

**EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE UN POLÍMERO SELLANTE DE
JUNTAS DE MOTOR EN UN AMBIENTE CON MEZCLAS DE BIOETANOL-
GASOLINA.**

**GIOVANNI ALEXANDER RIVERA CABALLERO
CESAR JAVIER MORANTES CÁRDENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

**EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE UN POLÍMERO SELLANTE DE
JUNTAS DE MOTOR EN UN AMBIENTE CON MEZCLAS DE BIOETANOL-
GASOLINA.**

**GIOVANNI ALEXANDER RIVERA CABALLERO
CESAR JAVIER MORANTES CÁRDENAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Profesor Asociado Ph.D**

**UNIVERSIDAD DE INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS A DIOS NUESTRO SEÑOR CREADOR DE TODAS LAS COSAS.

AGRADECIMIENTOS A NUESTROS PADRES (RAFAEL RIVERA Y MARÍA CRISTINA CABALLERO) POR LA PACIENCIA, CONFIANZA QUE NOS BRINDAN DÍA A DÍA.

AGRADECIMIENTOS A LA ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA, A LOS PROFESORES (AFRANIO, WALTER, CUSTODIO, JHON FREDDY, LUZ AMPARO, ORLANDO GÓMEZ), TÉCNICOS (DOMINGO, MARIO, AMBROSIO, JAVIER GAITÁN) AL GRUPO GIC, AL DIRECTOR DE NUESTRO PROYECTO POR CONFIAR EN NOSOTROS.

AGRADECIMIENTOS MUY ESPECIALES A EL DOCTOR GERARDO ANDRÉS OJEDA SALINAS POR SER UN AMIGO MUY ESPECIAL Y POR ESTAR APOYANDOME EN MOMENTOS DONDE HE NECESITADO A ALGUIEN QUE ME ORIENTE EN LA VIDA.

AGRADECIMIENTOS A MI COMPAÑERO DE PROYECTO SIENDO UN AMIGO DESDE HACE MÁS DE UNA DÉCADA.

AGRADECIMIENTOS A MIS AMIGAS QUE HICIERON POSIBLE LLEGAR A ESTE PUNTO DE NUESTRAS VIDAS.(DORA LUCÍA PABÓN, PILAR JAIMES).

AGRADECIMIENTOS A COMPAÑEROS DE CARRERA Y AMIGOS. (MAYERLY FERNANDEZ, LAYLA MARÍA BECERRA, SILVIA CASADIEGO, FRANCY MARIA, WILLIAM GONZÁLEZ, REYNALDO GUTIERREZ, MANUEL MANTILLA, .LUIS EDUARDO TORRES,

AGRADECIMIENTOS MUY ESPECIALES AL DIRECTOR DE LA ESCUELA: INGENIERO LUIS ORLANDO AGUIRRE POR ENSEÑARNOS QUE EN LA VIDA HAY UNA LUZ DE ESPERANZA.

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS A DIOS NUESTRO SEÑOR CREADOR DE TODAS LAS COSAS.

AGRADECIMIENTOS A MIS PADRES RICARDO MORANTES Y NINFA CÁRDENAS, PORQUE HAN HECHO QUE ESTE SUEÑO SE HAGA REALIDAD, POR EL APOYO INCONDICIONAL Y POR HABER ESTADO PARA MÍ EN TANTOS MOMENTOS TANTO QUE ESTE LOGRO SE LOS DOY A ELLOS.

A MI FAMILIA, A EDWING ALBERTO MORANTES QUE HA SIDO UN APOYO INCONDICIONAL Y UN EJEMPLO A SEGUIR A MI TÍO POLO A SU ESPOSA INÉS A OMAR DANIEL, MARY, ELEUTERIO, EDISON QUE ME DIERON TANTO CARIÑO E IGUALMENTE APOYO.

A JOHANNA GÓMEZ BAUTISTA QUE HEMOS PASADO TANTOS MOMENTOS QUE ME HAN AYUDADO A FORMARME QUIEN SOY, Y ME A ACOMPAÑADO EN BUENA PARTE DEL CAMINO.

AGRADECIMIENTOS A LA ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA, A LOS PROFESORES (AFRANIO, WALTER, CUSTODIO, JHON FREDDY, LUZ AMPARO, ORLANDO GÓMEZ), TÉCNICOS (DOMINGO, MARIO, AMBROSIO, JAVIER GAITÁN) AL GRUPO GIC, AL DIRECTOR DE NUESTRO PROYECTO POR CONFIAR EN NOSOTROS.

A MI COMPAÑERO DE PROYECTO QUE HA SIDO UN AMIGO TAN INCONDICIONAL, QUE TENEMOS TANTAS HISTORIAS PARA CONTAR.

A LOS DIPSÓMANOS DE MIS AMIGOS LUCHO, JUAN CARLOS, MARIO, MISAEL, HERMES, REYNALDO, MANUEL, GUS Y A OTROS TANTOS QUE SON MUY JUICIOSOS COMO LAYLA MI BUENA AMIGA, DOÑA ROSALBA, Y UN RESTO QUE SI LOS NOMBRARA A TODOS TENDRÍA QUE ESCRIBIR OTRO LIBRO, SIN PODER DEJAR DE LADO A, PILAR, DORA YA QUE ELLAS NOS ORIENTARON EN UN MOMENTO CRUCIAL.

TERMINANDO CON UN AGRADECIMIENTO A LUIS ORLANDO AGUIRRE YA QUE ANTES DE SER UN DOCENTE, HA SIDO UN AMIGO.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1.OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
3 MARCO TEÓRICO	24
3.1 POLÍMEROS	24
3.1.1 Cristalinidad en un Polímero.	25
3.1.2 Absorción.....	25
3.1.3 Permeación de Líquidos.....	26
3.1.4 Degradación	26
3.1.4.1 Degradación Hidrolítica.....	27
3.1.5 Estructura Química de un poliuretano.	27
3.1.5.1 Polímeros en autopartes del motor	28
3.2. DEFINICIÓN DE BIOETANOL	29
3.2.1 Bioetanol como combustible.....	31
3.2.2 Separación de Fases.....	32
3.2.3 Efecto corrosivo del agua en las mezclas bioetanol-gasolina.	33
3.3 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIURETANO.	34
3.3.1. Método Gravimétrico	34
3.3.2. Hinchamiento	34
3.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	35
3.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	36
3.3.5 Análisis Termo-gravimétrico (TGA)	37
3.3.6. Microscopio Óptico.....	37
3.3.7 Raman.....	38
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
4.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
4.1.1 Revisión Bibliográfica	41
4.1.2 Ganancia de Peso.....	41
4.1.3 Método Gravimétrico.....	42
4.1.4 Caracterización Química.....	42
4.1.4.1Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	42

4.1.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
4.1.4.3 Análisis Termo-gravimétrico (TGA).....	44
4.1.4.4 Espectrometría Raman (ER).....	45
4.1.4.5 Microscopio Óptica	46
4.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	46
4.2.1 Caracterización del Electrolito.....	47
4.2.2 Preparación de las Probetas	48
4.2.3 Preparación de las Soluciones.....	49
4.2.4 COMPOSICIÓN DEL POLIMERO (Poliuretano).....	49
4.3. EQUIPOS Y MATERIALES	51
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
5.1 HINCHAMIENTO O GANANCIA DE PESO	52
5.2 DUREZA.....	54
5.3 ANALISIS MICROESTRUCTURAL	55
5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	57
5.4.1 Descripción del circuito equivalente propuesto	60
5.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	61
5.6 ANÁLISIS TERMOGRÁVIMETRICO (TGA).....	63
5.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER).....	66
6. CONCLUSIONES	69
7. RECOMENDACIONES.....	71
8. BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Química del Poliuretano.	28
Figura 2: Polímeros presentes en autopartes de motor.	29
Figura 3. Proceso de obtención del bioetanol.	30
Figura 4. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-etanol.	32
Figura 5. Esquema General Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	36
Figura 6. Termo-grama Típico.	37
Figura 7. Curva Espectroscopía Raman.	39
Figura 8. Diagrama de Flujo de la Técnica Experimental.	40
Figura 9. Montaje Para Pruebas Electroquímicas en Probetas.	53
Figura 10. La Celda Plana conectada al Bi-Potenciostato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0.	54
Figura 11. Equipo de espectroscopia Raman.	57
Figura 12. Preparación de Probetas.	58
Figura 13. Ensayo de Inmersión.	59
Figura 14. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol).	60
Figura 15. DSC para el poliuretano antes de Inmersión	62
Figura 16. DSC para el poliuretano expuesto a 100% bioetanol por 28 días.	63
Figura 17. TGA para el poliuretano antes de inmersión	64
Figura 18. TGA para el poliuretano expuesto a 100% bioetanol por 28 días.	65
Figura 19: Espectroscopía Raman del poliuretano	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Modificaciones Requeridas Para Vehículos	33
Tabla 2. Variables Utilizadas.	46
Tabla 3. Distribución de Probetas.	47
Tabla 4. Propiedades de la Gasolina y Bioetanol.	47
Tabla 5. Propiedades del Poliuretano.	49-51
Tabla 6. Análisis gravimétricos e índice de hinchamiento	52
Tabla7: Durezas en mezclas de bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión.	54
Tabla 8: Valores de resistencia y capacitancia mezcla gasolina-bioetanol y E100	61

LISTA DE ANEXOS

.

.

Anexo A. Esquema de la Producción de Azúcar y Bioetanol de la Caña de Azúcar	75
Anexo B. Manejo del Reactivo Inflamable	76
Anexo C. Caracterización de las Gasolinas base y la Mezcla de Gasolina con 10% en Volumen de Bioetanol	80
Anexo D. Caracterización del Bioetanol	81
Anexo E. Características del Poliuretano	82
Anexo F. Análisis Gravimétrico e Hinchamiento del Poliuretano	84
Anexo G. Seguimiento Simulado por ZVIEW de Probetas	85
ANEXO H. Valores obtenidos mediante la simulación de los circuitos equivalentes	87

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Montaje Para Pruebas Electroquímicas en Probetas	43
Fotografía 2. La Celda Plana conectada al Bi-Potenciostato ACM GILL	43
Fotografía 3. Equipo de espectroscopia Raman de la UDEA	45
Fotografía 4. Preparación de probetas	48
Fotografía 5. Ensayo de Inmersión	49
Fotografía 6. Microestructura del poliuretano a 40X en mezcla E20 a) 7 días b) 14 días c) 21 días d) 28 días.	56
Fotografía 7. Microestructura del poliuretano a 40X en mezcla E100 a) 7 días b) 14 días c) 21 días d) 28 días.	56

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE POLÍMERO SELLANTE DE JUNTAS DE MOTOR EN UN AMBIENTE CON MEZCLAS DE ETANOL-GASOLINA*

AUTORES: Rivera Caballero Giovanni Alexander, Morantes Cárdenas César Javier**

PALABRAS CLAVES: Absorción, Cristalinidad, Dureza, Ganancia en peso, Hidrólisis, Degradación Hidrolítica, resistencia Eléctrica, poliuretano.

RESUMEN:

Los sellantes en juntas de motor de caucho nitrilo buscan ser reemplazadas por materiales poliméricos, en este caso poliuretano. La matriz polimérica en contacto con todas las mezclas E5 – E100 utilizadas sirve como camino para que el polímero sufra hinchamiento, cambios en la cristalinidad, disminución de la dureza superficial, y sumado al efecto plastificante de la mezcla etanol-gasolina se debilita, de esta forma, se ha encontrado un grado de compatibilidad que coincidiera en más de una mezcla.

Teniendo en cuenta esto, se realizó un estudio sobre la evaluación del deterioro de la poliamida sometida a inmersión en contacto con mezclas E5 – E100, a 25 °C por intervalos de tiempo de 7, 14, 21 y 28 días de inmersión. Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización químicas como EIE, TGA, DSC, Microscopía Óptica y espectroscopía Raman. No evidencio cristalización en el DSC así que podemos afirmar que no encontramos entalpías de cristalización, la solución absorbida al hincharse se estimó por la variación de la ganancia en peso, al igual que los cambios de resistencia eléctrica de las probetas sometidas a hidrólisis a través de los circuitos que se pudieron simular partiendo de los espectros de impedancia electroquímica, encontrando que al aumentar la concentración de etanol, aumenta la agresividad de la solución, pero que no repercutió en mayor medida en la estructura del polímero, al igual que los picos de las temperaturas de fusión y de cristalización se mantuvieron estables hasta el final del ensayo.

Los cambios de resultados de porcentaje en peso por las muestras, los valores de resistencia eléctrica antes y después de la inmersión, y la visualización del fracturamiento leve y rugosidad superficial observada en imágenes del microscopio, mostraron que el proceso de degradación hidrolítica es bajo en el polímero.

*Proyecto de grado

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímica. Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE: ASSESSMENT OF THE DETERIORATION OF ENGINE JOINTS SEALER POLYMER IN AN ENVIRONMENT WITH MIXTURES ETHANOL-GASOLINE*

AUTHORES: Rivera Caballero Giovanni Alexander, Morantes Cárdenas César Javier**

KEYWORDS: Absorption, crystallinity, hardness, weight gain, hydrolysis, hydrolytic degradation, Electrical resistance, polyurethane.

DESCRIPTION:

Sealants in engine joints of nitrile rubber are looking forward to being replaced by polymeric materials, in this case polyurethane. The polymeric matrix in contact with all the used mixtures E5 - E100 is useful as a way for the polymer to suffer swelling, changes in crystallinity, decreased surface hardness, and added to the plasticizing effect of ethanol-gasoline blend to weaken, thus, a degree of compatibility has been found to coincide in more than one mixture.

Taking into account this, a study about assessing the deterioration of the polyamide subjected to immersion in contact with mixtures E5 - E100, 25 °C for time intervals of 7, 14, 21 and 28 days of immersion was conducted. Different chemical characterization techniques were used such as EIS, TGA, DSC, optical microscopy and Raman spectroscopy. Not evidenced crystallization in the DSC so it can be assumed that there are no enthalpies of crystallization, the solution absorbed when swelling was estimated by the variation in weight gain, as well as changes in electrical resistance of the specimens subjected to hydrolysis by circuits could be simulated on the basis of electrochemical impedance spectra, finding that increasing the concentration of ethanol increases the aggressiveness of the solution, but that did not have an impact on the structure of the polymer, as well as peaks of melting and crystallization temperatures were stable until the end of essay.

Changes of weight percentage results for the samples, the electrical resistance values before and after immersion, and slight fracture display and surface roughness observed in microscope images showed that the hydrolytic degradation process is low in polymer.

*Degree Draft

**Universidad Industrial de Santander. Faculty of Physical Chemistry. School of metallurgical engineering and Materials Science. Director Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha surgido una constante preocupación por los temas ambientales, en especial aquellos relacionados con la contaminación producida por el sector automotriz, ya que su principal fuente de energía se deriva de combustibles fósiles, pero lamentablemente se sabe que sus reservas son finitas, la seguridad del abastecimiento es un problema para muchos países que importan, y su uso es la principal fuente de gases que causan el cambio climático y el calentamiento global. (1)

En Colombia se conoce la iniciativa del Gobierno Nacional de oxigenar las gasolinas desde el año 1995, y desde ahí se han venido estableciendo parámetros para el uso del bioetanol. Por último, se estableció que para el año 2012 los automóviles y aparatos con motor que requieran gasolina para su funcionamiento, deberán estar acondicionados para utilizar 80% de gasolina de origen fósil y 20% de alcohol carburante.(2)

El bioetanol se ha convertido últimamente en uno de los principales componentes de reemplazo gradual de las fuentes energéticas no renovables convencionales, las cuales por su escasez y por ser causa de deterioro ambiental y calentamiento global, han sido causa de debates de regulación y de reemplazo por combustibles alternativos, como lo es el etanol el cual proviene en su mayoría de fuentes naturales y biológicas, las cuales sin embargo, también han sido sometidas al debate público, por el desbalance en su producción con destino alimenticio y su destino energético.

Desde la primera síntesis de un poliuretano realizada en el año 1937 por Otto Bayer y colaboradores (3), los poliuretanos han sido utilizados en sus distintas formas. Hasta mediados de los años setenta, debido a su alto costo, los poliuretanos eran considerados materiales de la ingeniería por lo que se producían cantidades relativamente pequeñas. Hacia 1980, la situación cambió

debido fundamentalmente a la gran expansión que experimentaron las aplicaciones que precisaban de elastómeros termoplásticos.

En la actualidad se ha visto un aumento, desde el punto de vista ingenieril, en el interés por el comportamiento de los polímeros utilizados como sellantes en las juntas de motor expuestas en contacto con mezclas bioetanol-gasolina. La experiencia ha demostrado que el más importante mecanismo de deterioro de un polímero es la degradación hidrolítica dentro lo que causa una transferencia de masa entre el polímero y el electrolito.

Esto fue lo que ocurrió en el material de análisis, corroborado con las técnicas realizadas en el transcurso del proyecto llegando a la conclusión una degradación a mayor tiempo de inmersión con mayor concentración de bioetanol, confirmado con las pruebas TGA, DSC y Raman.

La naturaleza de los grupos funcionales, la permeabilidad al agua y solubilidad (hidrofílicos-hidrofóbicos) son los principales factores que influyen en la degradación hidrolítica de polímeros. El tiempo requerido para que las moléculas de agua atravesasen hacia el interior del polímero en cantidades suficientes como para romper su estructura depende principalmente de la permeabilidad del polímero. Esta propiedad es función de la porosidad, la cual es asumida como el fenómeno básico para que ingrese la molécula de agua a través del polímero siempre y cuando haya un ambiente de mezcla bioetanol-gasolina.

