

## **Comportamiento electroquímico de la gasolina magna y premium en presencia de etanol y metanol**

Electrochemical behavior of magna and premium gasoline in the presence of ethanol and methanol



Fuente: <http://agroyeconomia.com/los-biocombustibles-tienen-futuro/>

Oscar Emmanuel Hernández-Palao<sup>1</sup>, Iliana Margarita de la Garza Rodríguez<sup>1</sup>,  
Edith Madaí Colunga Urbina<sup>1</sup>, Carlos Mario Morales Bautista<sup>2</sup>, Judith Amador  
Hernandez<sup>1</sup>, Miguel Velázquez-Manzanares<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>2</sup>División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México.

Correo electrónico: miguel\_velazquez@uadec.edu.mx, mvmiguel@hotmail.com.

## Resumen

En el presente trabajo se estudió el comportamiento electroquímico de las gasolinas Magna y Premium que se venden en México, en presencia de metanol y etanol. Los estudios se realizaron en una celda de dos electrodos y se aplicaron las técnicas de Voltamperometría Lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Los resultados mostraron la alta resistividad al paso de carga de estos combustibles. Sin embargo, cuando el metanol y/o etanol están presentes, la resistividad disminuye considerablemente, lo cual es de esperarse, ya que la gasolina es un combustible altamente hidrofóbico, por lo que no se encuentran especies químicas ionizadas que puedan transportar la carga, mientras que la polaridad de los alcoholes disminuye tal resistencia. El presente trabajo contribuye al desarrollo de dispositivos para el monitoreo alcoholes en combustibles del autotransporte.

**Palabras clave:** *contaminación, combustibles fósiles, biocombustibles.*

## Abstract

In this work, the electrochemical behavior of Magna and Premium gasoline, sold in Mexico, in the presence of methanol and ethanol was studied. The studies were carried out in a cell with two electrodes and the techniques of Linear Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy were applied. The results showed the high resistivity to the passage of electric charge in these fuels; however, when methanol and / or ethanol are present, the resistivity decreases considerably; since gasoline is a highly hydrophobic fuel, there are not ionized chemical species that can transport the charge, while the polarity of alcohols confer a decrease in resistance. The present work contributes to the development of devices for monitoring of alcohols in fuels of motor transport.

**Keywords:** *pollution, fossil fuels, biofuels*

## Introducción

Los combustibles fósiles son parte de los requerimientos energéticos en nuestro país y en el mundo; específicamente, las gasolinas sirven como fuente de energía para la movilidad. Sin embargo, los combustibles derivados del petróleo se han ido agotando, por lo que se ha estado en la búsqueda de nuevas alternativas energéticas más amigables con el ambiente, como los biocombustibles, siendo el etanol y el metanol prometedoras opciones identificadas en los últimos años (Encalada y Ñauta, 2010).

Actualmente, el etanol se utiliza como combustible mezclado con la gasolina para minimizar el consumo de los derivados del petróleo. Algunos países como los Estados Unidos de América, Brasil y China han adoptado este tipo de mezclas, ya que mejoran el rendimiento del motor, aumentando el número de octanos, etc. Aunque se han utilizado mezclas con diferentes concentraciones del alcohol, el gasohol, como comúnmente se le conoce, representa aquellas mezclas con concentraciones inferiores al 25% de etanol, ya que concentraciones por arriba pueden causar problema a las partes metálicas del motor. Así mismo, su uso ayuda en la reducción de emisiones contaminantes (Amine y col., 2019; Amine y Barakat, 2019; Sandhukan y col., 2019).

El metanol se ha utilizado un poco más que el etanol, ya que se puede obtener de diversas fuentes como son subproductos agrícolas y desechos municipales, entre otros. Además, se puede producir industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno y su uso como combustible mejora el número de octanos en la gasolina. China, por ejemplo, produce metanol a partir de carbón, siendo un método más barato que las formas tradicionales. De esta manera, han disminuido la importación de petróleo y se han enfocado en el uso de combustibles alternativos (Verhelst y col., 2019; da Silva y col., 2019; Fang y col., 2019).

