

Efectos del uso de electrolitos soportes en ensayos electroquímicos de la aleación Al-4%Mg expuesta a bioetanol combustible

Effects of the use of support electrolytes in electrochemical tests of Al-4wt.% Mg alloy exposed to bioethanol fuel

Estefanía Gauto¹, Gustavo Raúl Kramer^{1,2}, Claudia Marcela Méndez¹,
Alicia Esther Ares^{1,2}

¹Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina.

e-mail: estefigauto@gmail.com

²IMAM (CONICET-UNaM), Posadas, Misiones, Argentina.

e-mail: grkramer@fceqyn.unam.edu.ar, cmendez@fceqyn.unam.edu.ar, aares@fceqyn.unam.edu.ar

RESUMEN

El crecimiento de la demanda de energía a nivel mundial incide directamente en el consumo de los combustibles a base de petróleo, incrementando el impacto negativo por el uso de los mismos y la disminución de las reservas de crudo. Así nace una oportunidad para el uso de combustibles de mayor eficiencia, de bajo impacto ambiental y, por sobre todo, de naturaleza renovable. El bioetanol es un biocombustible que cumple con dichas características, pero posee cierta agresividad desde el plano electroquímico sobre los sistemas metálicos de uso convencionales, requiriéndose una buena selección de materiales para su uso y manejo. En la evaluación de las propiedades frente a la corrosión de los materiales metálicos expuestos a bioetanol, se debe tener en cuenta la baja conductividad propia de estos compuestos orgánicos para evitar dificultades sobre el desarrollo de los ensayos y la mala interpretación de resultados. Existen en la actualidad métodos para compensar la caída óhmica producida por el medio electrolítico orgánico, siendo uno de los más usados el de adición de sales solubles en concentraciones definidas. En este trabajo se evalúan los efectos secundarios de la adición de diferentes concentraciones de CH_3COOK y LiClO_4 como electrolito soporte al bioetanol, cuando se realizan medidas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) exponiendo una aleación de aluminio y magnesio a dicha solución.

Palabras clave: aleación aluminio-magnesio, corrosión, electrolito soporte, etanol.

ABSTRACT

The growth of world energy demand directly affects the consumption of petroleum-based fuels, increasing the negative impact of the use of these fuels and the decrease of crude oil reserves. This creates an opportunity for the use of fuels that are more efficient, of low environmental impact and, above all, of a renewable nature. Bioethanol is a biofuel that complies with these characteristics, but it has some aggressiveness from the electrochemical plane over conventional metallic systems, requiring a good selection of materials for its use and handling. In the evaluation of the corrosion properties of metal materials exposed to bioethanol, the low conductivity of these organic compounds must be taken into account to avoid difficulties in the development of the tests and the misinterpretation of results. There are currently methods to compensate for the ohmic fall produced by the organic electrolytic medium, one of the most used being the addition of soluble salts in defined concentrations. This work evaluates the effects of the addition of different concentrations of CH_3COOK and LiClO_4 as support electrolyte to bioethanol, when electrochemical measurements of Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) are carried out by exposing an aluminum and magnesium alloy to said solution.

Keywords: aluminum-magnesium alloys, corrosion, supporting electrolyte, ethanol.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de etanol como sustituto de combustibles fósiles ha sido probado ser una alternativa viable, capaz de mitigar los efectos negativos de la utilización de los derivados del petróleo [1,2].

El bioetanol es producido por fermentación de materia prima de origen vegetal, precisamente de jugos ricos en azúcares, y generalmente este tipo de biocombustible puede contener una considerable cantidad de agua, y además se pueden producir oxidaciones parciales de sus componentes por la exposición a la atmósfera (oxidación a ácido acético), aumentando su acidez total y su conductividad [3,4]. Sin embargo, el bioetanol que ha sido deshidratado también puede producir problemas de corrosión, principalmente por su naturaleza higroscópica.

Tanto en el sector industrial en general como particularmente en la industria de producción, manipulación y uso del de bioetanol, es común el uso del aluminio y sus aleaciones como material estructural, dadas sus buenas propiedades mecánicas, su baja densidad y su alta resistencia a la corrosión. Las aleaciones base aluminio con el agregado de magnesio tienden a aumentar la dureza del material matriz, como así también a elevar significativamente la resistencia a la corrosión del mismo [3-6].