Con base en lo expuesto anteriormente, en este proyecto de investigación, se desarrolló esencialmente en determinar la influencia del contenido de bioetanol en la velocidad de degradación posible, la morfología de daño del poliuretano utilizado en partes del motor de los automóviles, mediante pruebas gravimétricas y electroquímicas.

Este trabajo hace parte de un proyecto interno de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE): Evaluación de la corrosión de materiales para la fabricación para partes de vehículos en contacto con mezclas de gasolina y bioetanol (5% - 20%), código 5436.

1.OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el deterioro de un poliuretano expuesto a diferentes mezclas de gasolina y bioetanol (5%,10%,15%,20% y100%), por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el índice de hinchamiento y la dureza de un poliuretano en contacto con mezclas de gasolina-bioetanol al 5, 10, 15, 20 y 100%.
- Evaluar la velocidad de deterioro de un Poliuretano, utilizando técnica de gravimetría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en contacto con mezclas de gasolina-bioetanol del (5, 10, 15, 20 y 100%).
- Determinar la morfología de daño por corrosión en el Poliuretano, mediante microscopia óptica, Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Raman.

2. ESTADO DEL ARTE.

En 2006 1. E. Ortiz, R. A. Vargas, J. C. Tróchez, N. A. Torres, I. Piñeres y H. Núñez, estudiaron, la termogravimetría y espectroscopia de impedancias en mangueras de gas domiciliario de acrilonitrilo, mediante el uso de las técnicas: espectroscopio de impedancias, IS, a presión superior a la ambiente y de análisis termogravimétrico, TGA, se encontró que una manguera comercial de acrilonitrilo usada en redes de gas domésticas e industriales, exhibe conducción iónica cuando ésta se expone a la misma presión que se aplica en la fábrica para fijarla, a través de una férula al conector de gas. De esta forma los conectores de gas no están eléctricamente aislados, incumpliendo con las normas de seguridad establecidas en la legislación de muchos países.(3)

En el 2008 el C.C. Technologies a DNV Company, realizó una revisión bibliográfica sobre el criterio de selección y la compatibilidad de materiales elastoméricos para las mezclas gasolina / bioetanol, este informe proporciona un objetivo de revisar la literatura y una encuesta sobre el criterio de selección y compatibilidad de los materiales elastoméricos a la gasolina que contienen diferentes concentraciones de hidrocarburos oxigenados, en especial énfasis en el bioetanol. También se proponen a consideración prácticas y técnicas en el uso de mezclas de bioetanol; y sobre la compatibilidad de las juntas elastoméricas, juntas y sellos para las mezclas de bioetanol. Una gama amplia de propiedades de los materiales, tales como, propiedades mecánicas, resistencia química, la inflamación y la permeabilidad a las mezclas de gasolina oxigenada de diversos materiales elastoméricos se compilan de varios estándares de la literatura.(4)

En el 2008 Bruce Jones, Gary Mead y Paul Stevens compararon los efectos de la mezcla E20 en comparación con la mezcla E10 y gasolina de los materiales plásticos que se encuentran en los componentes del motor del automóvil y las pequeñas del sistema de combustible. El estudio encontró que tres de los materiales, PA 6, PA 66, y PET, eran compatibles con los dos combustibles.(5)

En el 2009 la NACE internacional A. Ertekin y S. Narasi analizaron el rendimiento de los materiales elastómeros en mezcla de gasolina-etanol. Las principales conclusiones de este estudio fueron que a mayor viscosidad del líquido disminuye la velocidad de absorción y el nivel de equilibrio de masas, también el aumento de la temperatura puede incrementar la inflamación, y la mayoría de elastómeros expuestos a una mezcla líquida inmiscible finalmente se van a hinchar.(6)

En el 2009 Petra Spitzer, Paola Fisicaro, Steffen Seitz y Rachel Champion publicaron un documento en donde muestran el pH y conductividad electrolítica como parámetros para caracterizar el bioetanol y concluyen que una de las ventajas principales de las técnicas electroquímicas es la posibilidad de medir directamente, en línea y en puro muestras. Información química que se convierte directamente en señales eléctricas, que permite un rápido y conveniente control de procesos.(7)

En 2009, Sorgo Matthias y Ladwein Thomas, realizaron una investigación del comportamiento de la corrosión por picadura de aceros inoxidables en combustibles que contienen etanol, utilizando como técnica electroquímica EIE, reduciendo al máximo la distancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia para evitar errores significativos en los resultados. Los resultados de las pruebas electroquímicas se compararon con las pruebas de inmersión obteniendo un comportamiento corrosivo similar del material en este medio.(5)

En el 2010 la NACE publicó un estudio que muestra los efectos de la mezcla bioetanol carburante con gasolina en el rendimiento de los materiales poliméricos sometidos a una carga estática a temperatura ambiente, muestra la compatibilidad de cinco materiales elastómeros y un material termoplástico al ser evaluados por la hinchazón, medidas de dureza y por compresión. Este estudio mostró los efectos de las transiciones secuenciales del combustible a partir de mezclas de bioetanol combustible a limpio gasolina de combustible en

el rendimiento de los materiales poliméricos sometidos a una carga estática en la temperatura ambiente. Como la cantidad de gasolina en el bioetanol aumenta las mezclas, la hinchazón volumétrica de todos los elastómeros se encuentran a aumentar de tal manera que la hinchazón % volumétrico de mezclas de elastómeros en E95 eran mucho más pequeños que el % volumétrico de la hinchazón de los elastómeros en mezclas E20. Por lo tanto, concluyó que el uso de bioetanol que contiene mezclas de mayor es más seguro en términos de menor oleaje volumétrico.(8)

Brasil como pionero en el uso de bioetanol, ha sido el país con mas avance al estudiar los efectos del cambio de combustible en los automóviles, hace tres décadas implementó un plan para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, con la producción de bioetanol a partir de la caña de azúcar como materia prima. El desgaste de los componentes de metal ha sido estudiado ampliamente y se considera irrelevante, en comparación con la gasolina normal para mezclas de bajo contenido de etanol, además ha desarrollado vehículos que utilizan hasta 100% de etanol.(3)

3 MARCO TEÓRICO

3.1 POLÍMEROS

La corrosión de materiales metálicos se realiza mediante una reacción electroquímica o química en una velocidad de corrosión específica, en consecuencia, la vida de un material metálico en un ambiente corrosivo en particular puede predecirse con exactitud. Caso contrario para los materiales poliméricos.

Los materiales poliméricos no experimentan las tasas concretas de deterioro, son por lo general completamente resistentes a un ambiente corrosivo específico (dentro de específicos rangos de temperatura) o se deterioran rápidamente. Los polímeros son atacados ya sea por reacción química o solvatación, que es la penetración del polímero por un ambiente corrosivo que causa hinchazón, ablandamiento, y el fracaso final.

La corrosión de materiales poliméricos se puede clasificar en las siguientes modalidades y mecanismo:

1. La desintegración o deterioro de la naturaleza física, debido a la absorción, la permeabilidad, la acción disolvente u otros factores
2. La oxidación, donde los enlaces químicos son atacados
3. La hidrólisis, en que los vínculos son atacados
4. Radiación
5. La degradación térmica
6. Deshidratación (poco frecuente)
7. Cualquier combinación de los anteriores

Los resultados de este tipo de ataques van a aparecer en forma de ablandamiento, carbonización, agrietamiento, exfoliación, fragilidad, decoloración, disolución, o hinchazón.

3.1.1 Cristalinidad en un polímero.

En el caso de que un polímero provenga de un único monómero, se denomina homopolímero y si proviene de varios monómeros se llama copolímero o heteropolímero. La disposición espacial de los átomos en una cadena polimérica ejerce una influencia significativa en las propiedades de la masa polimérica. Las cadenas poliméricas deben adaptarse en un imaginario tubo cilíndrico en donde están alineadas de una manera ordenada (se llama cristalinos).

Los polímeros considerados cristalinos también presentan zonas amorfas. Debido a que las cadenas poliméricas están muy juntas y condensadas en las zonas cristalinas que en las zonas amorfas, los cristalinos tienen una mayor densidad.

La cristalinidad es una propiedad que hace a los polímeros un poco menos solubles en solventes orgánicos y también hace que se reduzca su capacidad para captar agua, y en consecuencia, su velocidad de degradación. Las diferencias en las velocidades de absorción de agua se deben a la diferente microestructura de los polímeros, en estos es altamente cristalina mientras que en los copolímeros la cristalinidad disminuye, incrementándose así las velocidades de hidratación e hidrólisis.

3.1.2 Absorción

Los polímeros tienen el potencial de absorber diversas cantidades de componentes que entran en contacto, sobre todo líquidos orgánicos. Esto puede ocasionar hinchazón, grietas y la penetración en el sustrato.

La hinchazón puede causar el ablandamiento del polímero, la introducción de altas tensiones y causar la falla del enlace en componentes alineados. Si el polímero tiene una alta velocidad de absorción, impregnación, probablemente se llevará a cabo una penetración que puede basarse en la absorción de agua o de gases provenientes de componente oxigenados.(9)

3.1.3 Permeación de líquidos

Permeación es esencialmente un proceso que consiste en la absorción de líquido en la superficie del polímero regido por parámetros de solubilidad, la migración de líquidos a través del material polimérico está determinada por la difusividad del líquido en el polímero. En general, la presencia de compuestos oxigenados acelera la penetración de los combustibles de hidrocarburos en elastómeros y termoplásticos.

El tiempo necesario para llegar a la penetración de estado estacionario de un polímero también se basa en gran medida del tipo de material en uso y el espesor de la pieza (10). Por ejemplo elastómeros y termoplásticos basados en los informes, requieren mucho más tiempo para alcanzar el equilibrio de absorción de los polímeros a base de hidrocarburos.

3.1.4 Degradación

En los últimos años se han realizado varios intentos para definir de forma considerada el término degradación. Sin embargo, dada la dificultad, la comunidad científica, no ha llegado a un acuerdo para una definición precisa desde el punto de vista químico, en este trabajo se ha entendido, por degradación de un polímero, aquel cambio en su estructura química que conlleve a un modificación apreciable de sus propiedades, lo que se pretende conseguir, es que se mantenga las propiedades durante el periodo de utilización del polímero y un posterior cambio de su estructura química en un tiempo y mezcla (bioetanol-gasolina) determinados (11)

Los fenómenos de degradación en un material polimérico, dan lugar a una serie de cambios físicos (decoloración, formación de grietas, erosión superficial, perdida de propiedades como resistencia a la tracción o a la deformación, etc.) y químicos (hidrólisis u oxidación de grupos funcionales, rotura de enlaces primarios en la cadena principal, formación de nuevos grupos funcionales, etc.).

La degradación química, se refiere exclusivamente a procesos en los que la degradación es incluida por el contacto del polímero con los productos químicos reactivos.

3.1.4.1 Degradación hidrolítica

La degradación de un polímero puede definirse como un cambio en su estructura química que conlleva una modificación apreciable de sus propiedades. Actualmente, se aceptan cinco mecanismos básicos de degradación que pueden interactuar entre sí produciendo un efecto sinérgico. Estos mecanismos son:

- Foto-degradación.
- Oxidación mediante activos químicos.
- Degradación térmica.
- Degradación mecánica.

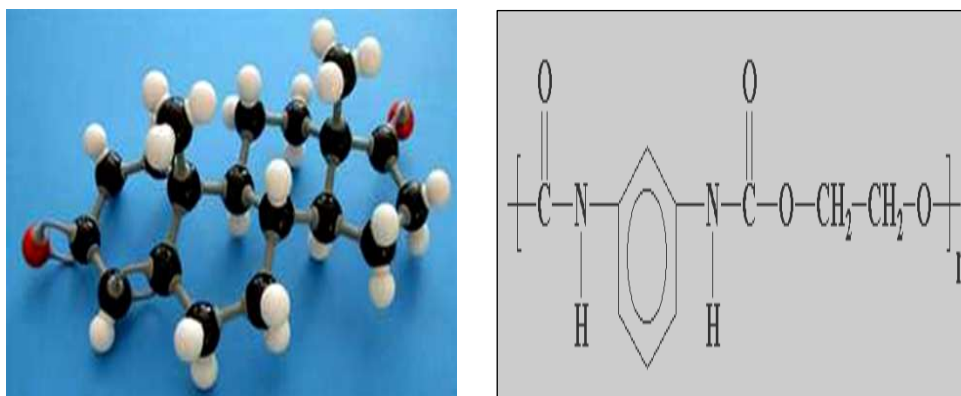
Al entrar en contacto el material con un medio acuoso, el agua penetra en la matriz polimérica y produce el hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables.

La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de cadena principal como en los sustituyentes laterales. Sin embargo, el concepto de degradación de polímeros se asocia a una disminución del peso molecular, por lo que es necesario que la cadena principal se rompa uniformemente.(12)

3.1.5 Estructura química de un poliuretano.

Las materias primas del poliuretano proceden de dos productos: el petróleo y el azúcar, para obtener, después de un proceso químico de transformación, dos componentes básicos, llamados genéricamente ISOCIANATO y POLIOL.

Figura 1. Estructura Química del Poliuretano.



Fuente: <http://clusterdivulgacioncientifica.blogspot.com/2011/01/poliuretano>.

En la figura 1 se observa la estructura química del poliuretano, la mezcla en las condiciones adecuadas de estos dos componentes proporcionará, según el tipo de cada uno de ellos y los aditivos que se incorporen, un material macizo o poroso, rígido o flexible, de celdas abiertas o cerradas, etc. La mezcla de los dos componentes POLIOL e ISOCIANATO, que son líquidos a temperatura ambiente, produce una reacción química exotérmica.

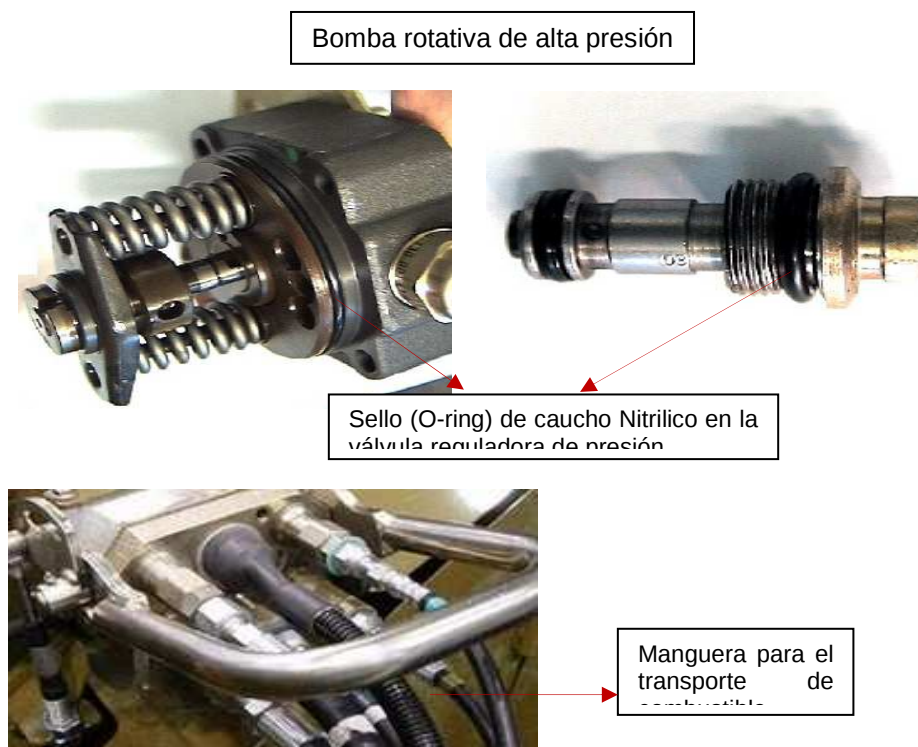
Esta reacción química se caracteriza por la formación de enlaces entre el polirol y el isocianato, consiguiendo una estructura sólida, uniforme y muy resistente. Si el calor que desprende la reacción se utiliza para evaporar un agente hinchante, se obtiene un producto rígido que posee una estructura celular, con un volumen muy superior al que ocupaban los productos líquidos.

3.1.5.1 Polímeros en autopartes del motor

Una cantidad relativamente importante de hidrocarburos se escapan del vehículo por evaporación. Se calcula que el combustible que se evapora representa hasta el 20% de la contaminación potencial de un vehículo. En Estados Unidos a partir de 1971 la ley federal exigió el uso de sistemas de control de emisiones evaporativas en la mayoría de los vehículos. Estas fugas de hidrocarburos hacia la atmósfera pueden evitarse recuperando y almacenando momentáneamente en un recipiente llamado cánister, para más

tarde quemarlos en el motor. En la figura 2 se observa partes del motor en las que están presentes el material de estudio, ubicado en la bomba rotativa de alta presión y en el sistema de conducción del combustible.

Figura 2: Polímeros presentes en autopartes de motor.



