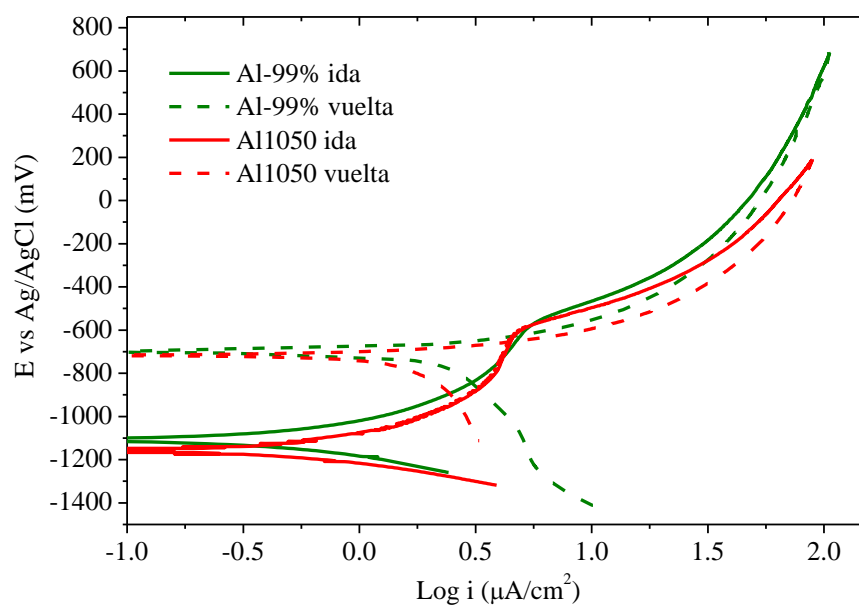


Figura 8.2. Curvas potenciodinámicas cíclicas para las aleaciones comerciales en etanol SJ a 25 °C.

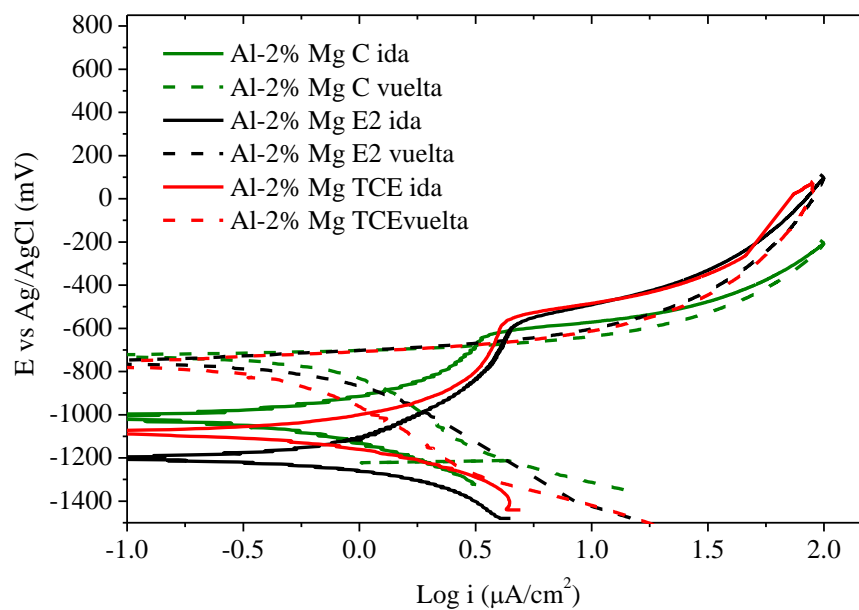


Figura 8.3. Curvas potenciodinámicas cíclicas para la aleación Al-2%Mg y sus estructuras de granos en etanol SJ a 25 °C.