Desde la implementación del etanol como combustible, se han realizado un gran cantidad de estudios sobre la corrosión de aleaciones de aluminio expuestas a medios compuestos de bioetanol (ya sea etanol puro o como mezcla con otros combustibles fósiles) [7,8], los que han demostrado la complejidad de este fenómeno, principalmente en la realización de ensayos electroquímicos debido a la baja conductividad de estos medios [9-12], lo cual da lugar a errores debido a la caída de potencial no compensado [12].

Existen diferentes métodos para realizar la corrección de caída de potencial generado en ensayos con medios de baja conductividad, y uno de ellos consiste en la adición de sales solubles capaces de minimizar la resistencia del medio permaneciendo inertes [13-15], denominados electrolitos soportes. Algunos de ellos, como LiClO_4 y CH_3COOK , se utilizan ampliamente como proceso de caracterización de materiales según la bibliografía [16-19]. Es importante tener en cuenta que el comportamiento electroquímico del sistema metal/solución es directamente dependiente de los contaminantes o sustancias extrañas (impurezas), como ser el agua, ácido acético, cloruros y metales, entre otros, que pueden interactuar con los electrolitos soportes [19-21].

El objetivo de este trabajo es el estudio electroquímico de una aleación base aluminio con magnesio (Al-4%Mg), cuando la misma es expuesta a bioetanol combustible y luego a bioetanol con el agregado de sales como electrolitos soportes, utilizando técnicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para identificar el efectos secundarios de los reactivos adicionados al medio (LiClO_4 y CH_3COOK).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El material utilizado para los ensayos fue una aleación base aluminio con magnesio como aleante (Al-4%Mg, porcentaje en peso) con estructura de grano equiaxial. Las superficies de las muestras se desbastaron usando papel de SiC con diferentes granulometrías (#600 a #1500), llevándose a cabo este proceso justo antes de cada ensayo.

El electrolito usado fue bioetanol (92°, pH = 6), obtenido a partir de caña de azúcar, de una biorefinería localizada en la ciudad de San Javier, provincia de Misiones, Argentina. El bioetanol utilizado corresponde a un producto no estándar y sin refinar, que puede contener cierta cantidad de contaminantes característicos (agua, sólidos en suspensión, etc.).

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

- LiClO_4 como electrolito soporte: se prepararon soluciones de 0,001M (EtOH + 0,001M LiClO_4) y 0,01M (EtOH + 0,01M LiClO_4).
- CH_3COOK como electrolito soporte: se prepararon soluciones de 0,001M (EtOH + 0,001M AcK) y 0,01M (EtOH + 0,01M AcK)
- Libre de electrolito soporte: (EtOH).

Las mediciones potenciodinámicas fueron realizadas, luego de la estabilización en circuito abierto durante 600 s, usando una celda electroquímica de tres electrodos y un potenciostato Gamry Interface 1000[®], con una velocidad de barrido de 0,16 mV/s, desde -300 mV con respecto al potencial de circuito abierto hasta + 200 mV, a temperatura ambiente y con aireación natural, utilizando Ag/AgCl/KCl (sat) como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo, en forma de espiral, para aumentar el área de con-

tacto con el electrolito. Las curvas potenciodinámicas para los ensayos del material en etanol sin electrolito soporte (blanco, EtOH) fueron corregida mediante la medición previa de la resistencia del medio y la compensación para cada potencial medido.

Se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), luego de exponer el material a las soluciones durante 1h, usando el potenciostato citado más arriba y aplicando un voltaje sinusoidal ± 10 mV en un rango de frecuencia de 100 kHz a 0,01 Hz. Para el caso del etanol libre de electrolito soporte (EtOH), debido a su baja conductividad y de forma tal de realizar la comparación con el resultado de la exposición y efectos generados por los electrolitos, el ensayo de EIE se realizó con la inmersión previa en etanol y posteriormente se cambió el electrolito por uno con mayor conductividad y que no reaccione con el material, para lo que fue seleccionado el NaH_2PO_4 a una concentración de 1% p/p en solución acuosa [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Polarización Potenciodinámica

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg expuesta a bioetanol libre de electrolito soporte (blanco, EtOH) y en bioetanol con distintas concentraciones de LiClO_4 . Se puede observar que con la adición de LiClO_4 , se produce una zona de pseudopasivación seguida de un incremento abrupto de la corriente y a continuación una pendiente más pronunciada, comparándose con la curva obtenida en la solución sin electrolito soporte. Según [22-26], las curvas con 0,01M y 0,001M de perclorato en etanol tienen la misma forma que el de una aleación de aluminio que sufre corrosión localizada en forma de picado, ya que describen un potencial de picado cercano -0.5V (-500mV), posterior a una zona de pseudopasivación. Además, la transpasivación ocurre a corrientes relativamente elevadas, por lo que se puede considerar que el material seguiría estando en forma activa.