Fuente: <http://conexionesfluidosyaccesorios.blogspot.com/>

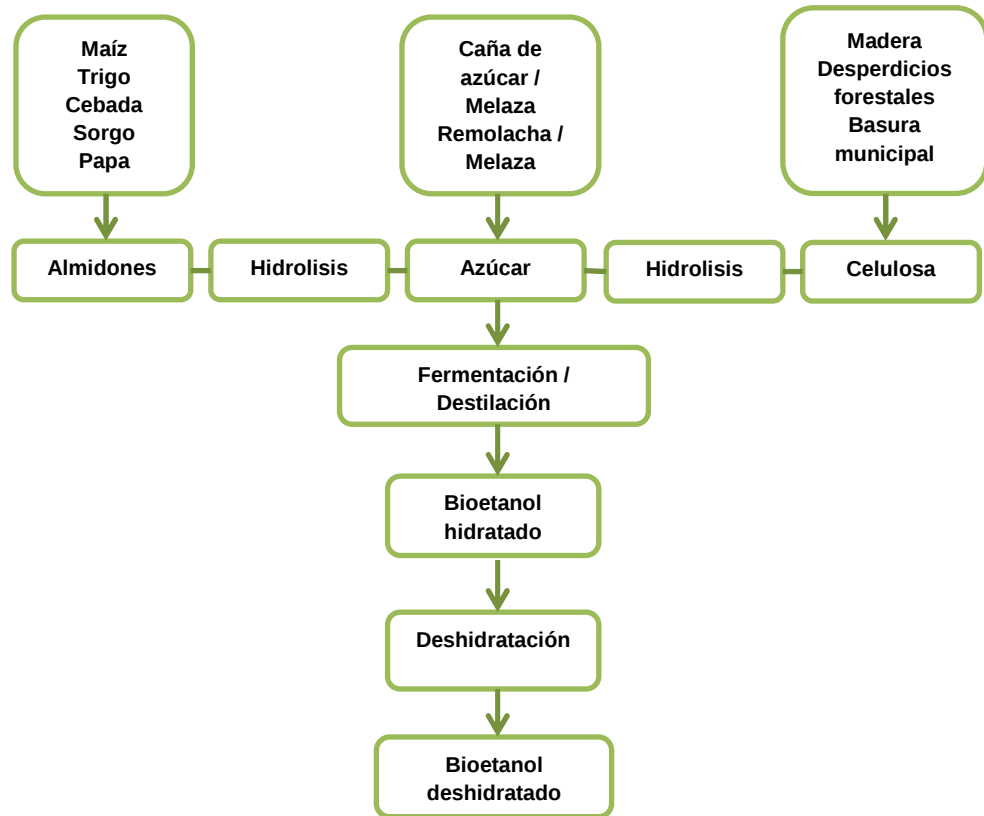
3.2. DEFINICIÓN DE BIOETANOL

El bioetanol etílico o bioetanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón y celulosa. (Ver Anexo A). Actualmente, el bioetanol es el biocombustible con mayor producción mundial. Para su fabricación se pueden utilizar una gran cantidad de materias primas.

El bioetanol se usa actualmente en mezclas con la gasolina en concentraciones entre el 5 y el 20%, (E5 y E20) estas mezclas no requieren modificaciones en los motores actuales y pueden funcionar con estas mezclas de bioetanol

deshidratado. Además proporcionan una reducción útil pero limitada de gases a la atmosfera.(17)

Figura 3. Proceso de obtención del bioetanol



Fuente: Cadena Agroindustrial – Bioetanol.

El bioetanol tiene un octanaje mucho mayor que la gasolina lo que hace que no se queme de forma tan eficiente en los motores convencionales. El uso continuado de combustibles con una alta proporción de bioetanol, como el E85, produce corrosiones en el metal y en piezas poliméricas.

En la figura 3, se nota la cadena productiva del bioetanol carburante, la cual nos indica que existe una gran variedad de materias primas cuyo procesamiento conduce al bioetanol. En este se han dividido en tres grandes grupos, según el proceso que conlleva a la obtención de los azúcares.

3.2.1 Bioetanol como combustible.

El bioetanol es un combustible que libera grandes cantidades de calor cuando se quema. Sin embargo, el bioetanol tiene algunas diferencias importantes en comparación con los carburantes convencionales derivados del petróleo. La diferencia principal es el alto contenido de oxígeno, lo que constituye alrededor del 35% en peso de bioetanol. Las características del bioetanol permiten una combustión más limpia y mejor rendimiento del motor, lo que contribuye a las emisiones de reducción de la contaminación, incluso cuando se mezcla con la gasolina.(1)

El bioetanol tiene un octanaje mucho mayor que la gasolina alrededor de 110 lo que hace que no se queme de forma tan eficiente en los motores convencionales. Por otra parte el uso de combustibles con alta proporción de bioetanol, produce corrosión en el metal y en las piezas de goma que se encuentran en contacto.(17)

Para mezclas con un porcentaje mayor al 10% se requiere una serie de adaptaciones al vehículo que permitan utilizar el combustible sin mayores inconvenientes. En los motores flexibles (*Flex-fuel vehicle*– FFV), con gran penetración en el mercado brasileño, se pueden utilizar mezclas con cualquier concentración de bioetanol.(18)

El gobierno colombiano alienta a convertir gradualmente las fuentes de combustible del vehículo a una mezcla del 10 por ciento de bioetanol y de 90 por ciento de gasolina. De esta forma, las plantas del bioetanol están siendo incentivadas por tratos fiscales. Ha habido interés en plantas de bioetanol de yuca (mandioca) y de nuevas plantaciones de la caña de azúcar, pero aún no se ha conseguido producir carbohidratos a bajo precio.(19).

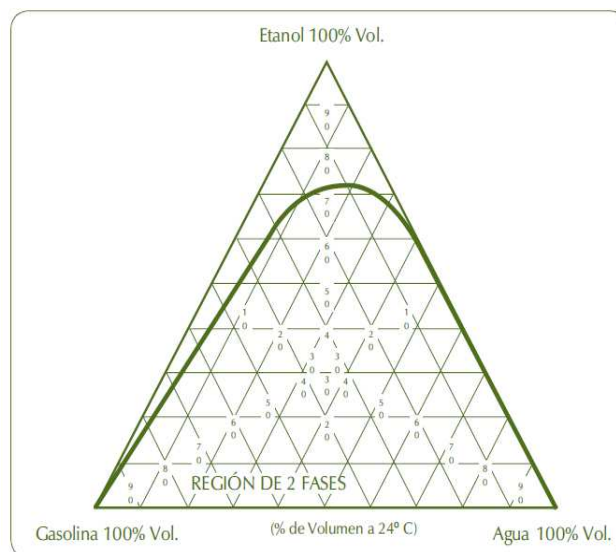
El bioetanol producido se utiliza actualmente en las principales ciudades cerca del Valle del Cauca, tales como Cali y Pereira, como también en la capital, Bogotá; donde se concentra el mayor consumo del país.(20). Algunos materiales plásticos utilizados en los sellos antiguos, mangueras y filtros, como

el caucho natural y butilo caucho sintético, tienden a degradarse más rápidamente en presencia de bioetanol.

3.2.2 Separación de fases

La posibilidad de que suceda una separación de fases acuosas en una mezcla bioetanol/gasolina es, a menudo, mencionada como un problema al usarlo como combustible. Hay un temor que, de algún modo, el agua sea introducida con el bioetanol o se condense en el tanque de combustible de un vehículo, separándose del fondo y causando problemas para el funcionamiento normal del motor. En realidad, este problema tiende a ser tanto menor cuanto mayor sea el agregado de bioetanol (anhidro) a la gasolina. Mientras que la gasolina pura prácticamente no absorbe agua, el bioetanol anhidro tiene total afinidad con el agua, y las mezclas gasolina/bioetanol presentan una capacidad de disolver agua directamente proporcional a la concentración alcohólica, como se indica en el diagrama ternario presentado en la Figura 4.

Figura 4. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-bioetanol



Fuente: Banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión y estudios estratégicos.

Cuanto más elevada es la concentración de bioetanol en la gasolina, más ancha es la franja que define la región donde ocurre solubilidad total, como se observa en la parte superior del diagrama. En temperaturas muy bajas, este efecto es menos intenso, pero, de todos modos, el bioetanol siempre actúa

como un solvente entre la gasolina y el agua, reduciendo los riesgos de separación de la fase acuosa de la gasolina.(17)

Tabla 1. Modificaciones requeridas para vehículos.

Modificación en vehículos de gasolina pura												
% de bioetanol en la gasolina	Carburador	Inyección de combustible	Banda de combustible	Filtro de combustible	Sistema de inyección	Tanque de combustible	Convertor catalítico	Motor básico	Aceite de motor	Colector de admisión	Sistemas de escape	Sistema de arranque en frío
≤5%	Para cualquier Vehículo											
≤10%		Para vehículos producidos a partir de 1990										
≤25%	Vehículo a gasolina Brasileño											
≤85%	Vehículo flexible utilizado en los EE.UU. y en Canadá											
≥85%	Vehículo flexible utilizado en Brasil											
No son necesarias modificaciones						Posiblemente son necesarias modificaciones						

Fuente: Banco de Desarrollo de Brasil y Centro de Gestión y Estudios Estratégicos.

En la Tabla 1 se observan las modificaciones que se le realizan a los vehículos para la implementación de estas nuevas mezclas, en los lugares donde ha tenido mayor evolución como son Brasil, Canadá y Estados Unidos.

El agua es el principal problema de los combustible alternativos en base etanol esto debido a un proceso de envejecimiento y de separación de fases.

3.2.3 Efecto corrosivo del agua en las mezclas bioetanol-gasolina.

El alcohol etílico puro y la gasolina corriente son miscibles en todas proporciones. Una mezcla de etanol y gasolina resiste una cierta cantidad de agua sin separarse en dos fases, dependiendo de la temperatura. De acuerdo a investigaciones previas, se ha establecido lo siguiente: Las mezclas gasolina-bioetanol puro tienen un comportamiento corrosivo similar al de la gasolina sola. Las mezclas gasolina-etanol para licores del 95%, pasan los requisitos de

norma para una gasolina aunque las velocidades de corrosión son ligeramente más altas. Las mezclas anteriormente citadas no son electroquímicamente activas al igual que la gasolina pura.

Las mezclas gasolina-bioetanol impuro del 95% son electroquímicamente activas y ocasionan un rápido deterioro de los materiales, especialmente si las impurezas son compuestos orgánicos oxigenados. Algunos materiales no metálicos se deterioran más rápidamente en las mezclas que en gasolina sola.

Desde el punto de vista de corrosión, las mezclas alcoholes-gasolina tiene igual comportamiento que la gasolina pura, siempre y cuando la calidad del alcohol sea buena (reactivo o para licores). Se recomienda no permitir la oxidación de la mezcla; esta oxidación puede ocurrir si se prepara la mezcla con muchos días de anticipación a su aplicación y no se toman las precauciones para evitar la acción del aire.(21)

3.3 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIURETANO.

3.3.1. Método gravimétrico

La técnica de pérdida de peso es la más simple y la más conocida de todos los métodos de monitoreo. Esta técnica se basa en la exposición por un tiempo determinado de una muestra del mismo material de la estructura supervisada, en el mismo ambiente al que la estructura está expuesta. Además, utilizando el diseño geométrico apropiado, una amplia variedad de fenómenos pueden ser estudiados: deterioro de un polímero, diferencias en la exposición al aire, zonas afectadas por el calor.

3.3.2. Hinchamiento

El hinchamiento es una de las características que diferencia a los polímeros o macromoléculas, de las moléculas individuales o simples, cuando son puestas en contacto con algún solvente. Si los polímeros son lineales puede presentarse un hinchamiento ilimitado dando lugar a su disolución, sin

embargo, cuando los polímeros son reticulados como el caso del (poliuretano) solo presentan un hinchamiento limitado. El fenómeno del hinchamiento se presenta como un aumento de volumen que el polímero experimenta al ponerse en contacto con la solución. El grado de hinchamiento depende de la temperatura y de la calidad del solvente.(22)

Las técnicas usadas para los experimentos de hinchamiento dependen del tipo de medición que se haga, esto es volumétrico o gravimétrico. En general se recomienda la técnica volumétrica ya que por la gravimétrica pueden existir errores por el material soluble extraído por el solvente y la pérdida de solvente por evaporación durante las mediciones.(23)

3.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

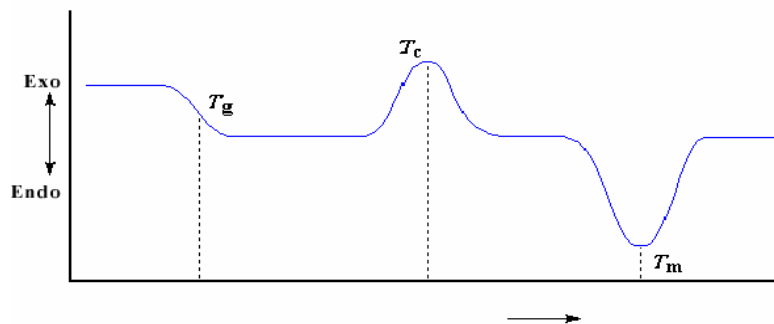
En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias.(24)

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc.(24).

3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es un método analítico térmico diferencial en el cual el tiempo vs. temperatura del ensayo es directamente proporcional al flujo de calor diferencial entre una muestra y un material de referencia. Con los termogramas se determina las temperaturas de transición vítrea (T_g), de fusión (T_m) y de cristalización (T_c), tal como se esquematiza en la Figura 5, así como las entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización (ΔH_c) del polímero en sus diferentes etapas de procesado.

Figura 5. Esquema General Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)



Fuente: http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0315106-144530//06Mnt06de11.pdf

La temperatura de transición vítrea se caracteriza por la aparición en el termograma de un abrupto incremento de la capacidad calorífica C_p en la región de transición. Este trabajo será definido por el punto de inflexión en el segundo ciclo de calentamiento.

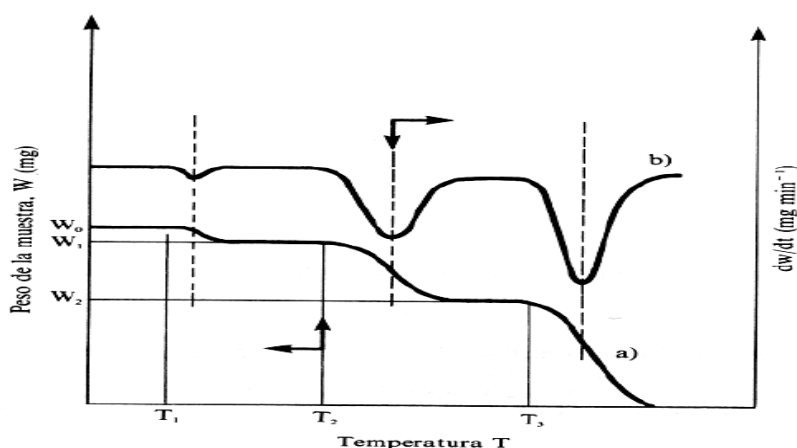
La temperatura de cristalización es una transición de fase exotérmica y se observa en el termo-grama como un pico positivo. Para la determinación de T_c , se toma el punto máximo de la curva. La temperatura de fusión es una transición de fase endotérmica y se representa en el termograma como un pico negativo. Para la determinación de este valor se toma el punto mínimo de la curva. Por último, las entalpías de fusión y de cristalización están relacionadas con las áreas de los picos de fusión y cristalización respectivamente.

Con los valores de la entalpía de fusión ΔH_m y de la entalpía de cristalización ΔH_c se pudo estimar un porcentaje de cristalinidad (%Xc) asociado al polímero estudiado como el cociente entre $(\Delta H_m/\Delta H_c)$ y el valor teórico de la entalpía no se puede calcular ya que no se evidencia valores para el material.

3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200°C en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.(26)

Figura 6. Termograma Típico



Fuente: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Analisis_termico.pdf

En la Figura 6 se presenta un termograma típico de la masa o porcentaje de cambio en función de T ó t. a) Curva Primaria (TGA); b) Curva Derivada (DTGA); en TGA la muestra pesada es monitoreada microanalíticamente con el tiempo y temperatura en aire o nitrógeno.

3.3.6. Microscopía óptica

Es el estudio directo de las superficies, el uso del microscopio no debería ignorarse a pesar de su baja profundidad de campo cuando se realizan

observaciones en rangos considerables se puede localizar el origen, máxima longitud y perfil de los defectos y la aspereza relativa de las diferentes zonas de la superficie.(27)

3.3.7 Espectroscopía Raman

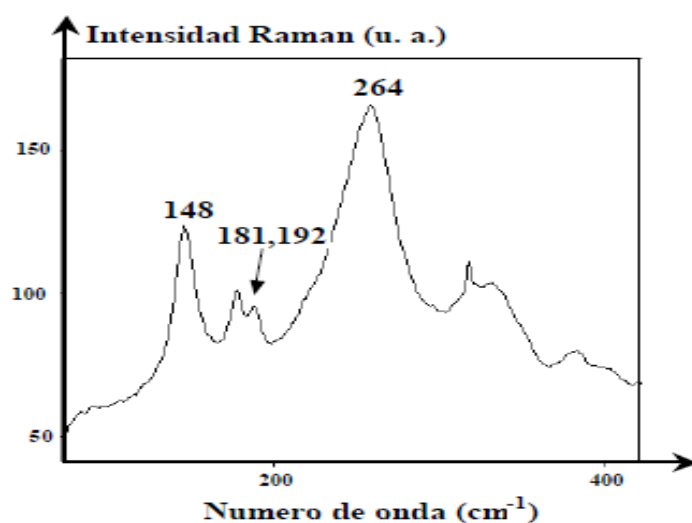
Se basa en la detección de la radiación electromagnética difractada inelásticamente, originada por la interacción de las moléculas de un material con una radiación monocromática. Este fenómeno fue reportado por primera vez en 1928 por C.V. Raman en la India, sin embargo, solo en los últimos años ha encontrado una gran aplicabilidad. Cuando un haz de radiación electromagnética interactúa con un material, la radiación puede ser transmitida, absorbida o difractada. Un cuerpo transparente transmitirá toda la radiación sin cambiar la frecuencia del haz.