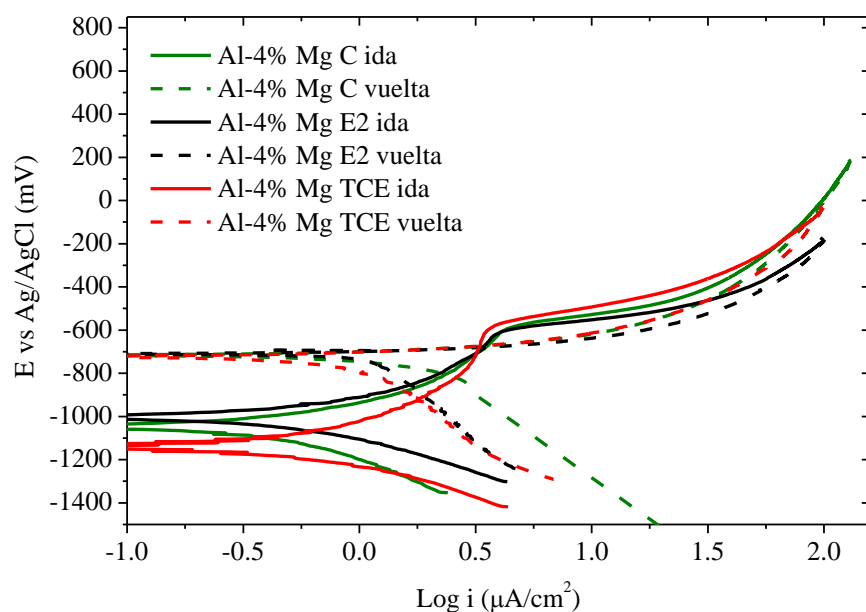


Figura 8.4. Curvas potenciodinámicas cíclicas para la aleación Al-4%Mg y sus estructuras de granos en etanol SJ a 25 °C.

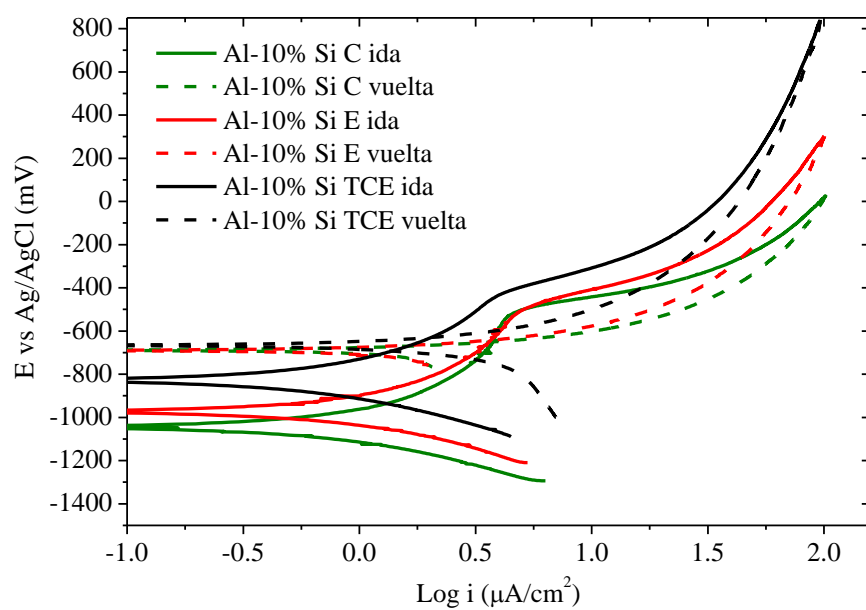


Figura 8.5. Curvas potenciodinámicas cíclicas para la aleación Al-10%Si y sus estructuras de granos en etanol SJ a 25 °C.