Se observó que la zona de pseudopasivación no fue identificada en las curvas realizadas con la solución libre de LiClO_4 , por lo que se puede atribuir este fenómeno a la adsorción del anión perclorato (ClO_4^-) sobre la superficie de la aleación [26-28].

Cabe destacar que en la curva obtenida en etanol libre de electrolitos la corriente aumenta progresivamente luego del potencial de corrosión, evidenciándose una disolución gradual de la aleación, lo que resulta característico de una aleación de aluminio que fue expuesta al etanol [29-32]. Las pequeñas diferencias de lo observado en el presente trabajo respecto a lo presentado en la bibliografía, serían atribuidas al efecto de las condiciones particulares de ensayo y de la posible existencia de contaminantes del etanol utilizado.

El poder oxidante del LiClO_4 aumenta la concentración de Al^{+3} según (1), que es la especie formadora de la capa de óxido protectora (Al_2O_3) en las condiciones de pH y temperaturas de trabajo [33], y a la vez el ClO_4^- se reduce a Cl^- según (2), en la reacción catódica [34].



Al aumentar la concentración de ClO_4^- y Cl^- en la superficie se produce la ruptura de la capa por encima de cierta concentración límite, bajo la influencia de un campo eléctrico a través de la interfaz capa/solución [28]. El potencial de picado se obtuvo cercano a los -0,5V, lo cual concuerda con lo observado por Kolics [27], quien observó que el potencial de picado descendía a -0,4 V luego de añadir cloruro a una solución de NaClO_4 , donde el potencial de picado para NaClO_4 fue de -0,2 V para el aluminio puro, indicando que el Cl^- participa activamente en el picado del aluminio.

En la Figura 1 también se observan diferencias en las ramas catódicas de las curvas potenciodinámicas con y sin electrolito soporte. Esto puede deberse posiblemente a un efecto sinérgico entre la reacción de evolución del hidrógeno (3), la reducción del oxígeno (4) [35] y la reacciones catódicas (2):



Además, se observan diferencias en las zonas de repasivación, determinándose que el aumento de la

concentración de ClO_4^- produce el incremento de la densidad de corriente para un mismo potencial.

Se denotó también que el agregado de LiClO_4 en solución en las concentraciones propuestas disminuye levemente el potencial de corrosión (E_{corr}). Este resultado tiene concordancia con los obtenidos según [36], ya que al disminuir la concentración de LiClO_4 (de 0,1M a 0,01M y 0,001M), los productos de reacción del ion Li^+ [36] se producen en menor concentración, y no se evidencia un aumento del potencial debido a la deposición de los mismos sobre el material.

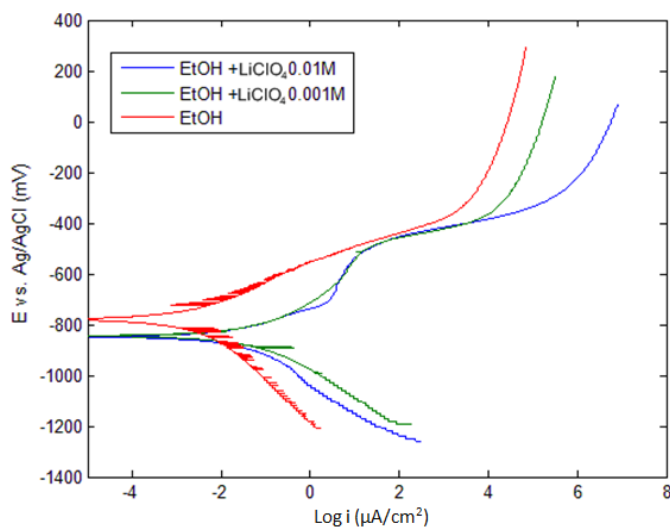


Figura 1: Curvas de Polarización Potenciodinámica de Al-4%Mg en las soluciones de EtOH, EtOH + 0,01M LiClO_4 y EtOH + 0,001M LiClO_4 .