La absorción de radiación electromagnética depende principalmente de la naturaleza vibracional de las moléculas del cuerpo receptor y de la frecuencia de la radiación incidente. A temperatura ambiente, las moléculas vibran permanentemente y, si su frecuencia corresponde a la frecuencia de la radiación, la absorción tiene lugar, lo cual cambia los modos vibracionales de las moléculas e incrementa su energía. Este es el principio básico para espectroscopia infrarroja.

Un material es capaz de difractar radiación en tres diferentes procesos: El campo eléctrico oscilante de la radiación incidente induce un dipolo en las moléculas del material. Dicho dipolo oscila a la frecuencia de la radiación y cuya amplitud es controlada por la frecuencia de la vibración de las moléculas, lo que conduce a la emisión de radiación. La mayor parte de la radiación incidente es difractada elásticamente (radiación Raleigh) de tal forma que su frecuencia no cambia. Una pequeña fracción de la radiación incidente es difractada inelásticamente; ésta corresponde al efecto Raman que se produce

por el intercambio de energía entre una molécula y los fotones de la radiación incidente. La frecuencia de esta pequeña fracción se encuentra desplazada respecto a la de la radiación incidente en una cantidad equivalente a la frecuencia de vibración de las moléculas. La dispersión Raman de frecuencia menor al la de el incidente es conocida como la radiación Stokes, y corresponde a la transición de las moléculas a niveles altos de energía.

Figura 7. Curva Espectrométrica Raman.



Fuente: http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0608104-122518//05Aja5de8.pdf.

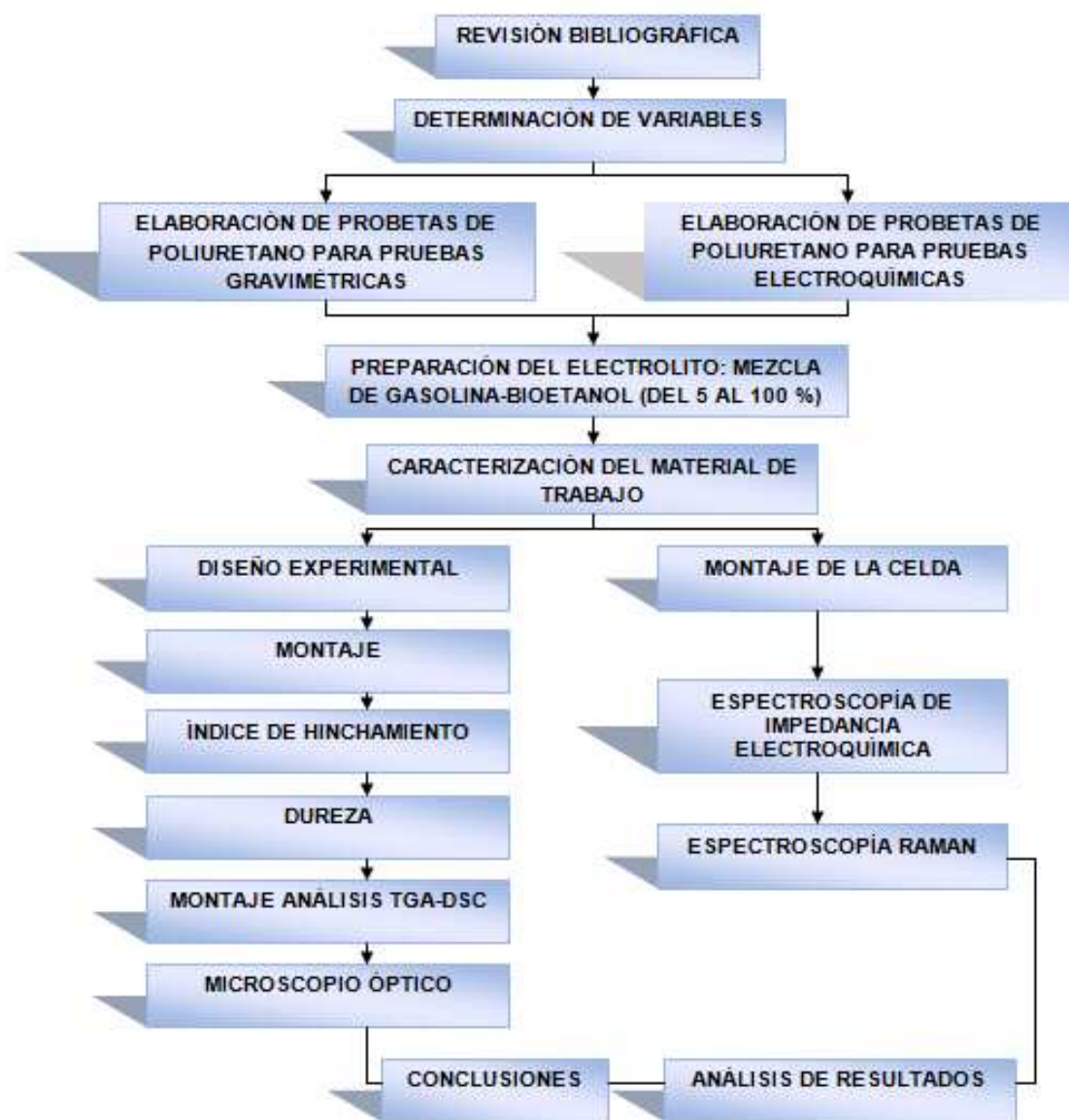
La dispersión Raman de frecuencia mayor a la de el incidente es conocida como la radiación anti-Stokes, y corresponde a la transición de las moléculas a niveles bajos de energía. La cantidad de energía ganada o perdida por los fotones (o desplazamiento en la frecuencia respecto a la radiación incidente) depende del estado rotacional y vibracional específico de cada molécula, el cual, a su vez, depende de la composición y tipos de enlaces presentes en ella.

Se debe determinar una banda en la cual el espectro va a ser visible, así que dependiendo de la intensidad y el intervalo del número de onda se puede evaluar las diferentes especies existentes en la muestra. En la figura 7 se evidencia el comportamiento de una curva típica Espectrométrica Raman.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología que se siguió en el desarrollo de la investigación, la cual contó con las fases enumeradas a continuación:

Figura 8. Diagrama de flujo de la técnica experimental



FUENTE: Los autores.

Este proyecto se realizó tomando como material de trabajo cupones de Poliuretano y como electrolito mezclas de gasolina-bioetanol al 5, 10, 15, 20 y 100%. Se debe destacar, antes de comenzar la experimentación las medidas

de seguridad para el manejo de reactivos altamente peligrosos. Protocolo de seguridad del etanol. (Ver Anexo B).

4.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Durante el desarrollo experimental de esta investigación se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- Obtención de material.
- Preparación de las mezclas bioetanol-gasolina.
- Investigación sobre las variables influyentes en el proceso de absorción y degradación Hidrolítica.
- Pruebas de gravimétricas y electroquímicas
- Determinación de la velocidad de degradación y comportamiento térmico.

4.1.1 Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica de textos, artículos y tesis relacionadas con los temas: materiales poliméricos, degradación, caracterización química, etc. Se realizó en forma continua durante todo el desarrollo del proyecto.

4.1.2 Ganancia de peso

Para determinar la ganancia de peso del material en estudio, se siguió como se describe en la siguiente ecuación, calculando el aumento de masa por unidad de área de cada una de las probetas, calculando así el deterioro de esta con relación a la ganancia de peso que presentó.

$$\text{Ganancia de peso} = \frac{W_f - W_i}{A_i} \quad 1)$$

Siendo W_i y W_f Peso inicial y final de la probeta respectivamente; el área inicial de la probeta se calculó como:

$$A_i = 2\pi * \frac{D_i}{2} * E_i + 2\pi * \left(\frac{D_i}{2}\right)^2 \quad 2)$$

Siendo D_i y E_i , diámetros promedio y espesores promedio de las respectivas muestras del poliuretano.

4.1.3 Método gravimétrico

Las probetas obtenidas fueron pesadas y sometidas al proceso de degradación en el cual se usó como medio de hidrólisis, mezclas de bioetanol-gasolina. A continuación las probetas fueron introducidas en recipientes de 300 ml de capacidad, los cuales fueron previamente rotulados de acuerdo al día en que las probetas debían ser retiradas, secadas, pesadas y evaluadas; procedimiento según la ASTM G-31-90. En total fueron cinco recipientes utilizados (correspondientes a 7, 14, 21 y 28 días de degradación).

Todos los recipientes con sus correspondientes probetas, fueron colocados durante el tiempo determinado para cada uno en la mezcla gasolina-bioetanol. Posteriormente las probetas fueron retiradas regularmente de la mezcla gasolina-bioetanol y pesadas inmediatamente, en seguida eran colocadas en un secador, una vez secas, fueron nuevamente pesadas y evaluadas.

4.1.4 Caracterización química

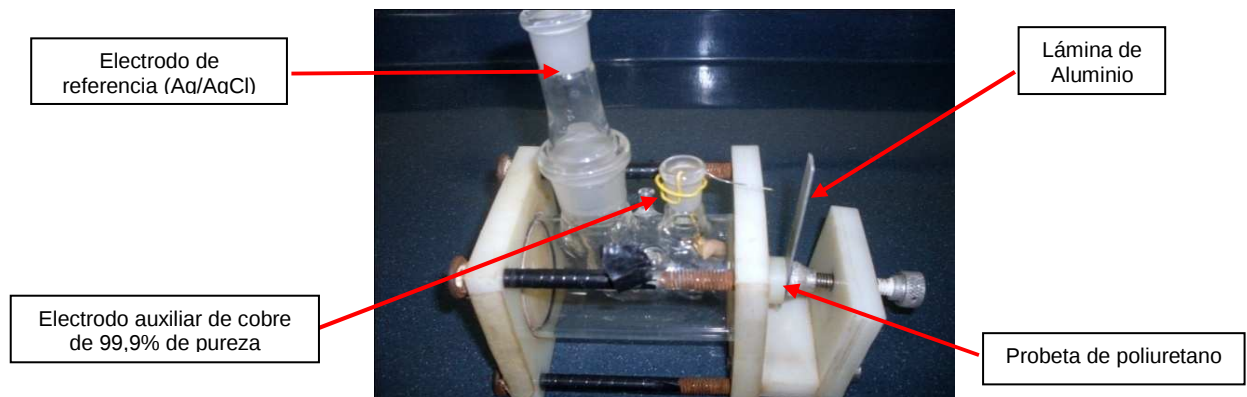
Para la evaluación de la resistencia a la degradación en el combustible se seleccionaron únicamente las autopartes poliméricas que están en contacto directo con el combustible. Para la identificación del material en autopartes se realizó la caracterización de los materiales mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-gravimétricos (TGA), y Raman.

4.1.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

Los ensayos electroquímicos para las probetas se realizaron en una celda plana, utilizando como electrodo de referencia (Ag/AgCl), un electrodo de

trabajo (probeta de Poliuretano), un contra-electrodo (lámina de aluminio) y un electrodo auxiliar (lámina de cobre de 99.9% de pureza).

Fotografía 1. Montaje Para Pruebas Electroquímicas en Probetas



Fuente: Los autores.

El Poliuretano fue el material en estudio con un área de exposición al electrolito de 1 cm^2 . La celda plana se conectó al Bi-Potenciostato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109. (Ver anexo E).

Fotografía 2. La Celda Plana conectada al Bi-Potenciostato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0



Fuente: Los autores.

4.1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En este trabajo se realizó un estudio de calorimétrico (DSC) del material polimérico antes y después de la inmersión en los combustibles de prueba.

El DSC mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura. Los materiales poliméricos se caracterizaron en cuanto a transiciones físicas, mediante calorimetría diferencial de barrido, usando un analizador térmico DSC Q200 V24.2 Build 107. InstrSerial 0200-1763 de la UDEA, en muestras de 2 a 10 mg en una cápsula de aluminio semiherméticas, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en un rango de temperatura de (90°C a 400°C) ó (25°C a 700°C) en una atmósfera de nitrógeno.

El ensayo se realizó con una muestra estándar de indio en la región de fusión de este material. Se usó como temperatura de fusión la obtenida mediante extrapolación de la temperatura experimental (T_e) en el punto final de la transición, este valor se comparó con la temperatura de transición teórica (T_t) del material, obteniendo como resultado $T_t = 156.60^\circ\text{C}$ y la $T_e = 157.25^\circ\text{C}$. La diferencia de estas temperaturas proporciona un ajuste o calibración al equipo. Las muestras fueron fragmentadas en porciones pequeñas y se usaron solo las partes más limpias de la muestra. Los termogramas de los análisis DSC suministran parámetros como la temperatura de fusión y temperatura de cristalización de los polímeros expuestos en los combustibles de ensayo.

4.1.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

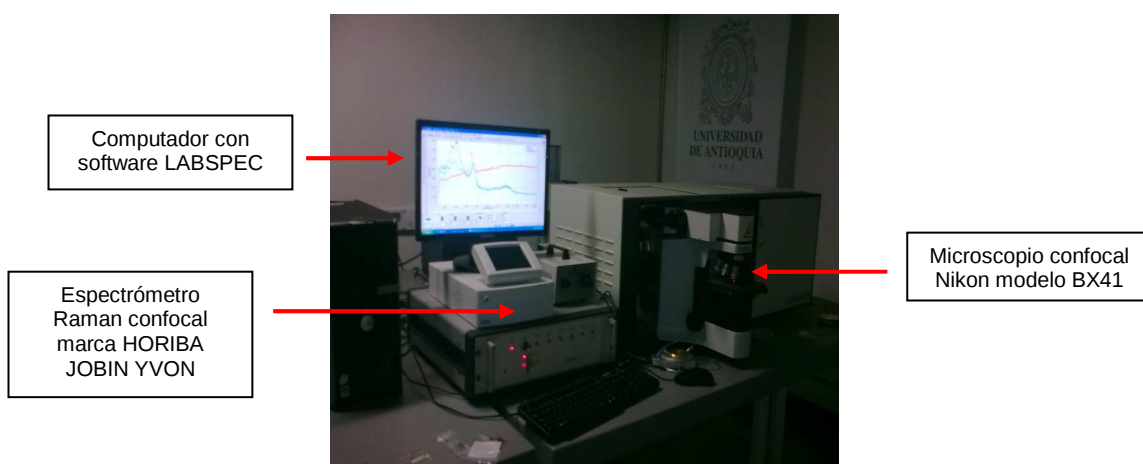
En este trabajo se realizó un estudio comparativo (TGA) del material polimérico antes y después de la inmersión en los combustibles de prueba. Los estudios de descomposición térmica se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 1000 °C con un TGA Q500 V20.8 Build 34, InstrSerial 0500-1190 a 20 °C/min

hasta 800 °C, en nitrógeno, con un flujo de 60 ml/min. Cuando la muestra es calentada la masa se mide en función de la temperatura en una atmósfera controlada. El % de masa restante se calcula dividiendo la masa en la temperatura de interés entre la masa inicial antes de calentar. Las muestras fueron fragmentadas en porciones pequeñas y se usaron las partes más limpias de la muestra. La calibración del equipo se realiza tanto para la temperatura como para el peso.

Con respecto a la temperatura, se obtiene un cambio de masa debido a la transición magnética estándar del Ni. La extrapolación de la temperatura experimental (T_e) en el punto final de la transición es determinada y comparada con la temperatura de transición teórica (T_f) del material. Obteniendo como resultado $T_f=358.28$ °C y $T_e=360.70$ °C. Respecto a la calibración por peso se usaron dos estándares certificados de 100mg y 1000mg. Con base a los resultados obtenidos en los termogramas, puede leerse la temperatura máxima de degradación de las diferentes muestras evaluadas.

4.1.4.4 Espectrometría Raman (ER)

Fotografía 3. Equipo de espectroscopia Raman de la UDEA



Fuente: Los autores.

Se utilizó el espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labran HR de alta resolución (fotografía 3). Con distancia focal de 800 mm,

microscopio confocal Nikon modelo BX41, detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles, cámara de video a color y software Labspec bajo Windows para operación del equipo, adquisición y tratamientos de datos. Las muestras fueron excitadas con radiación de 784.53 nm, a partir de un laser de diodo con una potencia de 80 mW. Se utilizó un lente de 100X para enfocar el laser sobre las muestras, con tamaño de hole de 800 μm ., apertura de 200 μm , rejilla de difracción de 600 líneas/mm. Los espectros fueron realizados en un rango de 80 a 4000 cm^{-1} .

4.1.4.5 Microscopía Óptica

Se llevó a cabo un análisis de las imágenes obtenidas en el microscopio óptico Olympus B 51X del GIC, ver Anexo E, con el fin de determinar la fractura y las características superficiales del Poliuretano.

4.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Las variables que se trabajaron fueron la concentración y el tiempo de exposición de las probetas. Las concentraciones que se trabajaron son del (5-20%) Bioetanol en la gasolina. En la Tabla 2, se presenta un resumen de las variables que más influyeron en los ensayos propuestos, con sus respectivos niveles.