Sin embargo, se ha encontrado que el uso de este tipo de combustible da lugar a un aumento en las emisiones de formaldehído y acetaldehído en el

ambiente, los cuales pueden afectar la salud, ya que son compuestos altamente cancerígenos, pueden provocar irritación de la piel, ojos, garganta y de las vías respiratorias. Además, el acetaldehído puede dar lugar a oxidantes fotoquímicos y los nitratos de peroxiacetilo (Ribeiro y col., 2019; Sundseth y col., 2015; López, 2013).

En la literatura se pueden encontrar aplicaciones de técnicas electroquímicas en el estudio de diversos sistemas electroquímicos. Ejemplo de ellas es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), la cual se ha utilizado para la atención de distintos problemas, como son a) la corrosión de superficies metálicas, b) detección de células cancerosas, c) el monitoreo del estado de baterías y celdas de combustible, entre otros (Rocha y col., 2019; Sacco, 2017; Xu y col., 2020; Ida y Mayendorf, 2019). En el ámbito energético, se ha empleado la técnica de EIE para el estudio de micro-emulsiones basadas en biodiesel (Pereira y col., 2016), así como la determinación de agua en biodiesel (Delfino y col., 2018). En otro contexto, se ha determinado etanol con gran sensibilidad en residuos de piña por EIE y voltamperometría lineal (Conesa y col., 2017).

Por otra parte, en relación a la corrosión de estructuras metálicas del acero API X70 en una disolución sintética de agua de campo petrolífero, se examinaron la corrosión y la pasivación mediante pruebas de polarización potencio dinámica y EIE (Ajmal y col., 2019). Bajo esta misma idea, se caracterizaron asfaltenos de petróleo crudo pesado no convencional, determinando el punto de floculación mediante EIE asistida por ultrasonido (Moncada y col., 2019).

Igualmente, se ha desarrollado un sistema electrónico portátil para aplicar la EIE en medios líquidos y semilíquidos, que es capaz de producir una huella digital eléctrica de la muestra bajo investigación. El dispositivo se utilizó para la caracterización de diferentes disoluciones salinas (cloruro de sodio, carbonato de calcio y sulfato de cobre). Los resultados mostraron que el dispositivo es capaz de diferenciar las diferentes disoluciones y medir su concentración (Grossi y col., 2019).

De esta manera, queda de manifiesto la gran versatilidad de EIE para la obtención de información de sistemas de muy diversa naturaleza.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una metodología que permita estudiar el comportamiento electroquímico de los combustibles tradicionales (gasolina Magna y Premium) en presencia de etanol y metanol.

### **Materiales y Métodos**

Se construyó una celda de acrílico, con una configuración de dos electrodos de acero de 2.5 x 2.5 cm, con una distancia entre las dos de 5 mm. La capacidad de la celda fue de 3 mL.

### **Caracterización electroquímica**

Las técnicas electroanalíticas empleadas en este trabajo fueron Voltamperometría Lineal (VL) y EIE, las cuales se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato Reference 600 (Gamry Instruments, EUA).

A través de la VL se realizó un barrido de potencial entre 0-400 mV. Por otro lado, los ensayos en EIE se desarrollaron en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz, obteniéndose los espectros de impedancia para las respectivas muestras. Además, se estimaron parámetros como la resistencia de la disolución ( $R_s$ ), la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ), a través del programa Gamry Echem Analyst ver 6.33 y un circuito de Randles, en cuyo modelo se utilizó el método de ajuste sencillo (Fit A Model), una herramienta estándar proporcionada por el EIS300 de Gamry.

### **Resultados y discusiones**

#### **Voltamperometría Lineal**

En la **Figura 1a** se muestra un voltamperograma de barrido lineal registrado cuando la celda contiene gasolina Magna; como se observa, los valores de la intensidad de