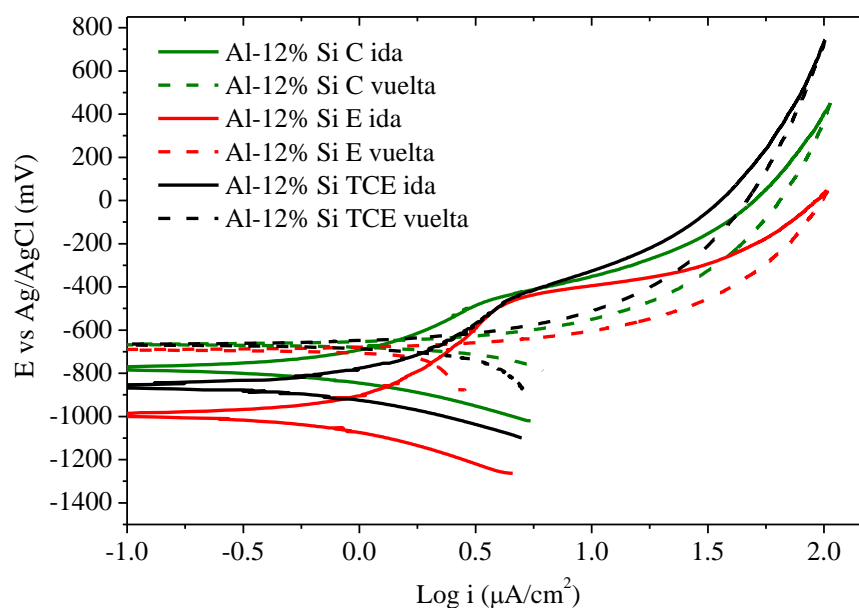


Figura 8.6. Curvas potenciodinámicas cíclicas para la aleación Al-12%Si y sus estructuras de granos en etanol SJ a 25 °C.

Para todas las curvas (Figura 8.2-8.6) se puede observar que el E_R se encuentra en los valores más nobles que el E_{corr} , por lo que la propagación del picado activo debe disminuir o se detiene y la película pasiva es estable. En el potencial entre el E_P y E_R , solo las picaduras antiguas se propagan y no se pican nuevas picaduras [2].

Los lazos de mayor tamaño se observaron en las aleaciones Al-Si, mientras que las aleaciones comerciales y las aleaciones Al-Mg presentaron lazos similares y más pequeños que las de las aleaciones Al-Si.

A partir de las curvas potenciodinámicas, se obtuvieron los correspondientes potenciales de picado y repasivación, y se volcaron en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Potenciales de corrosión, picado y repasivación para las aleaciones de aluminio en etanol SJ a 25 °C.

<i>Aleación</i>	<i>Estructura</i>	$E_{corr}(mV)$	$E_P(mV)$	$E_R(mV)$	$E_{P-R}(mV)$
<i>Al1050</i>	-	-1158	-605	-656	51
<i>Al99</i>	-	-1106	-559	-624	65
	<i>E</i>	-1208	-576	-662	86
<i>Al-2%Mg</i>	<i>TCE</i>	-1079	-564	-670	106
	<i>C</i>	-1012	-627	-682	55
	<i>E</i>	-1003	-607	-680	73
<i>Al-4%Mg</i>	<i>TCE</i>	-1137	-585	-674	89
	<i>C</i>	-1045	-593	-668	75
	<i>E</i>	-978	-510	-647	137
<i>Al-10%Si</i>	<i>TCE</i>	-833	-456	-623	167
	<i>C</i>	-1045	-528	-654	126
	<i>E</i>	-995	-469	-661	192
<i>Al-12%Si</i>	<i>TCE</i>	-858	-461	-623	162
	<i>C</i>	-776	-463	-651	188

Como la cantidad de histéresis o, en otras palabras, la diferencia entre E_P y E_R (E_{P-R}) indica la cantidad de corrosión localizada, según la Tabla 8.1 se observan las mismas diferencias planteadas anteriormente, evidenciándose que las aleaciones Al-Si tienen mayor valor de E_{P-R} , siendo las menos resistentes a la corrosión por picado.

8.2 Bibliografía

- [1] R. Vera et al., Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCl, *Revista de Metalurgia* 34 (1998).
- [2] S. Esmailzadeh, M. Aliofkhazraei, H. Sarlak, Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54 (2018) 976–98.

9 Anexo B

9.1 Ensayos gravimétricos de aleaciones comerciales en etanol Br y etanol Py.

En esta sección se compararan las pérdidas de peso de las aleaciones comerciales en etanol SJ, etanol Br (obtenido en Brasil) y en etanol Py (Obtenido en Paraguay).

En la Figura 9.1 se muestran los resultados del ensayo gravimétrico que consistió en 16 días de exposición en los alcoholes a temperatura ambiente (25 °C).