Tabla 2. Variables utilizadas

VARIABLE	NIVEL
Temperatura	Constante
Concentración de bioetanol	Variable
Tiempo de inmersión	Variable
Material	Constante

Fuente: Los autores.

Para evaluar la influencia de cada variable independiente, la interacción entre ellas y la variable dependiente (Velocidad de deterioro), se elaboró un diseño experimental para los ensayos de deterioro, lo cual permitió con un número

mínimo de ensayos obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado, y así poder realizar la experimentación requerida.

La Tabla 3, muestra la forma en la cual se distribuyeron las probetas para cada uno de los ensayos.

Tabla 3. Distribución de probetas

PRUEBA	E0	E5	E10	E15	E20	E100
Prueba de Inmersión		4	4	4	4	4
EIE (Probetas)		4	4	4	4	4
TGA	1					1
DSC	1					1
RAMAN	1					1

Fuente: Los autores.

4.2.1 Caracterización del electrolito.

En la Tabla 4, se muestran las propiedades de la gasolina y el bioetanol

Tabla 4. Propiedades de la gasolina y bioetanol

PARÁMETRO	UNIDAD	GASOLINA	BIOETANOL
PODER CALORÍFICO	KJ/kg	43.500	28.225
DENSIDAD	Kg/litro	0.75	0.792
OCTANAJE	-	90-100	102-130
CALOR DE VAPORIZACIÓN	KJ/kg	330-400	842-930
AIRE/COMBUSTIBLE	-	14.5	9.0
PRESIÓN DE VAPOR	Kpa	40-65	15-17
TEMPERATURA DE IGNICIÓN	°C	220	420
SOLUBILIDAD EN AGUA	% en vol.	0	100

Fuente: Banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión y estudios estratégicos.

Características y caracterización química del bioetanol (ASTM D4806-09).

Características de la gasolina de distribución colombiana. Sin mezclar (NTC 5585).

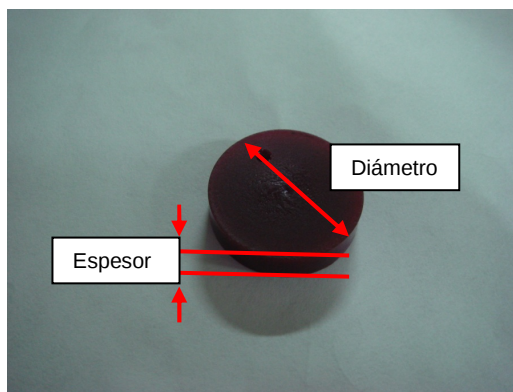
Características de la gasolina regular de distribución nacional (Ver Anexo C).

Características y caracterización química según proveedor del Bioetanol (Ver Anexo D).

4.2.2 Preparación de las probetas

Se realizó el corte de muestras a partir de las autopartes reales de los vehículos, hasta obtener las dimensiones adecuadas, de 1 pulgada de diámetro y 6 milímetros de espesor según Norma (ASTM D395) como se muestra en la Fotografía 4, y perforación de agujeros de 1/16 pulgadas, para proporcionar un medio de suspensión de las muestras. La superficie de las probetas no necesitó preparación metalográfica, debido a que el corte dejó una superficie lisa.

Fotografía 4. Preparación de probetas



Fuente: Los autores.

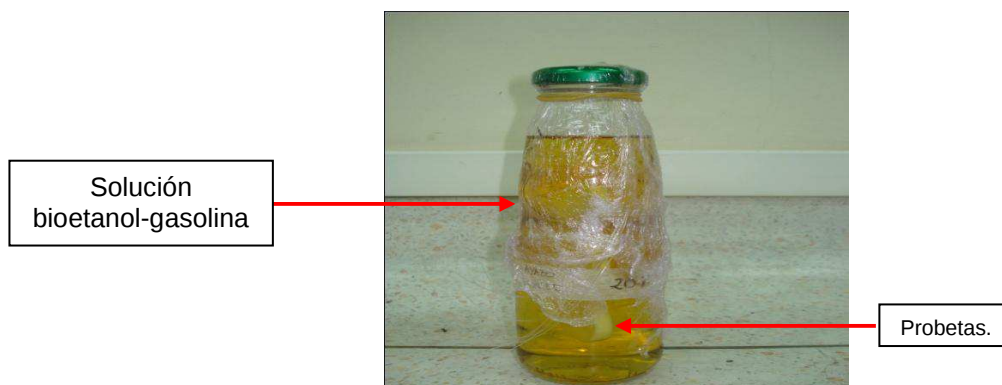
Posteriormente se desengrasaron en un baño ultrasónico en alcohol industrial durante 5 minutos. Seguidamente se midieron las dimensiones y áreas de cada espécimen antes de la inmersión en los combustibles de prueba, y así poder tener un punto de referencia para la comparación. La manipulación de todas las muestras se realizó con ayuda de guantes para evitar la contaminación. Se registró el peso y las durezas de cada espécimen antes y después de la exposición a los fluidos de prueba para proporcionar un punto de referencia para la comparación. Finalmente se tomaron fotografías de los especímenes

originales para proporcionar una referencia de la original en color y textura de superficie que permitan realizar las comparaciones finales.

4.2.3 Preparación de las soluciones

Las soluciones se prepararon según la norma ASTM D4806-09 que obedecen a las características de las mezclas de combustible que se comercializan; las 5 diferentes mezclas gasolina-bioetanol con porcentajes de 5, 10, 15, 20 y 100% bioetanol se vertieron en recipientes de 300 ml de volumen con sus respectivos rótulos y así realizar las pruebas gravimétricas, dureza, índice de hinchamiento y electroquímica (EIE) dicho montaje pueden ser observados en la Figura 5.

Fotografía 5. Ensayo de Inmersión



Fuente: Los autores.

4.2.4 Composición del polímero (Poliuretano)

La Tabla 5 muestra las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas que pueden ser similares a nuestro material en estudio.

Tabla 5. Propiedades del poliuretano

Poliuretano			DATOS TECNICOS		
POLIURETANO ELASTOMERO 95 A					PUR 95 A
PROPIEDADES MECANICAS A 23°C		UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES

PESO ESPECIFICO	gr/cm3	D-792	53479	1.15
RESIST. A A LA TRACC.(FLUENCIA / ROTURA)	Kg/cm²	D-638	53455	130 / --
RES. A LA COMPRESION (1 Y 2 % DEF)	Kg/cm²	D-695	53454	2.5 / 4.3
RESISTENCIA A LA FLEXION	Kg/cm²	D-790	53452	--
RES. AL CHOQUE SIN ENTALLA	Kg.cm/cm²	D-256	53453	NO ROMPE
ALARGAMIENTO A LA ROTURA	%	D-638	53455	90
MODULO DE ELASTICIDAD (TRACCION)	Kg/cm²	D-638	53457	120
DUREZA	Shore D	D-2240	53505	48 (95 A)
COEF. DE ROCE ESTATICO S/ACERO		D-1894		0.5 A 0.6
COEF. DE ROCE DINAMICO S/ACERO		D-1894		--
RES. AL DESGASTE POR ROCE				BUENA
PROPIEDADES TERMICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
CALOR ESPECIFICO	Kcal/Kg.°C	C-351		0.42
TEMP. DE FLEXION B/CARGA (18.5Kg/cm²)	°C	D-648	53461	--
TEMP. DE USO CONTINUO EN AIRE	°C			0 A 70
TEMP. DE FUSION	°C			120
COEF. DE DILATACION LINEAL DE 23 A 100°C	por °C	D-696	52752	0.00015
COEF. DE CONDUCCION TERMICA	Kcal/m.h.°C	C-177	52612	0.3
PROPIEDADES ELECTRICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
CONSTANTE DIELECTRICA A 60 HZ		D-150	53483	5.4
CONSTANTE DIELECTRICA A 1 KHZ		D-150	53483	5.3
CONSTANTE DIELECTRICA A 1 MHZ		D-150	53483	4.5
ABSORCION DE HUMEDAD AL AIRE	%	D-570	53472	--
RESISTENCIA SUPERFICIAL	Ohm	D-257	53482	> 10 A LA 12
RESISTENCIA VOLUMETRICA	Ohms-cm	D-257	53482	> 10 A LA 13
RIGIDEZ DIELECTRICA	Kv/mm	D-149		20
PROPIEDADES QUIMICAS			OBSERVACIONES	
RESISTENCIA A HIDROCARBUROS		BUENA		
RESISTENCIA A ACIDOS DEBILES A TEMP. AMBIENTE		BUENA		
RESISTENCIA A ALCALIS DEBILES A TEMP. AMBIENTE		BUENA		
RESISTENCIA A PROD. QUIMICOS DEFINIDOS		CONSULTAR		

EFFECTO DE LOS RAYOS SOLARES	ALGO LO AFECTA
APROBADO PARA CONTACTO CON ALIMENTOS	NO
COMPORTAMIENTO A LA COMBUSTION	ARDE MEDIANAMENTE FACIL
PROPAGACION DE LLAMA	MANTIENE LA LLAMA
COMPORTAMIENTO AL QUEMARLO	SE DESCOMPONE Y GOTEA
COLOR DE LA LLAMA	AMARILLA
OLOR AL QUEMARLO	ACRE

Fuente:<http://www.jq.com.ar/Imagenes/Productos/Poliuretano/Poliurprop/dtecnicos.html>

4.3. EQUIPOS Y MATERIALES

Los equipos y materiales necesarios para llevar a cabo la investigación se resumen cada uno en la tabla del Anexo E. Las pruebas se realizaron en las instalaciones del grupo de investigaciones en corrosión GIC, ubicado en la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas siguiendo la metodología propuesta. Además se hace un análisis correspondiente a cada resultado para obtener la velocidad de deterioro en cada ensayo, para luego comparar su comportamiento electroquímico. Así mismo se analiza la estructura del material una vez terminado cada periodo de exposición en el electrolito, con el fin de determinar la morfología de daño causado en cada muestra.

A partir de los datos obtenidos, se realizó el correspondiente análisis de resultados, para valorar el deterioro obtenido en cada técnica utilizada, y por último se llevo a cabo un análisis de las imágenes obtenidas en el microscopio óptico Olympus B-51X, ver anexo E. Con el fin de determinar la forma y las características de la superficie en contacto. En esta componente se presentan los resultados más significativos obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo con las actividades propuestas en la metodología

5.1 HINCHAMIENTO O GANANCIA DE PESO

Para determinar la ganancia de peso del material en estudio, se siguió como se describe en la ecuación 1, calculando el aumento de masa por unidad de área de cada una de las probetas, encontrando el deterioro debido a la ganancia de peso que presentó. El área de las probetas fue determinada mediante la ecuación 2.

En la tabla 6, se presentan los resultados de análisis gravimétricos e índice de hinchamiento que obtuvo el material durante el proceso de inmersión en los distintos porcentajes de mezcla.

Tabla 6. Análisis gravimétricos e índice de hinchamiento

Mezcla (% bioetanol)	Tiempo (días)	Probetas antes de inmersión					probetas después de inmersión					Ganancia de volumen	velocidad de degradación (g/mm ²)
		peso (gr)	Diámetro (mm)	espesor (mm)	Volumen (mm ³)	Área inicial (mm ²)	peso (gr)	Diámetro (mm)	espesor (mm)	Volumen (mm ³)	Área final (mm ²)		
E5	7	4,215	26,37	6,16	3364,277	1602,617	4,531	27,35	6,62	3889,229	1743,802	524,951	2,23E-03
	14	4,217	26,37	6,13	3347,893	1600,131	4,543	27,38	6,57	3868,327	1742,704	520,433	2,28E-03
	21	4,259	26,37	6,32	3451,661	1615,872	4,627	27,47	6,72	3982,699	1765,261	531,037	2,47E-03
	28	4,214	26,33	6,02	3277,850	1586,951	4,410	26,79	6,36	3585,035	1662,649	307,185	2,60E-03
E10	7	4,193	26,37	6,29	3435,277	1613,386	4,447	27,14	6,53	3777,668	1713,786	342,390	2,53E-03
	14	4,278	26,37	6,24	3407,969	1609,244	4,605	27,23	6,63	3860,999	1731,874	453,029	2,66E-03
	21	4,156	26,37	6,1	3331,509	1597,646	4,584	27,45	6,55	3876,296	1748,453	544,786	2,84E-03
	28	4,139	26,37	6,02	3287,817	1591,018	4,597	27,56	6,36	3794,08	1743,771	506,262	3,00E-03
E15	7	4,232	26,37	6,41	3500,815	1623,328	4,677	27,54	6,56	3907,713	1758,944	406,897	3,27E-03
	14	4,143	26,37	5,99	3271,432	1588,533	4,320	26,75	6,23	3501,277	1647,561	229,844	3,00E-03
	21	4,200	26,37	6,2	3386,123	1605,930	4,468	27,05	6,32	3631,972	1686,433	245,848	3,33E-03
	28	4,214	26,37	6,09	3326,047	1596,817	4,430	26,74	6,35	3566,05	1656,605	240,002	3,62E-03
E20	7	4,233	26,37	6,45	3522,661	1626,641	4,508	27,017	6,65	3812,298	1710,985	289,636	3,26E-03
	14	4,255	26,37	6,26	3418,892	1610,901	4,482	26,97	6,35	3627,659	1680,598	208,766	3,26E-03
	21	4,171	26,37	6,03	3293,278	1591,847	4,445	27,04	6,2	3560,377	1675,191	267,098	3,28E-03
	28	4,195	26,37	6,34	3462,584	1617,528	4,412	26,94	6,39	3642,394	1680,845	179,809	3,42E-03
E100	7	4,180	26,37	6,05	3304,201	1593,504	4,575	27,19	6,51	3779,987	1717,371	475,785	3,19E-03
	14	4,182	26,37	6,14	3353,354	1600,960	4,410	26,79	6,36	3585,035	1662,649	231,680	3,71E-03
	21	4,227	26,37	6,14	3353,354	1600,960	4,489	26,93	6,3	3588,427	1672,184	235,072	3,69E-03
	28	4,259	26,37	6,41	3500,815	1623,328	4,669	26,92	6,81	3876,039	1714,271	375,223	4,52E-03

Fuente: Los Autores

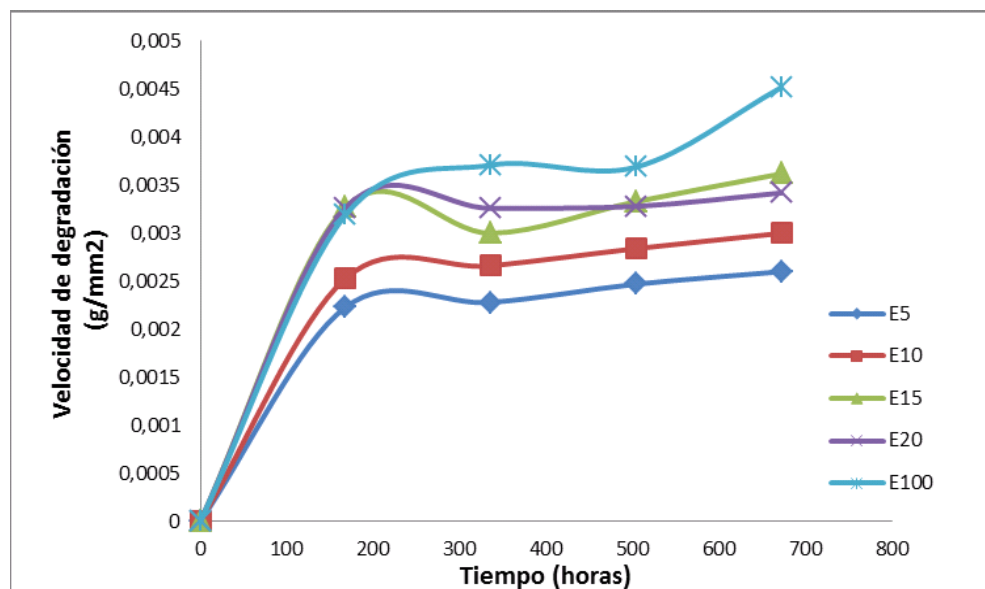
Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de exposición en las mezclas, existe un aumento de masa en las probetas; esto se refleja en las

muestras expuestas a tiempos de 21 y 28 días, cuya ganancia de masa es mayor en comparación con las muestras inmersas por 7 y 14 días.

La Figura 9, muestra que a un tiempo aproximado de 250 horas, para todas las mezclas, se presenta una leve disminución de la ganancia de peso, y nuevamente, a 340 horas se inicia la ganancia de peso y deterioro del material de manera progresiva a medida que aumenta el tiempo de estudio.

Además, se evidencia que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla, la degradación del poliuretano aumenta, generando un mayor hinchamiento en el material. Este comportamiento puede atribuirse a que a mayor contenido de bioetanol en la mezcla, existe mayor contenido de agua debido a la naturaleza higroscópica del bioetanol, al entrar en contacto el material con un medio acuoso, el agua penetra en la matriz polimérica y provoca hinchamiento, ruptura de puentes de hidrogeno intermoleculares e hidratación de las moléculas.

Figura 9. Ganancia de peso Vs tiempo



Fuente: Los autores

5.2 DUREZA

La dureza fue tomada en 3 puntos de la sección transversal de las probetas mediante un durómetro SHORE tipo D. Las medidas tomadas arrojaron una dureza promedio del material antes de la exposición de 46D y una dureza promedio después de la exposición, estos valores se muestran en la tabla 7.