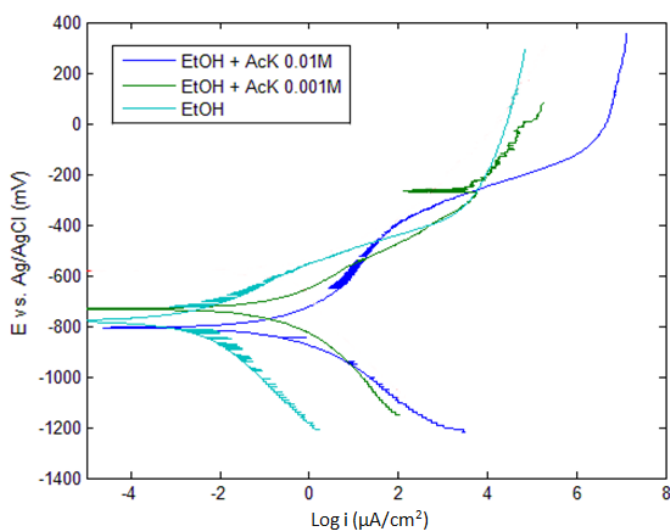


Figura 2: Curvas de Polarización Potenciodinámica de Al-4%Mg en las soluciones de EtOH, EtOH + AcK 0,01M y EtOH + AcK 0,001M.

En la Figura 2 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación Al-4%Mg expuesta a bioetanol libre de electrolito soporte (blanco, EtOH) y en bioetanol con distintas concentraciones de CH_3COOK .

Mediante el análisis comparativo de las curvas potenciodinámicas, se identificó una tendencia a la pasivación del material conforme aumenta la concentración del CH_3COOK en las soluciones. 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 pasivación (similar a la curva sin electrolito soporte y que es propio de un medio con alcohol [32]), 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 que para el caso de la pseudopasivación obtenida utilizando LiClO₄ como electrolito soporte. Para una concentración de 0,1M de CH₃COOK en solución etanólica, las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas exponiendo el mismo material describen, en su rama anódica, la pasivación del material [35], por lo que se comprueba que el aumento de la concentración de electrolito soporte CH₃COOK en solución, viene acompañado por el incremento en la interacción en las reacciones anódicas del sistema metal/solución.

En la zona catódica de la curva de Polarización Potenciodinámica no se identifica una diferencia significativa en la pendiente de Tafel con la adición de CH₃COOK, por lo que se puede presumir que no existe otra reacción catódica además de (3) y (4).

En cuanto al potencial de corrosión (E_{corr}), no se observó una variación significativa con el agregado de CH₃COOK.

3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la Figura 3 se presenta el diagrama de Bode para la solución EtOH + 0,01M LiClO₄ y para el blanco, denominado EtOH. Los resultados de EIE para la solución EtOH + 0,001M LiClO₄ no se pudieron obtener, debido a la incapacidad del electrolito para aumentar la conductividad de la solución y la interferencia en la medición asociada a ello.

En la Figura 4 se presenta el diagrama de Bode para las soluciones de CH₃COOK y para el blanco, llamado EtOH (luego de una hora sumergido en etanol, la medida fue realizada en solución de NaH₂PO₄ al 1% p/p para la medida de EIE). Comparativamente entre las dos concentraciones de CH₃COOK, la Fig. 4 muestra un corrimiento de la elevación del ángulo de fase hacia frecuencias más altas, cuando se eleva la concentración en solución, lo que determina la adsorción de especies sobre la superficie del metal [17].