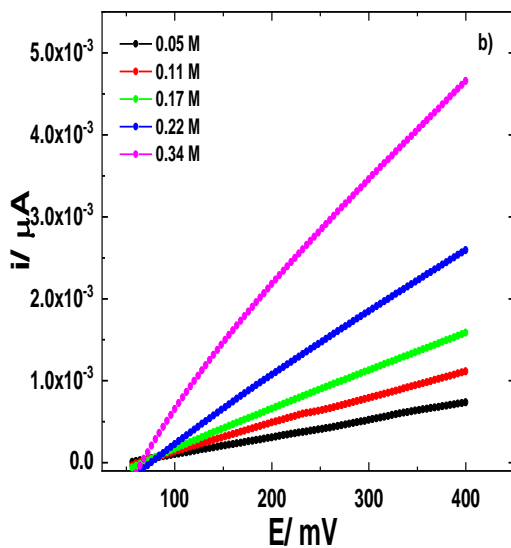
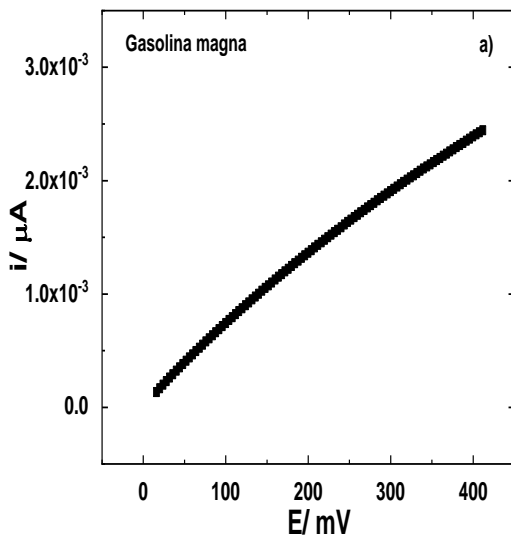
corriente son muy pequeños, del orden de los microamperios, lo cual era de esperarse, ya que la gasolina no es un buen conductor en su estado original. Cabe mencionar que este sistema se ajusta a la ley de Ohms, la cual se representa como:

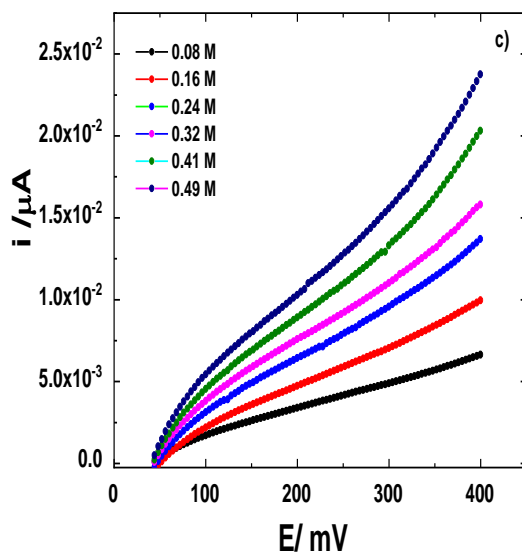
$$I = \frac{V}{R}$$

(1)

donde  $I$  es la intensidad de corriente,  $V$  es el potencial en Voltios y  $R$  es la resistencia en Ohms. Como puede apreciarse en la **Figura 1**, tanto la gasolina Magna sola como en mezclas con etanol o metanol, presentan un comportamiento acorde a este principio. La intensidad de la corriente es directamente proporcional al voltaje aplicado e inversamente proporcional a la resistencia al paso de carga, que en este caso es la resistencia de la disolución. La celda se construyó de tal forma que, por cuestiones de diseño, se minimizara tal resistencia, ya que este parámetro está determinado por la distancia entre las dos placas de acero usadas como electrodos, la cual fue en este caso de 5 mm. Para llevar a cabo la VL, se seleccionó un intervalo de potencial de 0.0 a 400 mV, ya que en estas condiciones no se presentó un proceso oxidativo de algún componente de la gasolina.

Por otra parte, cuando el etanol es adicionado en la gasolina y se polariza la celda (**Figura 1b**) la señal cambia completamente, ya que la resistencia disminuye considerablemente. Conforme aumenta la adición de etanol, la pendiente de la señal se incrementa significativamente en comparación a la gasolina libre del alcohol (**Figura 1a**), debido a un aumento en la polaridad del sistema. En la **Figura 1c** se muestra una tendencia similar para el caso del metanol, donde la pendiente de la señal en el intervalo de estudio aumenta de forma proporcional a la concentración del alcohol.