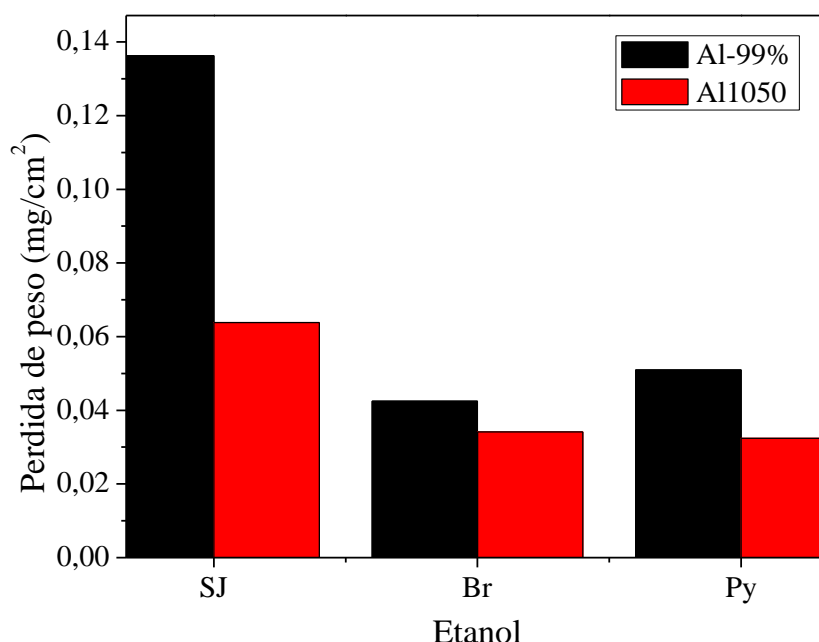


Figura 9.1. Gráfico comparativo entre pérdidas de peso de aleaciones comerciales en etanol SJ, etanol Br y etanol Py.

Comparándose con los resultados en obtenidos en etanol SJ, la Figura 9.1 muestra que las pérdidas de material para las aleaciones comerciales son significativamente menores en etanol Br y etanol Py, y la menor perdida de material por inmersión fue en la aleación comercial Al1050 para todos lo etanoles.

Esta diferencia en la pérdidas de peso pueden deberse en básicamente a la cantidad de contaminantes presentes en etanol SJ, que a diferencia de este, tanto el etanol Br como el Py poseen concentraciones mínimas según sus estándares de calidad de producción.

Por otro lado, los componentes químicos agregados al etanol para su uso como combustible o para uso farmacéutico, como lo son los desnaturalizantes y aditivos, pueden reaccionar e intervenir en las reacciones de corrosión¹⁰. Cabe destacarse que este tema no se tratara con mayor profundidad dada su complejidad en el análisis y el alejamiento del objetivo planteado en esta tesis.

¹⁰ El Bitrex (Benzoato de Denatonio) [1], puede actuar sobre la formación de las capas pasivas mejorando la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos como el cobre según [2]

9.2 Bibliografía

- [1] Diario Oficial de la Unión Europea, REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2016/1867 DE LA COMISIÓN de 20 de octubre de 2016, L 286/32-34.
- [2] J.F.K. Cooper , C.H.W. Barnes, Bitrex: A new levelling agent for copper, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9448–9452

10 Trabajos futuros

- Investigar sobre el mejoramiento de la calidad el bioetanol producido en el Ingenio San Javier.
- Implementar a nivel industrial los análisis sobre el etanol propuestos en esta tesis, principalmente sobre la detección de iones Cl^- .
- Realizar ensayos gravimétricos de corrosión en planta con las aleaciones de aluminio utilizadas en esta tesis.
- Estudiar el mejoramiento de la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio en etanol mediante formación de películas pasivas anódicas.
- Realizar ensayos de solidificación de aleaciones base aluminio, relacionando macroestructuras con parámetros térmicos.
- Analizar la influencia de los compuestos desnaturizantes del alcohol sobre la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio.
- Analizar otros materiales para el manejo de etanol SJ, como ser aceros y cobre.