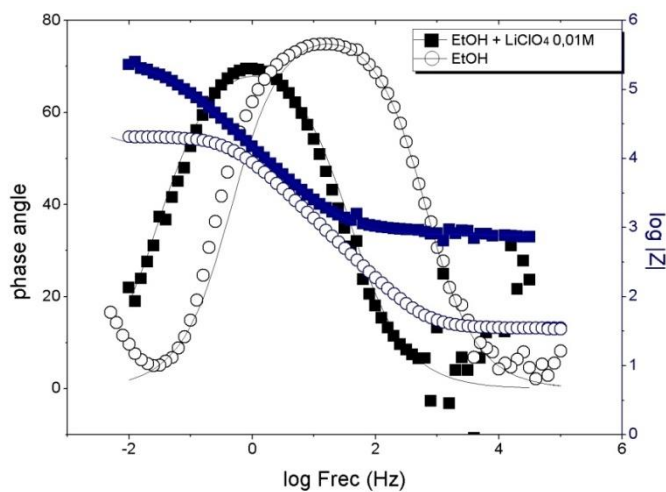


Figura 3: Diagramas de Bode para las soluciones de EtOH y EtOH + 0,001M LiClO₄.

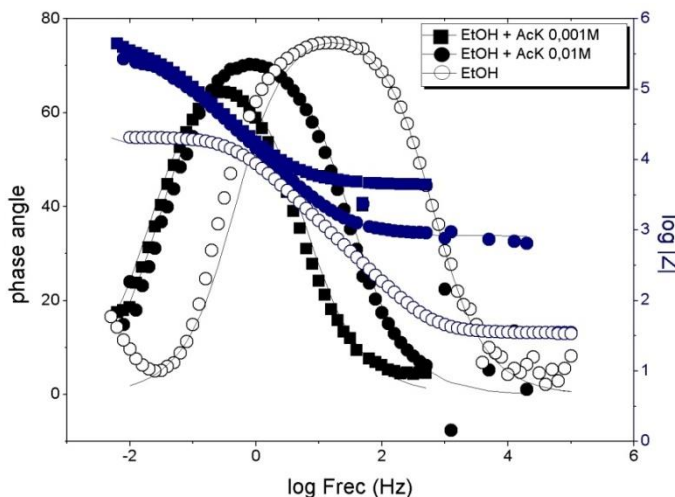


Figura 4: Diagramas de Bode para las soluciones de EtOH, EtOH + AcK 0,01M y EtOH + AcK 0,001M.

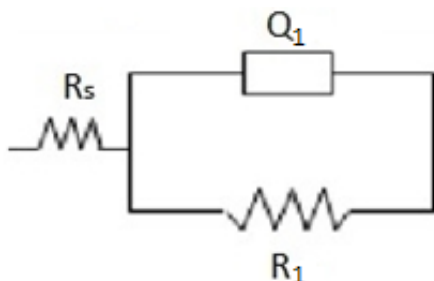


Figura 5: Circuito equivalente para todos los ajustes de las curvas de EIE.

El circuito equivalente obtenido mediante ajuste resultó similar para todos los ensayos de EIE y se representa en la Figura 5. Se describe en el mismo la existencia de la resistencia del medio (R_s), en serie con un elemento de fase constante (Q_1) y su coeficiente de identidad (n_1), asociado con una resistencia que se supone representa la capa de productos de corrosión en la interfase metal/solución (R_1). En la Tabla 1 se volcaron los valores correspondientes a los elementos de los circuitos para cada solución sometida a ensayo.

Se observa que para el caso de las soluciones con CH_3COOK como electrolito soporte, al aumentar la concentración del electrolito soporte, disminuye la resistencia que se encuentra a altas frecuencias (R_s), la cual representa la resistencia de la solución, es decir que aumenta la conductividad de la solución (ver Tabla 1). Para el caso del $LiClO_4$ como electrolito soporte, la única concentración analizada mostró valores de la resistencia del medio (R_s) similares a las mismas concentraciones de CH_3COOK en solución.

Así mismo, se observa que la resistencia (R_1) (que según el circuito equivalente de ajuste se refiere a la capa de óxido sobre las superficies de las probetas), disminuye levemente con el aumento de la concentración CH_3COOK en solución (reducción menor a un orden), y mantiene un valor similar a los anteriores para el caso de la adición de $LiClO_4$ al medio. Al ser comparados estos valores con los obtenidos para el caso de la exposición solamente en etanol (EtOH), se observa una diferencia notable en los valores de la resistencia R_1 , por lo que se evidencia que interacciona con la capa en todos los casos de adición de electrolitos soportes.

Tabla 1: Valores obtenidos mediante análisis de EIE.