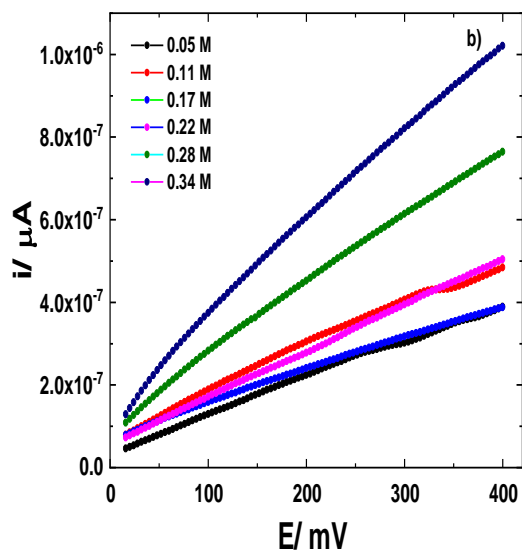
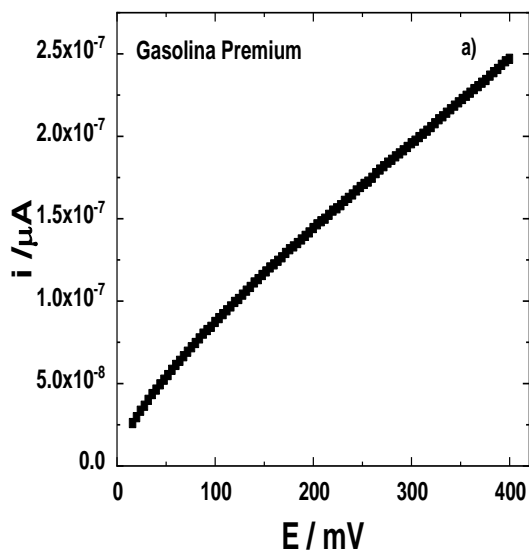


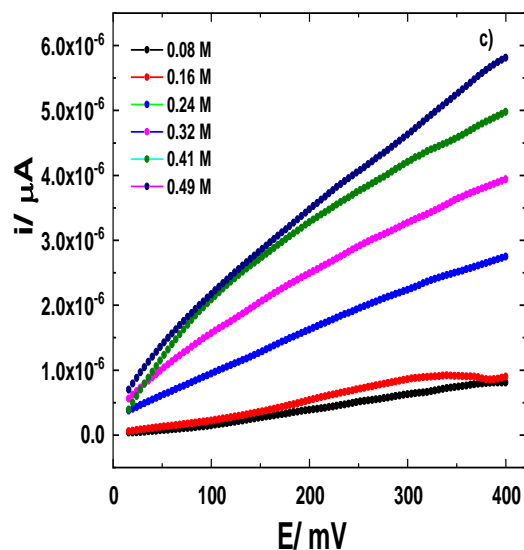


**Figura 1.** VL registrado en gasolina Magna a) sola, b) en mezcla con etanol, y c) en mezcla con metanol. Velocidad de polarización: 2 mV/s.

Por otro lado, el comportamiento que presenta la gasolina Premium es similar a la gasolina Magna. En el VL registrado para este combustible puro se puede observar su carácter resistivo (**Figura 2a**), además de que no existen corrientes faradaicas atribuibles a la reacción redox de algún componente. La magnitud de las corrientes observadas es más pequeña que las obtenidas en los experimentos de la gasolina Magna, debido probablemente al alto octanaje de este combustible.







**Figura 2.** VL registrado en gasolina Premium a) sola, b) en mezcla con etanol, y c) en mezcla con metanol. Velocidad de polarización: 2 mV/s.

Cuando el etanol se adiciona a la gasolina Premium, los valores de las corrientes reflejadas en el eje de la ordenada disminuyen, lo cual implica cualitativamente una disminución de la resistencia al paso de carga (**Figura 2b**). Además, tampoco hubo un proceso redox en relación a la oxidación del etanol sobre la superficie del electrodo, a diferencia del trabajo de Flórez-Montaña y col. (2016), en el que se observó la oxidación del etanol en un electrodo de platino inmerso en medio acuoso. Probablemente, en este trabajo no se observó la oxidación del alcohol debido a que éste se encontraba en un medio altamente hidrofóbico y resistivo.