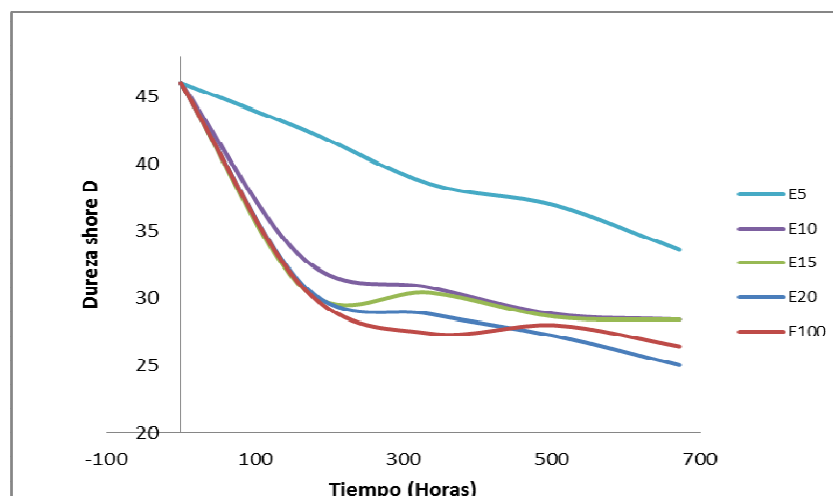
Tabla7: Durezas en mezclas de bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión.

DIAS	E5	E10	E15	E20	E100
0	46	46	46	46	46
7	42,5	32,8	30,6	30,8	30,6
14	38,5	30,8	30,4	28,8	27,4
21	36,9	28,8	28,6	27,2	28
28	33,6	28,4	28,4	25	26,4

Fuente: Los autores.

Una vez transcurrido el tiempo de exposición del material en las diferentes mezclas de solución (7, 14, 21, y 28 días); y al hacer un paralelo entre la dureza inicial del material, es posible deducir que existieron cambios importantes en la microestructura o en sus propiedades mecánicas, ya que la dureza en todas las mezclas disminuyó.

Figura 10. Dureza Vs Tiempo de inmersión en diferentes mezclas de bioetanol.



Fuente: Los autores.

En la grafica anterior, es posible observar que la concentración E5, es la que menos afecta al material, ya que los valores de dureza presentan poca variación, comportamiento que no se presenta para las demás concentraciones, debido a que se observó, al igual que en el ensayo gravimétrico, que la presencia de etanol conlleva a una variación directa con la dureza del material, ya que al aumentar el contenido de etanol en la mezcla, la dureza del material disminuye considerablemente para concentraciones mayores de E10, esto posiblemente a causa del debilitamiento de los enlaces presentes dentro del material por la penetración de grupos OH y $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ de la mezcla, sobre la superficie del material. Y con el tiempo de exposición el material tiende a absorberlos, por lo que se produce dicho efecto sobre la superficie.

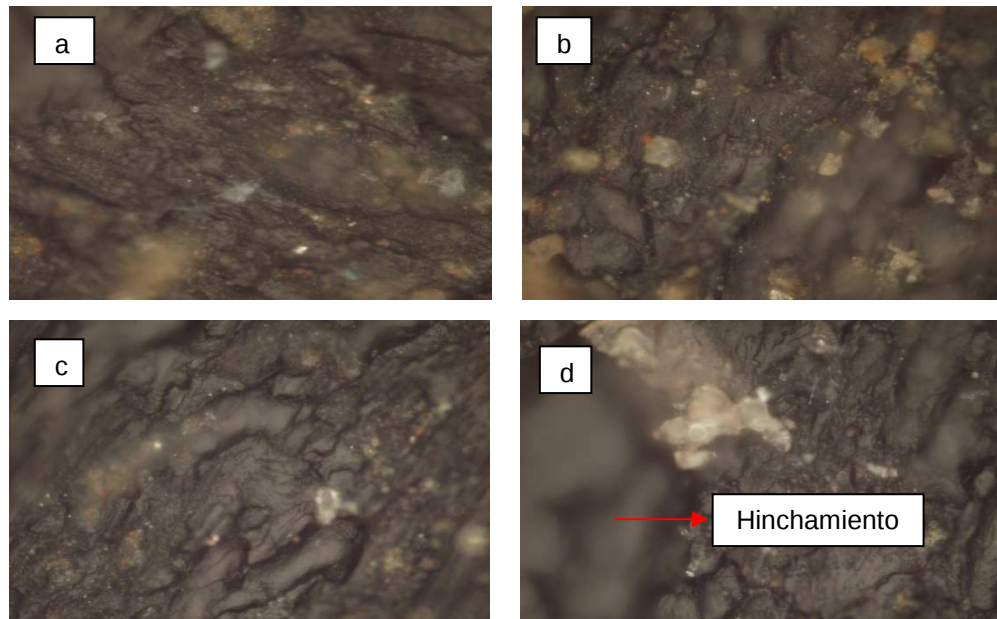
Cabe anotar que para todos los tiempos de exposición, E5, es la concentración que menos cambios de dureza presenta, comparada con las concentraciones de bioetanol más altas, que presentan cambios microestructurales mas acentuados y cuyas curvas presentan un comportamiento similar.

5.3 ANALISIS MICROESTRUCTURAL

Las siguientes figuras muestran el cambio presentado en la superficie del material ocasionado por la degradación, y se observa que existe mayor daño a medida que se aumenta el tiempo de inmersión y la concentración de bioetanol en las mezclas.

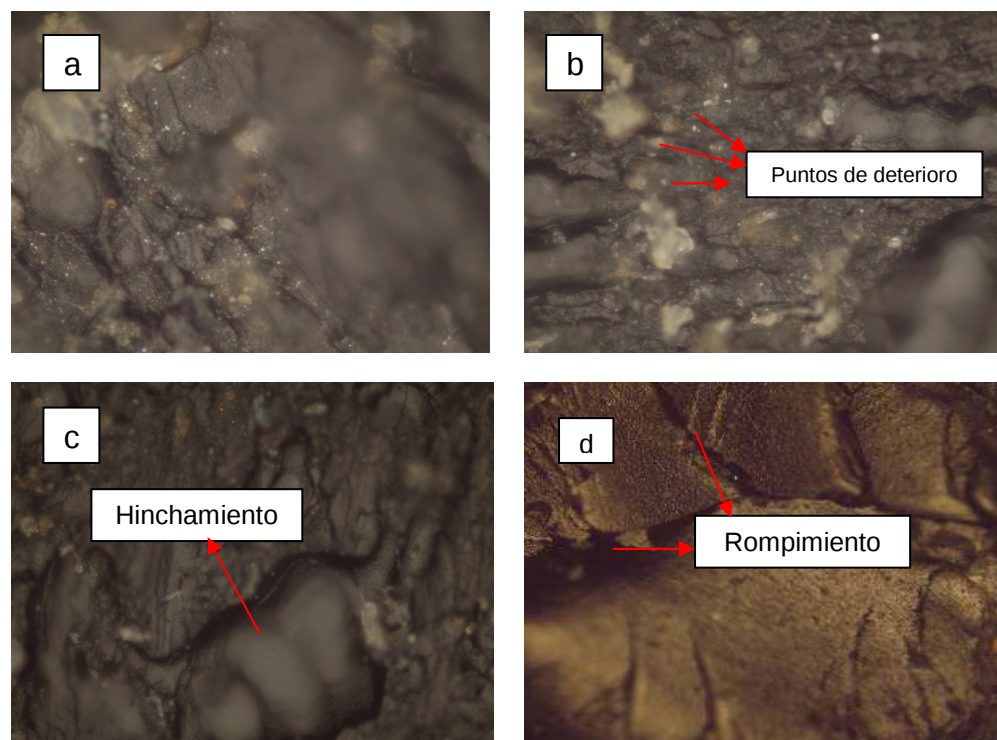
La fotografía 6, coincide con el comportamiento del material descrito en las pruebas gravimétricas, se evidenció el inicio de una serie de hinchamientos localizados que incrementó al aumentar el tiempo de inmersión de la probeta en la mezcla. Esto se evidencia en aquellas zonas donde la fotografía es difusa, debido a que el lente del microscopio no capta con detalle la diferencia de volumen sobre la superficie, cuando esta no es completamente lisa.

Fotografía 6. Microestructura del poliuretano a 40X en mezcla E20 a) 7 días b) 14 días c) 21 días d) 28 días.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC

Fotografía 7. Microestructura del poliuretano a 40X en mezcla E100 a) 7 días b) 14 días c) 21 días d) 28 días.



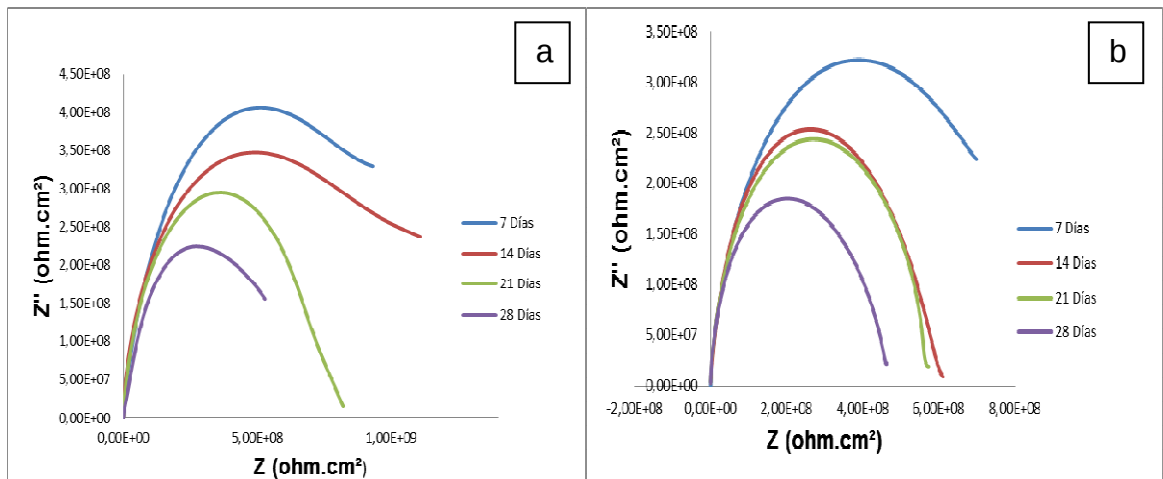
Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC

En la fotografía 7, se observa las zonas en donde el material empieza a tener rompimiento, debido al debilitamiento de los enlaces del material, llevando a su posterior deterioro, además se observa dentro del mismo material fases de un color claro, dando indicios de deterioro.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia de barrido de 0.01 Hz a 30.000 Hz a, una amplitud de 90 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos y el equipo utilizado para estas pruebas se muestra en la fotografía 2, BiPotenciostato/Galvanostato ACM GILL.

Figura 11. Diagrama experimental de Nyquist para el poliuretano a diferentes días de inmersión. a) E20 b) E100



Fuente: Los autores

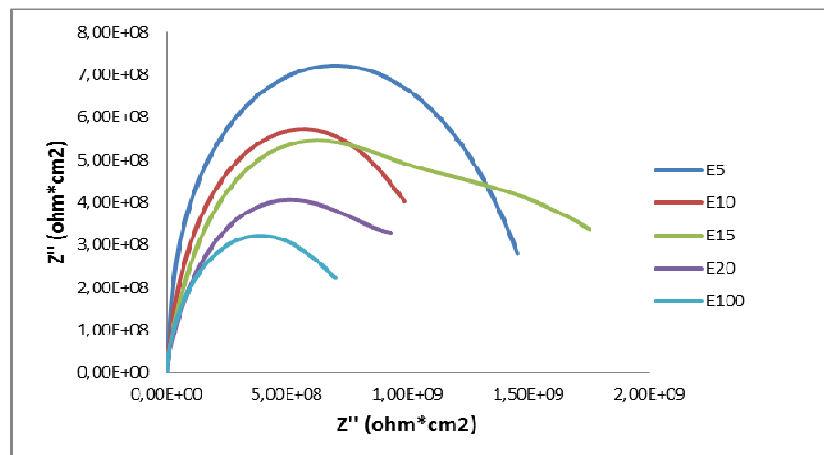
En la figura 11, se muestra el diagrama de Nyquist para las mezclas E15 y E20 a diferentes tiempos, donde se observa que a medida que transcurre el tiempo de exposición del material en el electrolito, el comportamiento del material es diferente. Se observa que para un tiempo de 7 días el espectro que se obtuvo muestra valores de impedancia mayores a los obtenidos en los otros tiempos de inmersión, y que el diámetro del semicírculo, disminuye gradualmente a

medida que transcurrieron los días de estudio, donde se presenta una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, y así un aumento en la velocidad de deterioro.

Al transcurrir los días, el hinchamiento o la ganancia de peso en las probetas aumenta, es decir el contenido de bioetanol dentro del material es mayor y a su vez el contenido de agua; el efecto del agua en el poliuretano, es que permite disminuir su resistencia eléctrica y por tanto aumentar la conductividad del sistema. Así, a medida que se tienen probetas más suaves y blandas se facilita el movimiento de los transportadores de carga a través del material.

Se puede observar en todos los diagramas de Nyquist que se presenta la misma tendencia al aumentar el tiempo de inmersión, es decir, a medida que aumenta el tiempo de inmersión los diámetros de los semicírculos disminuyen. (Ver anexo G).

Figura 12. Diagrama experimental de Nyquist para el poliuretano a 28 días de inmersión con diferentes concentraciones.



Fuente: Los autores.

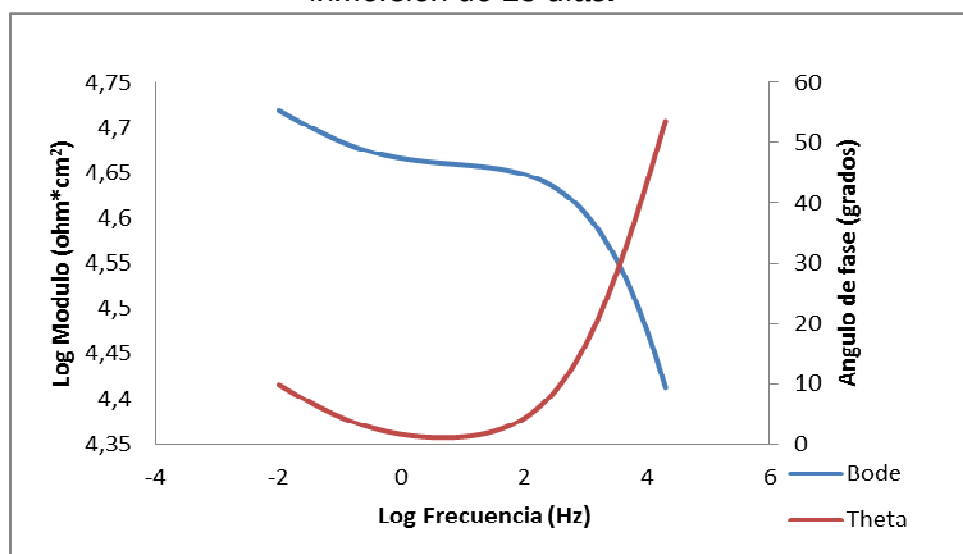
A su vez en la figura12, se observó que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla los valores de impedancia se hacen cada vez menores, dejando claro que a medida que se aumenta la concentración de bioetanol en

la mezcla, y se aumenta el tiempo de exposición, se incrementa la actividad superficial del material. (12)

El aumento en la actividad superficial del material, con el incremento de bioetanol, se debe a que la formación de los enlaces de hidrógeno con los grupos OH en el proceso de introducción del agua, lo que convierte a las cadenas poliméricas más flexibles y por tanto la conductividad aumenta.

En la figura 13, se observa un comportamiento de fase alta para el polímero (>50°) a un intervalo de frecuencia entre 0,01 y 1 Hertz, propio de un polímero de muy baja conductividad y capacitancia, sin embargo al aumentar la ventana de potencial de formación, se sigue disminuyendo el comportamiento capacitivo, obteniéndose un ángulo de fase cercano a cero. Se empieza a observar la definición de una constante de tiempo a altas frecuencias, debido a la disminución en el ángulo de fase de manera significativa. Por otro lado el comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, puede estar asociado al cambio en la estructura del polímero indicando, probablemente la formación de una estructura con propiedades conductoras, ya que los valores del ángulo de fase son mínimos

Figura 13. Diagrama de Bode en bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.



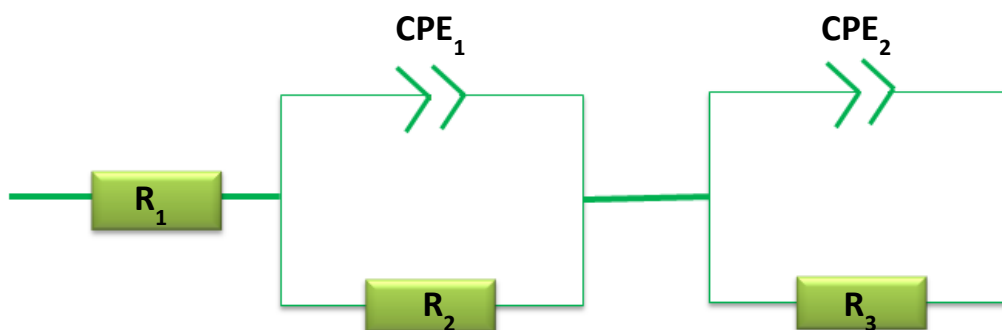
Fuente: Los autores.