	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($S.s^{n_1}/cm^2$)	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 + LiClO ₄ 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

4. CONCLUSIONES

La adición de electrolitos soporte permite la realización de ensayos electroquímicos (polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica) compensando la caída óhmica producida por la baja conductividad del medio, pero generan efectos adicionales:

- La adición de LiClO₄ en bioetanol por encima de una concentración de 0,01 M lograría aumentar la conductividad del medio, pero afecta al equilibrio de la capa de óxido de la aleación Al-4%Mg, lo cual fue observado en el cambio del comportamiento según las curvas de polarización potenciodinámica (identificación de corrosión localizada) y en los resultados de espectroscopía impedancia electroquímica (aumento de la resistencia de la capa R_1).
- La adición de CH₃COOK en ambas concentraciones genera el aumento de conductividad del medio; sin embargo, afecta al equilibrio de la capa de óxido de la aleación Al-4%Mg, pasivando al material y cambiando su comportamiento respecto al ensayo en solución libre de electrolito (aumento de la resistencia de la capa R_1).

Puede concluirse que el uso de ambos compuestos como electrolitos soporte producen un efecto secundario al realizar ensayos electroquímicos, lo que puede conducir a una mala interpretación de los resultados a la hora de seleccionar materiales para el manejo de bioetanol.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2012-2952), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina, al Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica (CEDIT), y a la empresa INGENIO SAN JAVIER que donó el bioetanol utilizado para los ensayos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SORDA, G., BANSE, M., KEMFERT, C., "An overview of biofuel policies across the world", *Energy Policy*, vol. 38, pp. 6977-6988, Nov.2010.
- [2] FARREL, A., FLEVIN, R.J., TURNER, B., "Ethanol can contribute to energy and enviromental goals", *Science*, vol. 311, pp. 506-508, Enero 2006.
- [3] RFA, *Fuel ethanol-Industry guidelines, specifications and procedures*, in RFA Publication #960501, Renewable Fuels Association, Washington, D.C., 2005
- [4] JEULAND, N. MONTAGNE, X., GAUTROT, X., "Potentiality of ethanol as a fuel for dedicated engine", *Oil and Gas Science and Technology*, vol. 59, pp. 559-570, Dic. 2004.
- [5] TOTTEN, G., MACKENZIE, S., *Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes*, vol. 1, New York, Marcel Dekker, 2003.
- [6] ASM International. Handbook Committee, *Metals Handbook*, vol. 2: Properties and selection - nonferrous alloys and special-purpose materials, 10th ed., USA, 1990.
- [7] BERLANGA, C., BIEZMA, M.V., FERNANDEZ, J., "Revisión y estado del arte de la corrosividad del etanol y sus mezclas con gasolina", *Revista de Metalurgia*, v. 47, pp. 507-518, Nov. 2011.
- [8] THOMSON, J.K., PAWEL, S.J., WILSON, "Susceptibility of aluminum alloys to corrosion in simulated fuel blends containing ethanol", *Fuel*, v. 111, pp. 592-597, Sep. 2013.