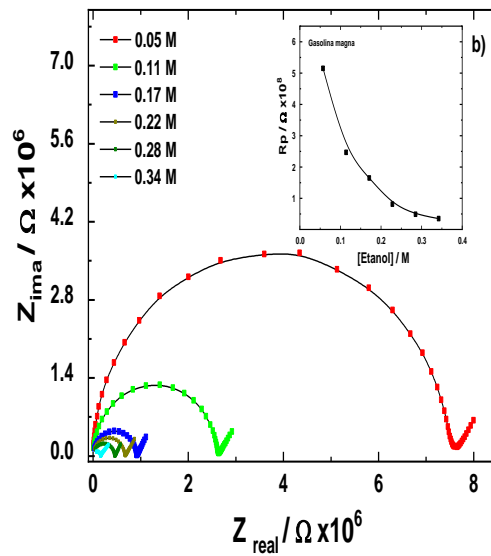
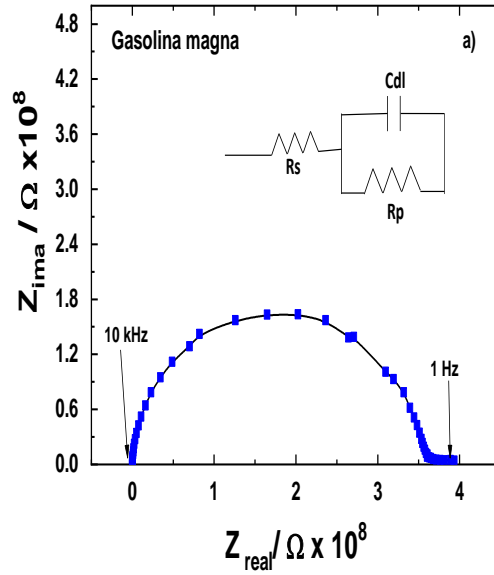
En general, para las mezclas metanol/gasolina Premium el incremento en la concentración del alcohol da origen a un aumento en las corrientes registradas en el voltamperograma (**Figura 2c**). Debido a que el metanol tiene un menor tamaño en comparación al etanol, es probable que su organización en la superficie del electrodo sea mejor, lo que puede dar lugar a que, en su presencia, la resistividad disminuya en comparación al etanol.

### Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Como se mencionó anteriormente, la EIE es una técnica más sensible que la Voltamperometría Lineal, por lo que se utilizó para obtener estimar parámetros eléctricos del sistema electroquímico propuesto. En la **Figura 3a** se muestra un espectro de impedancia para la gasolina Magna (diagrama de Nyquist). Como se observa, los valores de impedancia están muy altos, del orden de  $1.3 \times 10^8 \Omega$  en el eje de la ordenada. Desde el punto de vista físico, la existencia de un semicírculo implica una capacidad de almacenamiento de carga muy pequeña, lo cual resulta congruente, dado que la gasolina es una mezcla orgánica con baja permitividad. Se obtuvo el valor de la capacitancia de la doble capa fue de  $1 \times 10^{-11}$  faradios, después de un ajuste de los datos experimentales y siguiendo el modelo de circuito electrónico que se muestra en el inserto de la **Figura 3a**. Tal magnitud se asocia a que el semicírculo obtenido experimentalmente es grande, lo cual es indicio de que su capacidad de almacenamiento es muy pequeña.

Al adicionar etanol en la gasolina Magna, la señal del espectro de EIE disminuye considerablemente (**Figura 3b**), lo cual indica que la capacitancia aumenta, mientras que la resistencia disminuye considerablemente. Como se observa en el inserto de la **Figura 3b**, la  $R_p$  o resistencia a la transferencia de carga calculada, disminuye respecto al aumento de la concentración de etanol, lo que indica que este alcohol tiene influencia en las capacidades eléctricas de este combustible.