5.4.1 Descripción del circuito equivalente propuesto

En este punto de la investigación se presenta un circuito equivalente válido para todos los diagramas de impedancia, que se muestra en la figura 14; y describe los procesos involucrados en la respuesta eléctrica del sistema.

El circuito equivalente mostrado en la figura 14, se ajusta para todas las concentraciones de bioetanol como se puede observar en el anexo H.

Figura 14. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol)



Fuente: Los autores.

El elemento R_1 , corresponde a la resistencia de la solución, se presentan un elemento de fase constante CPE_1 y R_2 que se atribuye a la resistencia que opone el polímero a la transferencia de carga. El segundo subsistema corresponde la resistencia R_3 y la capacitancia en la interfase de las zonas donde ocurre hinchamiento.

Los diferentes elementos fueron evaluados por un procedimiento de ajuste, y los datos obtenidos tomados como ejemplo se muestran en la tabla 8.

Los valores encontrados para las capacitancias simulados con un elemento de fase menor de 1 indican que el comportamiento corresponde a un capacitor con algunas imperfecciones como rugosidad y porosidad.

Tabla 8: Valores de resistencia y capacitancia mezcla gasolina-bioetanol y E100

	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1		R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2		R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		CPE_1-T ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	CPE_1-P		CPE_2-T ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	CPE_2-P	
E5	5,1823E08	6,9623E-10	0,88005	1,2598e09	4,2665e-11	0,86885	3,7164E09
E10	1,8919E06	9,5073E-06	0,92162	3,044E10	2,2574E-11	0,60947	1,2977E09
E15	3,4476E05	4,5366E-10	0,93694	1,1563E09	6,1382E-11	0,7969	5,1911E08
E20	1,2041E04	1,0185E-09	0,92832	5,1911E08	1,6166E-10	0,78168	1,0506E07
E100	10069	3,7246E-08	0,97255	36322	3,7121E-10	0,69054	7,5472E09

Fuente: Los autores.

Además la disminución en los valores de la resistencia a la solución R_s , para las concentraciones de bioetanol, indican que el bioetanol contenido en la gasolina, aumenta su conductividad. Además, es posible observar que la resistencia R_2 tiene valores mayores comparados con la resistencia R_3 , indicando que hay una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, y la velocidad de deterioro en el polímero aumenta, y a su vez, los valores de CPE_1 son mayores que los valores de CPE_2 , que muestra que la cantidad de electrolito en contacto con la superficie del polímero es mayor. La tabla también muestra que los valores de $CPE-P$ varían entre 0,5 y 1 que confirma que el polímero posee una naturaleza porosa.

5.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

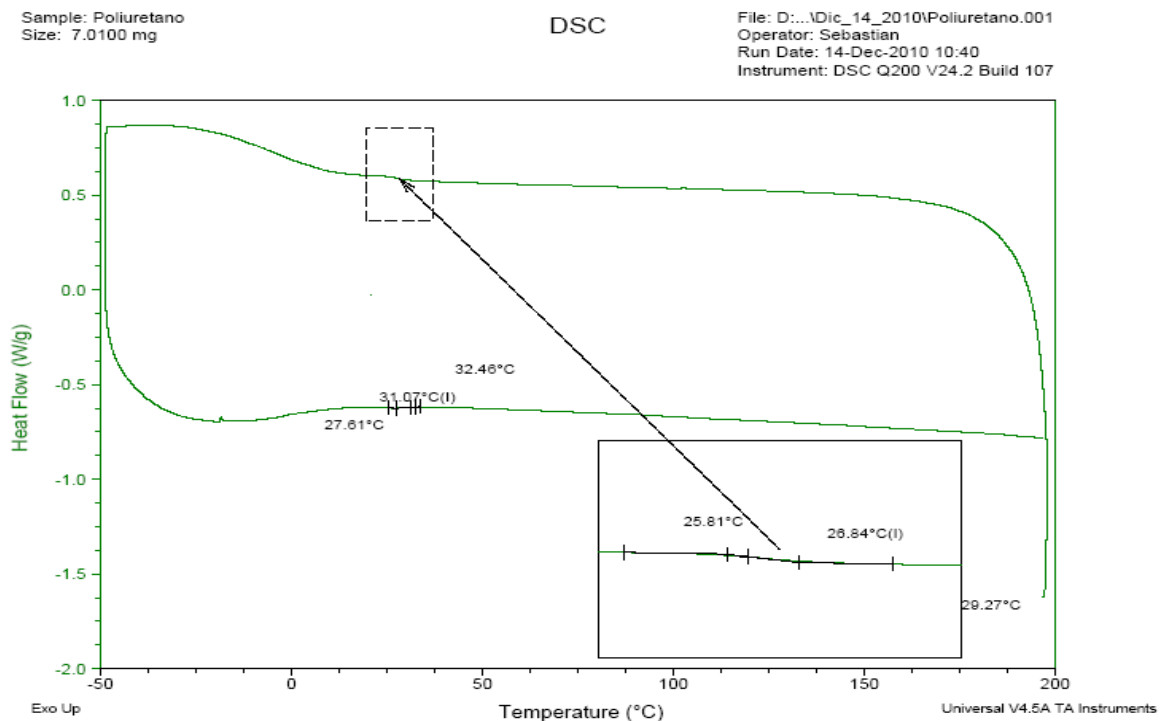
El DSC se empleó para determinar la temperatura de transición vítrea de los materiales inmersión en las mezclas de bioetanol-gasolina del 100% y la probeta antes de inmersión. Se realizó un análisis de las propiedades térmicas de las probetas estudiadas en función al tiempo de hidrólisis. Con lo cual se buscó caracterizar las probetas.

En la figura 15 muestra el comportamiento del material de estudio a la técnica calorimétrica de barrido a un tiempo de inmersión de cero días, a partir de este

se analiza la figura 16 donde se observan los resultados de calorimetría de barrido diferencial realizados al poliuretano después de la inmersión, presentando cambios poco significativos en las temperaturas, y en las entalpías de fusión y cristalización como consecuencia de la inmersión del poliuretano en las mezclas de las muestras del poliuretano antes de inmersión, como la probeta en la mezcla E100 durante un tiempo de inmersión de 28 días, debido a que el efecto de la mezcla no fue lo suficiente para notar diferencias en la cristalinidad como tampoco en la fusión del material, se presentaron pequeños cambios estructurales como se muestra en el termo-grama de la probeta en la mezcla E100.

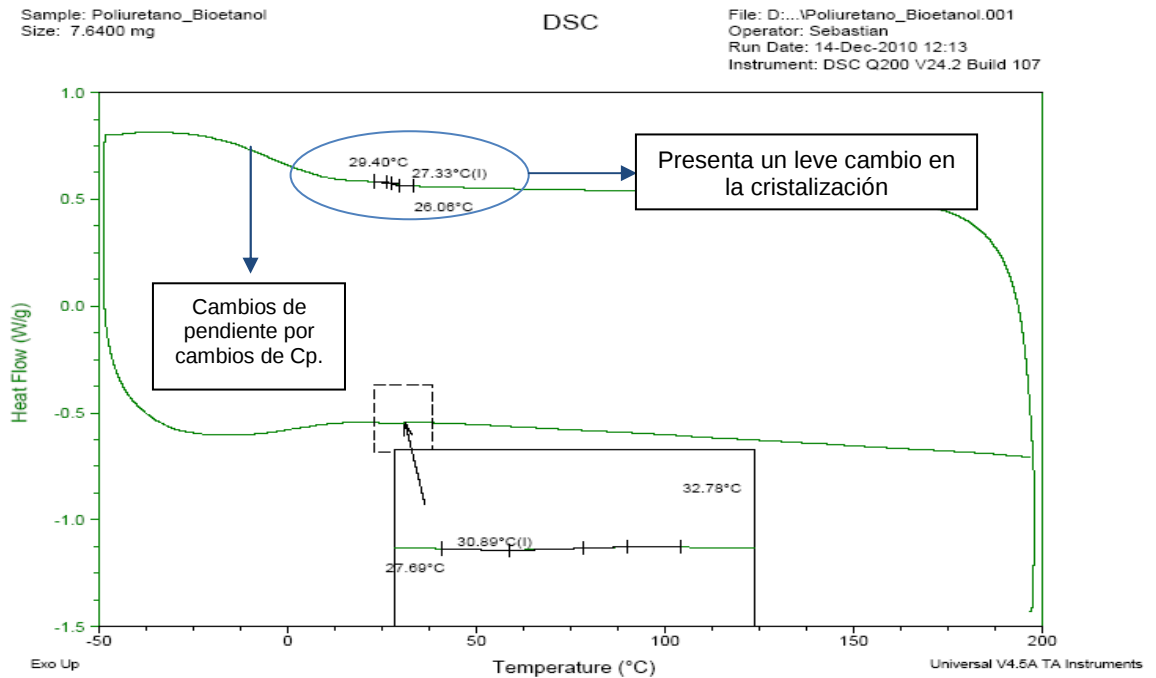
Esto puede estar asociado al tiempo de permanencia del material a la mezcla bioetanol-gasolina, corroborando con el ensayo de dureza que presentó un cambio notorio en los enlaces presentes en la estructura del material de estudio.

Figura 15. DSC para el poliuretano antes de Inmersión



Fuente: Universidad de Antioquia

Figura 16. DSC para el poliuretano expuesto a 100% bioetanol por 28 días



Fuente: Universidad de Antioquia

5.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

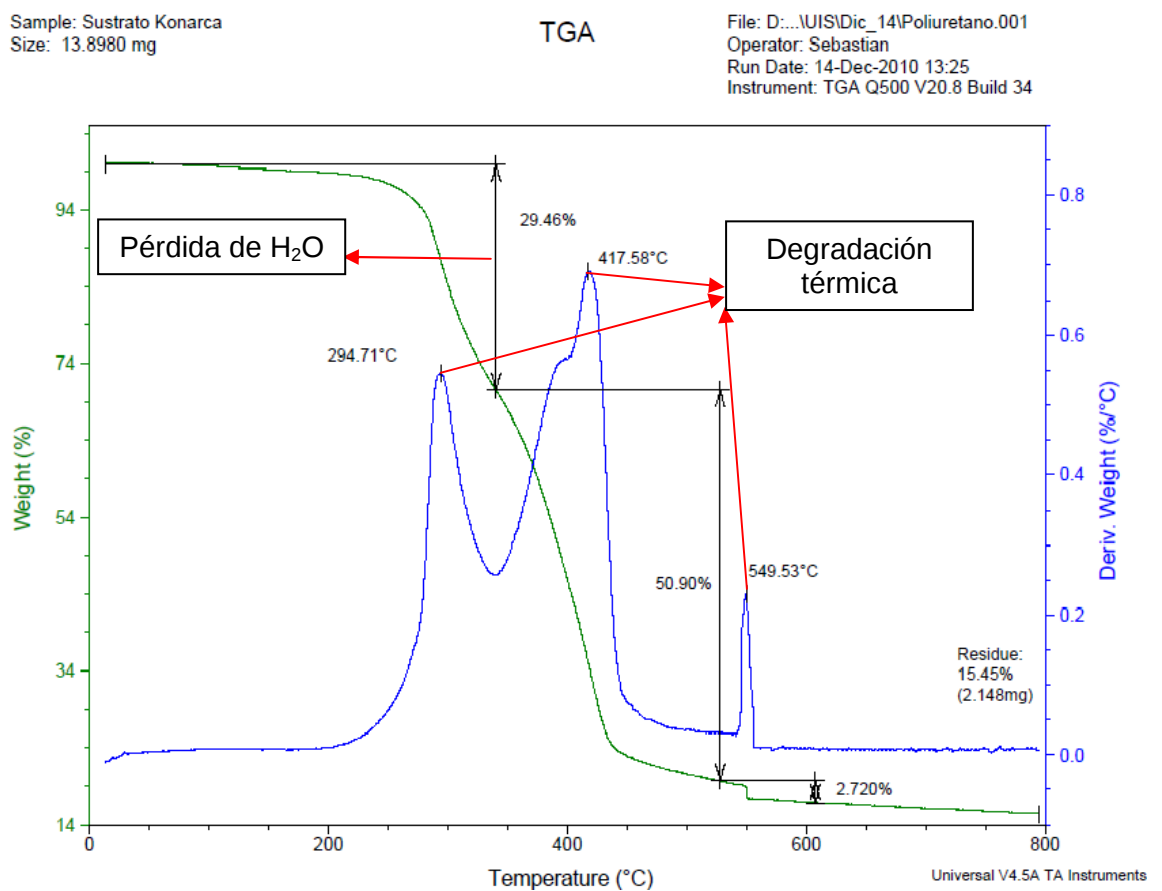
En las figuras 17 y 18 se observa el análisis termo gravimétrico realizado a probetas de poliuretano expuesto con bioetanol, se muestra diferencias en el mecanismo de degradación porque se presentan tres picos en la derivada de la señal, esta diferencia puede estar asociada a diferencias estructurales. Corroborando con los datos de pérdida de dureza que presentó el material, obtenidos en la tabla 7. Resaltando que la mezcla de 100% bioetanol es la más agresiva a la superficie del poliuretano.

La estabilidad térmica de las probetas fue verificada en forma simultánea mediante TGA y DSC, utilizando un equipo de Q500 V20.8 Build 34, InstrSerial 0500-1190 Las Figuras correspondientes al termograma para las muestras de poliuretano y expuesto a la mezcla E100, donde se presenta la pérdida de peso en función del aumento de la temperatura. En la Figura 17, se muestra el termograma para la muestra original. Se presentan tres etapas de degradación

térmica ubicadas en los cambios de curvatura (puntos de inflexión) correspondiendo a (294,710C, 417,58⁰C y 549,53⁰C). Inicialmente se observa una pérdida de 29,46% alrededor de los 340⁰C asociada a la pérdida de humedad que usualmente contienen estos materiales.

Seguidamente tiene lugar la descomposición del poliuretano a 528,57⁰C, con una pérdida de material de 50,9%; se aprecia una pérdida pequeña de 2,720% alrededor de los 628,57⁰C debido a la pérdida de residuos volátiles que se encuentran presentes en el material después de la descomposición del material y un residuo 15,45% asignado a la presencia de rellenos, se indica un alto porcentaje residual.

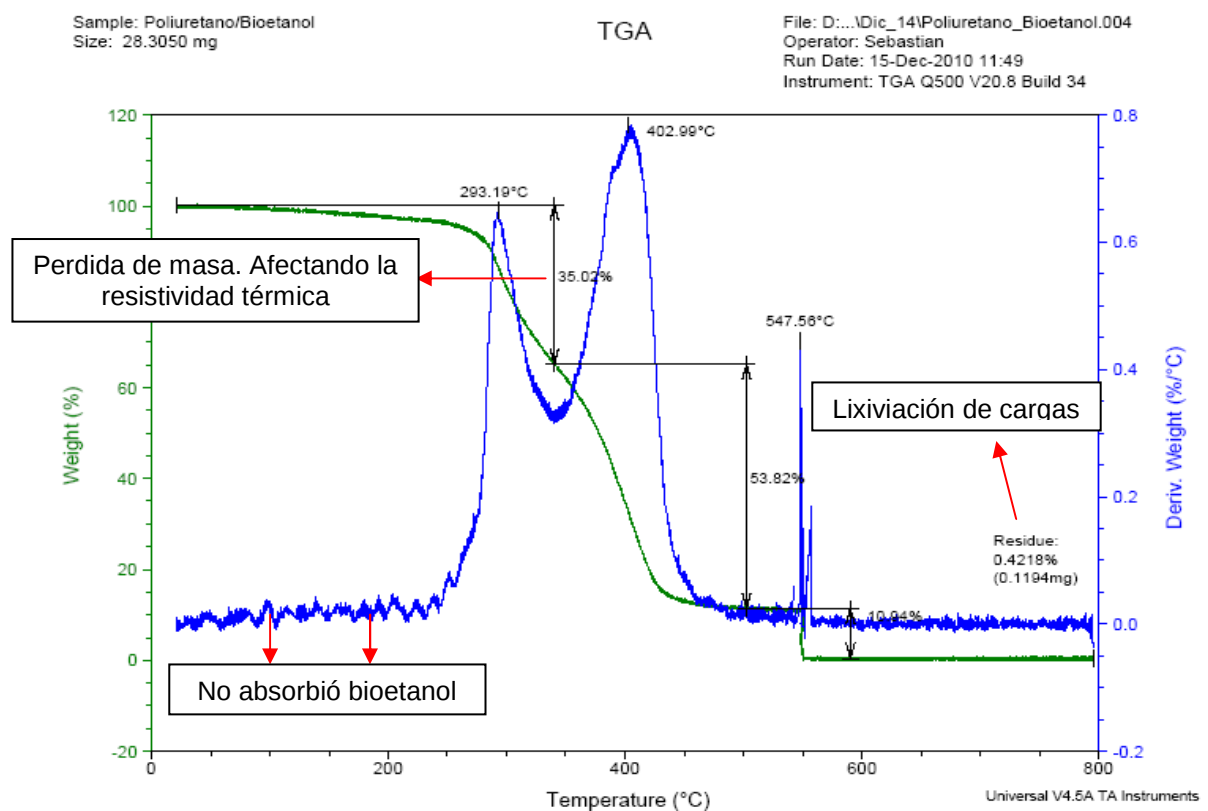
Figura 17. TGA para el poliuretano antes de inmersión



Fuente: Universidad de Antioquia

En la Figura 18, se muestra el termograma TGA para la probeta evaluada en E100. Se encontró una pérdida de peso inicial 35,02% alrededor de los 338,57°C, aumentando la pérdida de peso con respecto a la muestra original dada en un 29,46% con un aumento del 5,56%, indicando la absorción de bioetanol presentada en los ensayos de ganancia de masa. Luego se encuentra que la descomposición del polímero ocurre a una temperatura media de degradación menor que en la muestra original, pasando de 294,71°C a un 293,19°C con una diferencia de temperatura de 1,52°C. Este hecho indica la disminución de la estabilidad térmica del poliuretano. Finalmente se observa una pérdida de material del 53,82%, aumentando un 2,92% y un peso remanente de 0,4218%. No se presentaron cambios significativos en las temperaturas medias de degradación ni en las pérdidas de masa.