- [9] KRUGER, L., TUCHSCHEERER, F., MANDEL, M., *et al.*, “Corrosion behaviour of aluminium alloys in ethanol fuels”, *J. Mater Sci*, vol. 47, pp. 2798-2806, Marzo 2012.
- [10] YOO, Y.H., PARK, I., KIM, J.G., *et al.*, “Corrosion characteristics of aluminum alloys in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperatures fuels”, *Fuel*, vol. 90, pp. 1208-1214, Marzo 2011.
- [11] YOO, Y.H., PARK, I., KIM, J.G., *et al.*, “Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effects of dissolved oxygen in the fuel”, *Fuel*, v. 90, pp. 633-639, Feb. 2011.
- [12] SHOLZ, M., ELLEMEIR, J., “Corrosion behavior of different aluminum alloys in fuel containing ethanol under increased temperatures”, *Metaralwissenschaft und Werkstofftechnik*, v. 37, pp. 842-851, 2006.
- [13] SONG, G-L., LIU, M., “An electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solutions”, *Corrosion Science*, v. 72, pp. 73-81, Julio 2013.
- [14] SERI, O., KIDO, Y., “Corrosion phenomenon and its analysis of 6063 aluminum alloy in ethyl alcohol”, *Materials Transactions*, vol. 50, pp. 1433-1439, Mayo 2009.
- [15] KRAMER, G.R., GAUTO, E., ROZICKI R.S., *et al.*, “Corrosion of al-mg alloys in ethanol”, In: *Light Metals, The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer, pp. 455-461, Feb. 2017.
- [16] MANSFELD, F., KENDIG, M. W., TSAI, S., “Corrosion kinetics in low conductivity media- I. Iron in natural waters”, *Corrosion Science*, vol. 22, n. 5, pp. 455-471, Nov. 1982.
- [17] SANTOS, C. A. L., PANOSSIAN, Z., SOUZA PIMENTA, G., “Estudos de corrosão em meio de etanol”, *INTERCORR*, v. 398, pp. 1-8, Mayo 2010.
- [18] MURRAY, R. W., KENNETH HILLER, L. Jr, “Supporting electrolyte effects in nonaqueous electrochemistry”, *Analytical chemistry*, v. 39, n. 11, pp. 1221-1229, Sep.1967.
- [19] LIU CAO, FRANKEL, G. S., SRIDHAR, N., “Supporting Electrolyte for corrosion and cracking studies in deaerated simulated fuel grade ethanol”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 160, pp. C19-C27, Nov., 2013.
- [20] WANG, J., LI, Y., SUN, X., “Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries”, *Nano Energy*, v. 2, pp. 443-467, Julio 2012.
- [21] LOU, X., SINGH, P. M., “Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol”, *Corrosion Science*, v. 52, pp. 2303-2315, Julio 2010.
- [22] INTURI, R. B., SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., “Dependence of the pitting potential of Al alloys on solubility of alloying element oxides”, *Corrosion Science*, v. 34, n. 4, pp. 705-710, Abril 1993.
- [23] ARRABAL, R., MINGO, B., PARDO, A., *et al.*, “Pitting corrosion of rheocast A356 aluminum alloy in 3.5 wt.% NaCl solution”, *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 342-355, Agosto 2013.
- [24] MCCAFFERTY, E., “Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride Ions”, *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1421-1438, Julio 2003.
- [25] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., “Pitting corrosion of aluminum”, *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 1743-1767, Agosto 1999.
- [26] AMIN, M. A., “Metaestable and stable pitting events on al induced by chlorate and perchlorate anions-polarization, XPS and SEM studies”, *Electrochimia Acta*, n. 54, pp. 1857-1861, Feb. 2009.
- [27] KOLICS, A., POLKINGHORNE, J. C., WIECKOWSKI, A., “Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum”, *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 18, pp. 2605-2618, Junio 1998.
- [28] HASSAN, H. H., “Corrosion behaviour of zinc in sodium perchlorate solutions”, *Applied Surface Science*, vol. 174, pp. 201-209, Abril 2001.
- [29] PARDO, A., MERINO, M. C., COY, A.E., *et al.*, “Corrosion behaviour of magnesium/aluminum alloys In 3.5 Wt.% Nacl”, *Corrosion Science*, v. 50, pp. 823-834, Marzo 2008.
- [30] ZENG, R., ZHANG, J., HUANG, W., *et al.*, “Review of studies on corrosion of magnesium alloys”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 16, pp. 763-771, Junio 2006.
- [31] SONG, G. L., ATRENS, A., “Corrosion mechanisms of magnesium alloys”, *Advanced engineering materials*, v. 1, pp. 1438-1656, Sep. 1999.
- [32] TRALDI, S. M., ROSSI, J.L., COSTA, I., “An electrochemical investigation of the corrosion behavior of Al-SI-Cu hyperutectic alloys in alcoholic environments”, *Rev. Metal. Madrid*, v. Extr., pp. 86-90, 2003.

- [33] POURBAIX, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2nd ed., USA, National association of corrosion engineers, 1974.
- [34] UJVÁRI, M., LÁNG, G. G., “On the stability of perchlorate ions against reductive attacks in electrochemical systems and in the environment”, *J. Electrochem. Sci*, v. 1, pp. 1-26, 2011.
- [35] GALVELÉ, J. R., DUFFO, G. S., *Degradación de Materiales*, UNSAM - CNEA, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
- [36] KRAMER, G. R., MENDEZ, C. M., ARES, A. E., “Corrosion resistance of different aluminum alloys in ethanol”, In: *Light Metal, The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer, pp. 267-270, 2016.