En el caso del metanol en gasolina Magna (**Figura 3c** e inserto) el comportamiento es muy parecido al etanol. Sin embargo, los valores de impedancia registrados en el eje de la abscisa son más pequeños para el metanol que para el etanol, debido al tamaño molecular más pequeño del metanol, por lo que se mueve más rápido, se organiza y se orienta en la superficie del electrodo. Tales resultados son consistentes con los presentados por Voltamperometría Lineal.



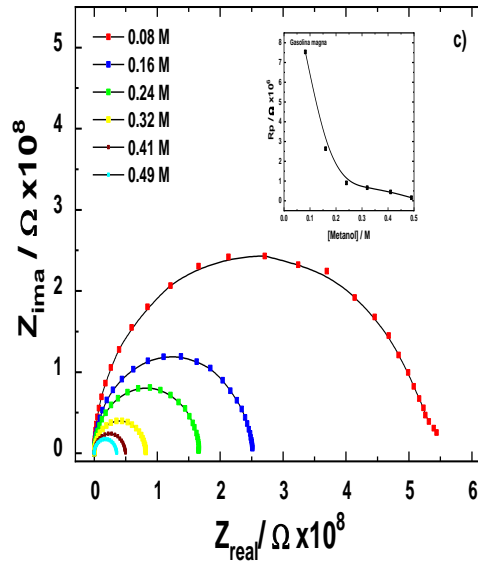


Figura 3. Diagrama de Nyquist de la impedancia en gasolina Magna: a) sola, b) en mezcla con etanol, y c) en mezcla con metanol. Los datos experimentales corresponden a los puntos y la línea sólida es la tendencia estimada en base a la simulación de éstos.

Las propiedades eléctricas de la gasolina Premium se pueden apreciar a partir del espectro de impedancia en la **Figura 4a**, en el que la impedancia se encuentra en el orden de  $1 \times 10^{10} \Omega$ , lo que está relacionado con un sistema altamente resistivo. Tales valores se encuentran por arriba de los observados para la gasolina Magna, debido a que el alto octanaje de la gasolina Premium le confiere mayor resistividad.

Por otro lado, en la **Figura 4b** puede apreciarse que, conforme se incrementa la concentración del etanol al sistema, disminuye la resistencia a la transferencia de carga, similar al caso de las mezclas de etanol con gasolina Magna. Como se puede apreciar, la señal del espectro de impedancia disminuye al ir aumentando la concentración de etanol, obteniendo valores resistivos del orden de  $10^9 \Omega$ . Así mismo, en el inserto se puede reconocer que la  $R_p$  disminuye sustancialmente en función de la concentración de etanol.

En relación a las mezclas metanol/gasolina Premium, se observan tendencias similares que para las mezclas con etanol (**Figura 4c e inserto**), si bien los valores de impedancia para éstas son más pequeñas que para el etanol, del orden de  $10^8 \Omega$ . Igualmente, debido a que la molécula del metanol es más pequeña, ésta puede polarizarse con mayor facilidad sobre el electrodo, en comparación al etanol.