11 Financiamiento

- Subsidio: Título: SELECCIÓN DE MATERIALES PARA EL MANEJO DE BIOCOMBUSTIBLES PRODUCIDOS EN LA PROVINCIA DE MISIONES (Código: PICT-2012-2952). Campo: Metalurgia (0870). Institución otorgante: FONCyT – Convocatoria PICT 2012. Monto recibido: \$388.000 (3 años). Categoría II – Tema de Impacto Regional (NEA). Autorización: Resolución Directorio ANPCyT N° 141/13 del 09/05/2013. Contraparte: UNaM.
- Subsidio: Título: OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE ALEACIONES DE TITANIO PARA LA SUSTITUCIÓN DE TEJIDOS DUROS (Código: PICT-E-2014-0170). Campo: Metalurgia (0870). Institución otorgante: FONCyT – Convocatoria PICT 2014-E. Monto: \$830.000 (1 año). Categoría Equipamiento. Resolución Directorio ANPCyT N° 472/14 del 08/09/2014. Contraparte: IMAM-UNaM.
- Proyecto Incentivado: ALEACIONES BASE ALUMINIO, ZINC Y ESTAÑO: OBTENCIÓN POR SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES. Código: 16/Q548. Aprobado por Resolución N° 207/14 de Consejo Directivo de fecha 13/06/2014. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Programa Nacional de Incentivos a Docentes Investigadores. Período de Desarrollo: 01/01/2014 al 31/12/2016.
- Proyecto Incentivado: OBTENCIÓN DE ALEACIONES BASE ALUMINIO Y ÓXIDOS PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS. Código: 16/Q628. Aprobado por Resolución N° 415/17 de Consejo Directivo de fecha 28/08/2017. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad

Nacional de Misiones. Programa Nacional de Incentivos a Docentes Investigadores. Período de Desarrollo: 01/01/2017 al 31/12/2019.

- Beca Doctoral Tipo I: Temas Estratégicos otorgada por el CONICET. Resolución N°2109, del 12 de Junio del 2013.

12 Publicaciones generadas por esta Tesis

12.1 Revistas Científicas

KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. Evaluation of Corrosion Resistance of Aluminum-Based Alloys in Bioethanol Produced in Misiones. *Procedia Materials Science*, 9 (2015) 341 – 349, DOI: 10.1016/j.mspro.2015.05.003.

KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. Influencia del tiempo de inmersión en Bioetanol sobre la Resistencia a la Corrosión de Aleaciones Al-Si. *ANALES AFA*, 2015, Vol. 26 N.3, 124-127.

GAUTO E.; KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. Efectos del uso de electrolitos soportes en ensayos electroquímicos de la aleación Al-4%Mg expuesta a bioetanol combustible, *Revista MATERIA*, 23 (2018) ISSN 1517-7076 Matéria (Rio J.) [Online].

KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. Evaluation of corrosion resistance of commercial aluminum alloys in ethanol solutions, *Material Research*, 21 (2018) ISSN 1516-1439.

12.2 Capítulos de libros

KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. Corrosion Resistance Of Different Aluminum Alloys In Ethanol. *Light Metals 2016*, TMS, 267-270, Springer 2016. DOI: 10.1002/9781119274780.ch44, Print ISBN: 9781119225799, Online ISBN: 9781119274780.

KRAMER, G. R.; GAUTO, E., ROSICKI R., MENDEZ, C. M.; ARES, A. E.
Corrosion of Al–Mg Alloys in Ethanol. Light Metals 2017, TMS, 455-461, Springer, 2017.
DOI: 10.1007/978-3-319-51541-0_57, Print ISBN: 978-3-319-51540-3, Online ISBN: 978-3-319-51541-0.

12.3 Congresos y Jornadas (con referato)

Título del evento: 99° REUNION NACIONAL DE FISICA DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA.

Fecha: del 22 al 25 de Septiembre del 2014.

Lugar: Tandil, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Trabajo Presentado: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSION EN BIOETANOL SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES AL-SI.

Formato Poster.

Autores: G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: SAM IBEROMAT XIV.

Fecha: 21 al 24 de Octubre del 2014.

Lugar: Santa Fe, Provincia de Santa Fe, Argentina.

Trabajo Presentado: EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES BASE ALUMINIO EN BIOETANOL PRODUCIDO EN MISIONES.