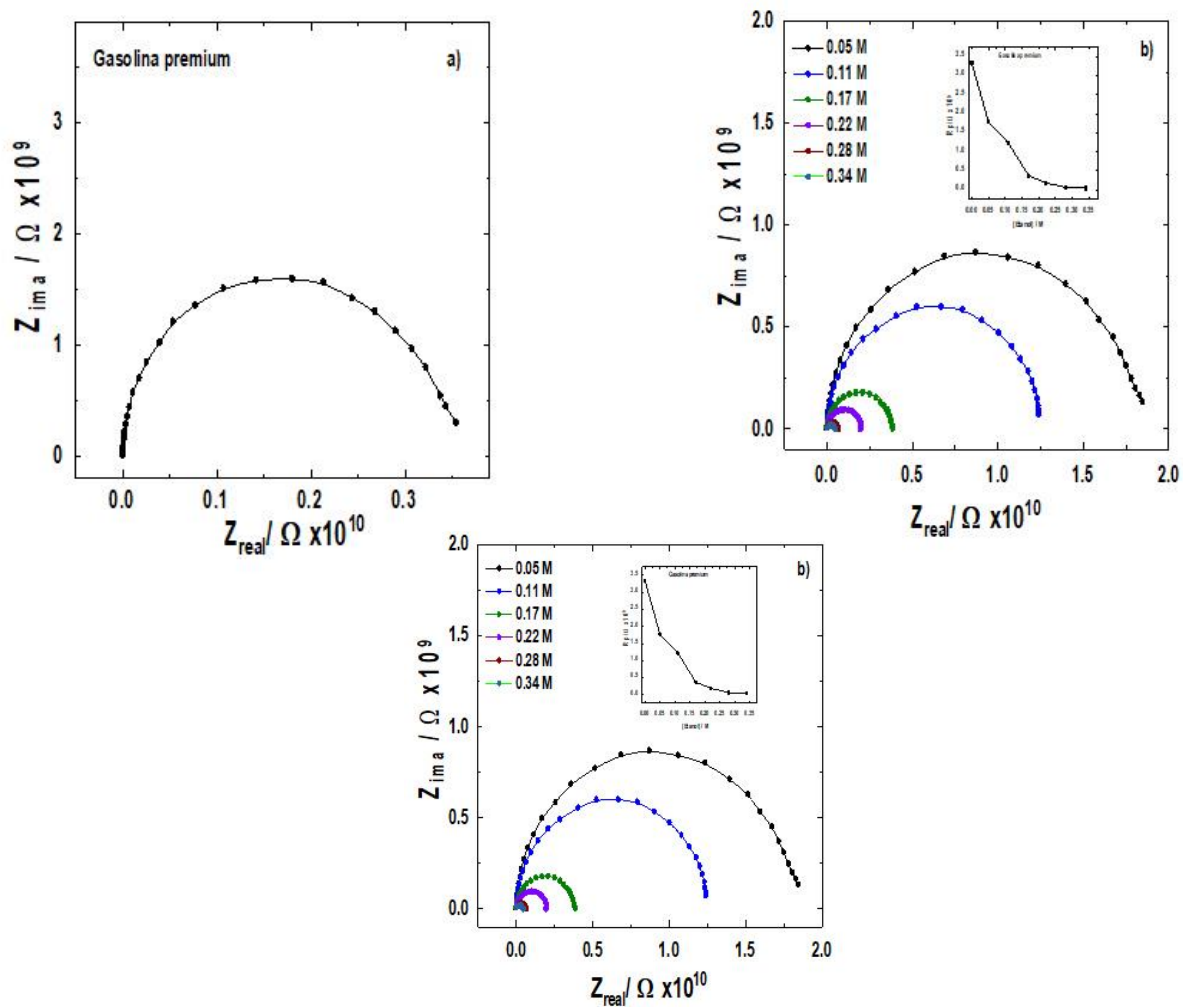


Figura 4. Diagrama de Nyquist de la impedancia en gasolina Premium: a) sola, b) en mezcla con etanol, y c) en mezcla con metanol. Los datos experimentales corresponden a los puntos y la línea sólida es la tendencia estimada en base a la simulación de éstos.

## Conclusiones

A través de las técnicas de Voltamperometría Lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se obtuvieron resultados consistentes en el estudio del comportamiento electroquímico de las gasolinas Magna y Premium en mezcla con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular. Cuando el etanol o metanol están presentes en la gasolina, sus propiedades eléctricas cambian, como se demostró en los estudios. De acuerdo con los parámetros obtenidos por EIE, la resistencia a la transferencia de carga disminuye en función del aumento de la concentración de metanol y/o etanol en el sistema. Estos resultados sientan las bases para el desarrollo de dispositivos electroquímicos orientados al monitoreo *in situ* de metanol y/o etanol en combustibles, como parte de los autos con combustión interna.

## Agradecimientos

OEHP agradece al CONACyT el financiamiento para la realización de estudios de posgrado (beca No. 963194).

## Referencias bibliográficas

- Ajmal, T. S., Arya, S.B. & Udupa, K.R. (2019). Effect of hydrodynamics on the flow accelerated corrosion (FAC) and electrochemical impedance behavior of line pipe steel for petroleum industry. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 174: 42-53. doi:10.1016/j.ijpvp.2019.05.013
- Amine, M., Awad, E. & Barakat, Y. (2019). Reformate-enriched gasoline-ethanol blends: Volatility criteria and azeotrope formation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 28: 377-382.
- Amine, M. & Barakat, Y. (2019). Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends. *Egyptian Journal of Petroleum*. 28: 371-376.

Conesa, C., Sánchez, L.G., Seguí, L., Fito, P. & Laguarda-Miró, N. (2017). Ethanol quantification in pineapple waste by an electrochemical impedance spectroscopy-based system and artificial neural networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 161: 1–7. doi:10.1016/j.chemolab.2016.12.005

da Silva Jr., A, Hauber, J., Cancino, L.R. & Huber, K. (2019). The research octane numbers of ethanol containing gasoline surrogates. *Fuel*. 243: 306-313.

Delfino, J.R., Pereira, T.C., Costa Viegas, H.D., Marques, E.P., Pupim Ferreira, A.A., Zhang, L. & Brandes Marques, A.L. (2018). A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. *Talanta*. 179: 753–759. doi:10.1016/j.talanta.2017.11.053

Encalada, F. & Ñauta, P. (2010). *Incidencia del tipo de gasolinhas, aditivos y equipos optimizadores de combustible comercializados en la ciudad de Cuenca, sobre las emisiones contaminantes emitidas al aire*. (Tesis de Licenciatura), Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador.

Fang, Y.R., Wu, Yi & Xie, G. (2019). Crop residue utilizations and potential bioethanol production in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 113: 109288.

Flórez-Montaño, J., García, G., Guillén-Villafuerte, O., Rodríguez, J.L., Planes, G.A. & Pastor, E. (2016). Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochimica Acta*. 209: 121–131. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.070.

Grossi, M., Parolin, C., Vitali, B. & Riccò, B. (2018). Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization of saline solutions with a low-cost portable measurement system. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 22: 102-108. doi:10.1016/j.jestch.2018.08.012.



Ida, N. & Mayendorf, N., (2019). *Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation*, Akron OH, USA: Ed. Springer Nature Switzerland.

Lopez. S. (2013) Evaluation of the use of bioetanol fuelled buses based on ambient air pollution screening and on-road measurements. *Science of the total Environment*. 452-453: 40-49 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.046.

Moncada, J., Schartung, D., Stephens, N., Oh, T.-S., & Carrero, C.A. (2019). Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy. *Fuel*. 241: 870–875. doi:10.1016/j.fuel.2018.12.102.

Pereira, T.C., Conceição, C.A.F., Khan, A., Fernandes, R.M.T., Ferreira, M.S., Marques, E.P. & Marques, A.L.B. (2016). Application of electrochemical impedance spectroscopy: A phase behavior study of babassu biodiesel-based microemulsions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 168: 60–64. doi:10.1016/j.saa.2016.05.034.

Rocha, J.W.S., Maristela, A.V., Breno N.M., Marques M.L.S.P., Guimarães R.C.L., Sad C.M.S., Castro E.V.R. & Santos F.P.M. (2019). Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. *Fuel*. 241: 42-52.

Ribeiro A., Stanley, G., Umbelino, C., Chiaravalloti, F., Alves., M., Oliveira M., Hystad, P., Vemeulen., R. & Cassia., A. (2019). Incidence and mortality for respiratory cancer and traffic-related air pollution in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Research*. 70: 243-251.

Sacco, A. (2017). Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 79: 814-829.

Sandhukan J., Martinez, E., Amezcua, M., Aburto, J. & Amador, S. (2019). Economic and environmental impact evaluation of various biomass feedstock for bioethanol

production and correlations lignocellulosic composition. *Bioresource Technology Reports*. 7: 100230.

Sundseth, K., Lopez, S. & Sundvor., I. (2015). Bioethanol vehicle transport in Oslo as climate policy: what are the social economic resulting from acetaldehyde pollution effects? *Journal of Cleaner Production*. 108: 1157-1167.

Verhelst. S., Turner, J., Sileghem, L. & Vancoillie, J. (2019). Methanol as a fuel for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion engines*. 70: 43-88.

Xu, A., Weng, Y. & Zhao, R. (2020). Permeability and Equivalent Circuit Model of Ionically Conductive Mortar Using Electrochemical Workstation. *Materials*. 13: 1179 doi:10.3390/ma13051179.