Formato Presentación oral.

Autores: G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: SAM IBEROMAT XIV.

Fecha: 21 al 24 de Octubre del 2014.

Lugar: Santa Fe, Provincia de Santa Fe, Argentina.

Trabajo Presentado: ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN BASE ALUMINIO Al-Zn-Mg EN MEDIO ALCOHÓLICO.

Formato Poster.

Autores: S. Cuquejo, G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: 1° JORNADA DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INDUSTRIA Y LAS 2° JORNADA DE JÓVENES INVESTIGADORES.

Fecha: 5 al 7 de Noviembre del 2014.

Lugar: Posadas, provincia de Misiones, Argentina.

Trabajo Presentado: SELECCIÓN DE MATERIALES PARA EL MANEJO DE BIOCOMBUSTIBLES: BIOETANOL.

Formato Presentación oral.

Autores: G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: XIX CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA.

Fecha: 12 al 15 de Abril de 2015.

Lugar: Buenos Aires, Argentina.

Trabajo Presentado: RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN Al-9%Si-2,5%Cu EN BIOETANOL.

Autores: G. Kramer, D. Díaz, C. Méndez, A. Ares.

Formato Poster.

Título del evento: 100° REUNION NACIONAL DE FISICA DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA.

Fecha: del 22 al 25 de Septiembre del 2015.

Lugar: Villa Merlo, San Luis, Argentina.

Trabajo Presentado: EFECTO DE LA MORFOLOGIA MACROESTRUCTURAL SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE LA ALEACION AL-12SI EN ETANOL.

Formato Poster.

Autores: G. Kramer, R. Rozicki, A. Kociubczyk, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: 100° REUNION NACIONAL DE FISICA DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA.

Fecha: del 22 al 25 de Septiembre del 2015.

Lugar: Villa Merlo, San Luis, Argentina.

Trabajo Presentado: TRANSICION DE ESTRUCTURA COLUMNAR A EQUIAXIAL EN ALEACIONES AL-SI SOLIDIFICADAS EN FORMA VERTICAL ASCENDENTE.

Formato Poster.

Autores: A. Kociubczyk, R. Rozicki, G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: V ENCUESTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES EN CIENCIAS DE MATERIALES.

Fecha: Septiembre 2015.

Lugar: Tandil, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Trabajo Presentado: ESTUDIO DE LA CORROSION EN ALEACIONES COMERCIALES DE BASE ALUMINIO EN ETANOL.

Formato Poster.

Autores: D. Díaz, G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: SAM IBEROMAT XV.

Fecha: Noviembre 2015.

Lugar: Concepción, Chile.

Trabajo Presentado: CORROSIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO EN ETANOL CON LiClO_4 Y CH_3COOK COMO ELECTROLITOS SOPORTE.

Formato Poster.

Autores: G. Kramer, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: 101° REUNION NACIONAL DE FISICA DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA.

Fecha: del 4 al 7 de Octubre del 2016.

Lugar: Tucumán, Argentina.

Trabajo Presentado: RESISTENCIA A LA CORROSION DE LA ALEACION AL6063 EN ETANOL PRODUCIDOS EN ARGENTINA

Formato Poster.

Autores: G. Kramer, D. Díaz, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: SAM IBEROMAT XVI.

Fecha: Noviembre 2016.

Lugar: Córdoba, Argentina.

Trabajo Presentado: RESISTENCIA A LA CORROSION DE ACERO AL CARBONO COMERCIAL EN BIOETANOL PRODUCIDO EN LA PROVINCIA DE MISIONES.

Formato Poster.

Autores: G. Kramer, D. Díaz, C. Méndez, A. Ares.

Título del evento: JORNADAS CIENTÍFICO TECNOLÓGICAS UNAM

Lugar y Fecha: Posadas-Misiones, 9-11 de Mayo de 2018.

Trabajo Presentado: ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN ALEACIONES COMERCIALES DE ALUMINIO EXPUESTAS A BIOETANOL.

Formato Poster.

Autores: Santiago Aballay, Gustavo R. Kramer, Claudia M. Méndez, Alicia E. Ares