Figura 18. TGA para el poliuretano expuesto a 100% bioetanol por 28 días

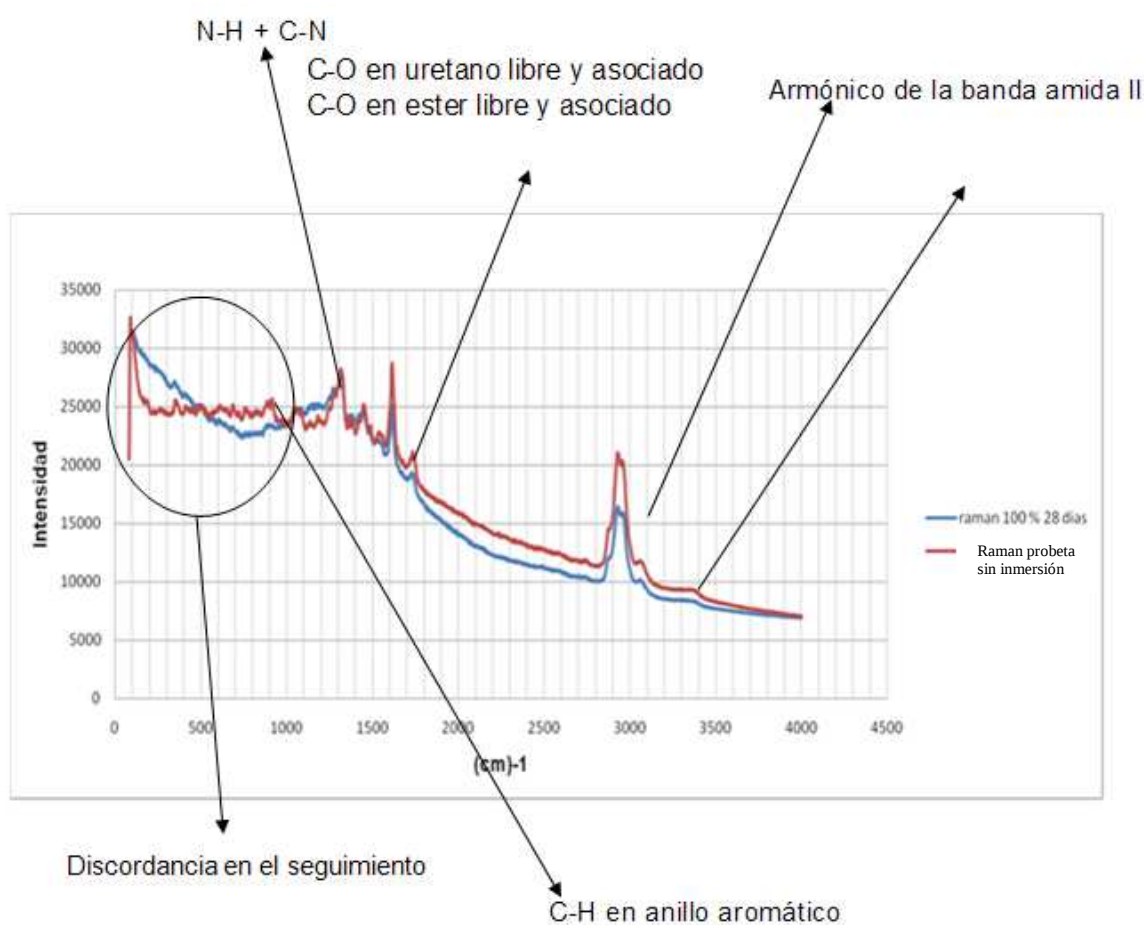


Fuente: Universidad de Antioquia.

5.7 Espectroscopía Raman

Las líneas que corresponden a la misma vibración atómica aparecen en la misma posición en los espectros Raman e Infrarrojo. Sin embargo estos dos espectros no son completamente idénticos pues por razones que no se puede analizar aquí numerosas líneas Raman no pueden aparecer en el espectro IR.

Figura 19: Espectroscopía Raman del poliuretano



Fuente: Los autores

En la grafica anterior se puede observar las fases existentes de aromáticos uretanos y NH que son lo más visibles en el poliuretano.

Las intensidades de los picos Raman dependen suavemente de la energía del láser incidente, así que para un óptimo ensayo simulamos la mayor

repetitividad en la prueba. Es posible obtener información del perfil de la densidad de estados finales excitados a partir de la estructura del espectro Raman medido o calculado. En presencia de campos magnéticos externos, se rompen las reglas de selección de la polarización del efecto Raman, particularmente cuando $h\nu_i$ (energía del fotón dispersado) es incrementado hasta la brecha energética del semiconductor, efecto que hemos denominado regla del salto de la intensidad Raman.

Partiendo del comportamiento evidenciado en las curvas Raman de 80 a 950 cm^{-1} (figura 18) se halla una irregularidad en el comportamiento, pudiendo atribuirse a errores en la toma de los datos en el ensayo debido a varias fuentes tales como: el ruido, las altas temperaturas, factores humanos, al manejo de la intensidad.

Uno de los problemas inherentes a la adquisición de cualquier señal es el ruido presente en la medida. En el caso de la obtención de espectros Raman los ruidos más habituales pueden ser clasificados en cinco grupos diferentes: ruido shot, ruido generado por la muestra, ruido generado por la instrumentación, ruido computacional y ruido generado por fuentes externas.

De todos estos posible ruidos que se pueden encontrar en un espectro, los más habituales son el ruido shot, el cósmico y externos, la aplicación de espectroscopia Raman está basada en la localización de posición de las bandas Raman; estos ruidos presentes en el espectro Raman dificultan la identificación de las bandas y por tanto será beneficioso el reducirlos mediante técnicas de procesado de señal que no conlleven pérdida de información. Además esta reducción permitirá aplicar otras técnicas de procesado sobre el espectro.

La gran ventaja de estas prueba es que se puede realizar un análisis cualitativo con solo comparar los espectros ya estudiados, contraponiendo los espectros presentados por la UR. Ya que la intensidad de las bandas Raman es directamente proporcional a la concentración de las fases que se producen (figura 18) así que con una menor intensidad se puede hablar de disminución o de una menor presencia de fases, así que se puede observar (4) cuatro fases

plenamente identificables como lo son la banda de los aromáticos, los uretanos carbonilos y los hidruros.

Se evidenció una pérdida en la cantidad de fases presente en el poliuretano después de la inmersión, debido a la disminución en la intensidad de los picos (banda azul) así que se toma como una degradación de las fases presentes en el polímero.

6. CONCLUSIONES

- Los valores de velocidad de degradación obtenidos por medio de la técnica gravimétrica o ganancia de masa, ratifica el efecto de la concentración de bioetanol sobre las mezclas utilizadas, se observa una tendencia en el aumento del deterioro, debido al aumento de la concentración de bioetanol en las mezclas existiendo mayor contenido de agua ligado a la naturaleza higroscópica del bioetanol produciendo una ruptura de puentes de hidrógeno intermolecular e hidratación de las moléculas.
- De acuerdo a los resultados que presentó el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, se determina que el tiempo de inmersión del material en las mezclas, influye significativamente en el comportamiento del polímero, ya que a mayor tiempo de exposición, el material presenta un comportamiento más capacitivo debido a la presencia de bioetanol en la mezcla.
- La morfología de daño encontrada sobre la superficie del poliuretano, muestra deterioro asociado principalmente a un posible hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares e hidratación de las moléculas.
- Los ensayos de dureza mostraron una disminución en las muestras sumergidas con respecto a la muestra original, ya que al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla, la dureza del material disminuye considerablemente para concentraciones mayores de E10, esto posiblemente a causa del debilitamiento de los enlaces presentes dentro del material por la penetración de grupos OH y CH₃-CH₂ de la mezcla, sobre la superficie del material.
- Tomando de referencia los factores presentes en los ensayos DSC, TGA y Raman; se evidenció la leve cristalización poco significativa para la

muestra notada en el ensayo de DSC, sin embargo en los otros dos ensayos se corrobora el deterioro del material con los valores de velocidad de deterioro y la microestructura del material indicando que a mayor tiempo de inmersión y mayor concentración ocurre deterioro del material de estudio.

- En el circuito equivalente desarrollado se ajustaron los componentes que hacen parte de la interfase polímero-mezcla carburante, donde se demostró que existen dos capacitores que rigen el comportamiento de las especies sobre la superficie del material.

7. RECOMENDACIONES

- Se plantea el aplicar el estudio de caracterización química por la técnica de resonancia magnética nuclear con el fin de encontrar características más precisas del comportamiento de las muestras sometidas a degradación y sus cambios con el tiempo.
- Para posteriores investigaciones, cabe la posibilidad de explorar más la mezcla bioetanol-gasolina utilizando otras concentraciones de etanol o variar las concentraciones de gasolina y tiempos de inmersión superiores.
- Se recomienda hacer pruebas utilizando la variable de temperatura para las muestras sometidas a degradación hidrolítica para analizar el comportamiento superficial de las probetas

8. BIBLIOGRAFÍA

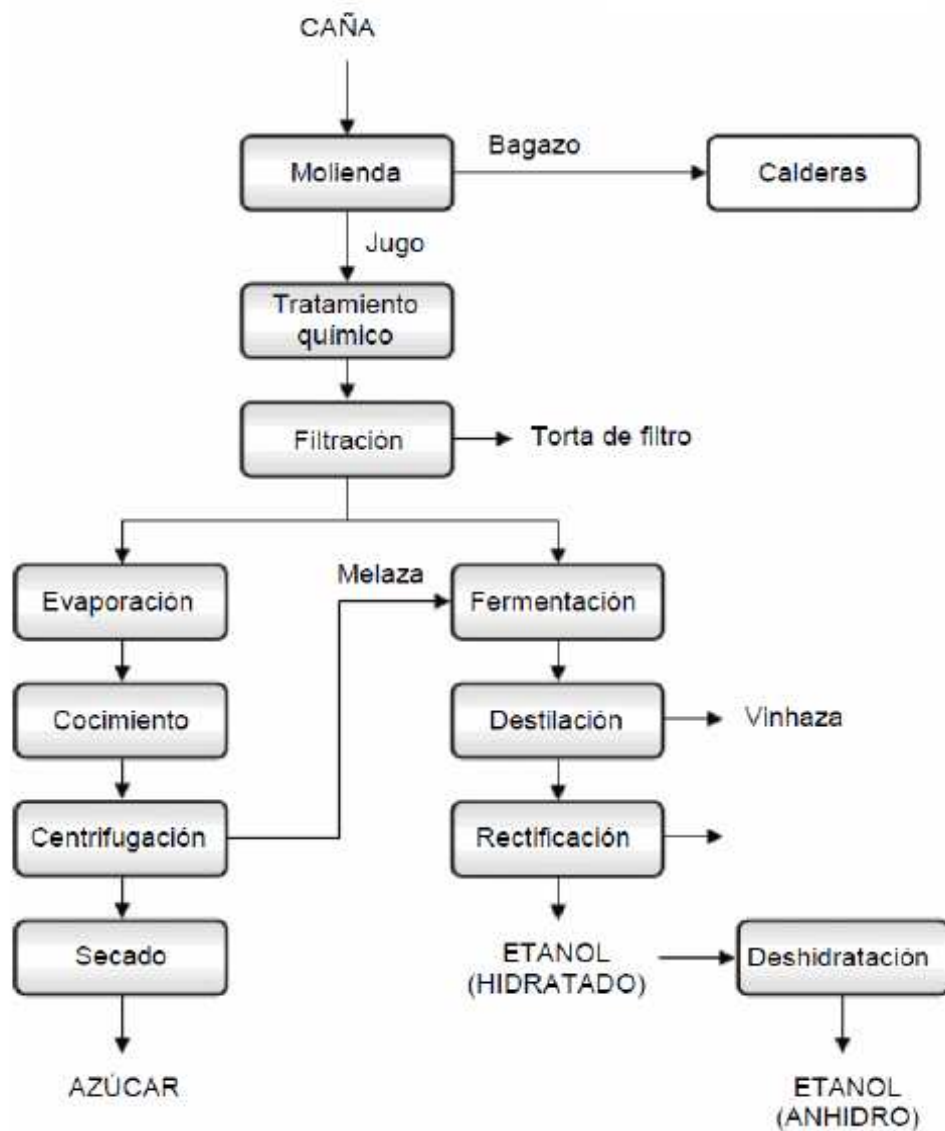
1. A. Ertekin y S. Narasi DNV Investigación y Desarrollo – EEUU. Rendimiento de Materiales Elastómeros en Mezcla Gasolina-Etanol. NACE 2009. Vol.09533.
2. A. Ertekin y S. Narasi DNV Investigación y Desarrollo – EEUU. Efectos de la Transición de Mezcla de Combustible Etanol NACE 2010. Vol. 10071
3. Aplicaciones térmicas a los materiales disponible en el link: <http://www.obrapropia.com> Técnicas de Análisis Térmicos y Aplicaciones.
4. Bioetanol de caña de azúcar, energía para el desarrollo sostenible [en línea]. Rio de Janeiro: banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión e estudios estratégicos, 2008 [consultado julio de 2010]. Disponible en internet: <http://www.bioetanoldecanadeazucar.org/>
5. Bioetanol de Caña de Azúcar, Energía para el Desarrollo Sostenible. Rio de Janeiro: Banco de Desarrollo de Brasil y Centro de Gestión e Estudios Estratégicos, 2008.
6. Bruce Jones, Gary Mead and Paul Stevens. The Effects of E20 on Plastic Automotive Fuel System Components. Minnesota Center for Automotive Research at Minnesota State University, Mankato. 2008
7. COLON José. Biocombustibles Una Solución Para el Futuro Energético pág. 26-27, 2009.
8. CALA Hederich, D.F. Bioetanol Carburante Solución y Oportunidades de Negocio Para el País. En: Colombia, Ciencia y Tecnología. V.23 no.2, p.12-20. Disponible en B.D. CENICAÑA. 2005

9. C.C. Technologies, INC. .A. Ertekin y S. Narasi. A Literature Survey on the Selection Criterion and Compatibility of Elastomeric Materials to the Ethanol-Gasoline Mixtures. 2008
10. Cluster divulgación científica , polimerizacion 23-12-2010 consultado el 15 de dic del 2010, (disponible en internet): link <http://cluster-divulgacioncientifica.blogspot.com/2011/01/nylon-66.html>.
11. Colombia. Ministerio de minas y Energía. Decreto 2629 de julio de 2007 http://www.minminas.gov.co/minminas/kernel/usuario_externo_normatividad/form_consultar_normas.jsp?parametro=279&site=17
12. E. Ortiz, R. A. Vargas, J. C. Tróchez, N. A. Torres, I. Piñeres y H. Núñez. Estudió de Termogravimetría y Espectroscopía de Impedancias en Mangueras de Gas domiciliario de Acrilonitrilo. Departamento de Física, Universidad del Atlántico, A. A. 1890, Barranquilla – Colombia. Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali – Colombia.
13. FERNANDEZ, Quenta; PEREZ, Jorge Luis; LEDEZMA, Ronald; PINAYA GUTIERREZ, Henry; VERGARA MONTALVO, Luis Alfredo; ZABALA VEGA, José Alejandro. Producción y consumo de bioetanol, Universidad de Aquino Bolivia facultad de ingeniería en gas y petróleo. 2007.
14. Flórez, M. Juan. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión.
15. Gonzalez Nuñez, Gonzalez Romero, V. M. y Castillas, S.N. Hinchamiento de Polímeros Reticulados; Universidad de Guadalajara, Facultad de Ciencias Químicas; Vol. 1, pág. 675-685; 1987
16. Issa A. Katime Amashta Hidrogeles inteligentes. Grupo de Nuevos Materiales. Universidad del País Vasco (EHU/UPV). Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física. Campus de Leioa.

17. MANTILLA, Jhon Freddy. ALVAREZ, Nicolas. "Evolución de la Cristalinidad de Copolímeros de PLGA (70-30 y 50-50) Mezclados con Hidroxiapatita al 5% y al 10%, Sometidos a Degradación Hidrolítica en Fluido Fisiológico a 37⁰c" Trabajo De Grado, Presentado Como Requisito Para Optar Al Título de Ingeniero Químico. 2009.
18. NÚÑEZ G., José. GARCÍA T. Pablo. Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel Dpto. de Ingeniería Química, ETSE, Universidad de Santiago de Compostela. 2009
19. Petra Spitzer, Paola Fisicar, Steffen Seitz, Rachel Champion. PH y Conductividad Electrolítica Como Parámetros Para Caracterizar Bioetanol. Accred Qual Assur (2009)
20. Schweitzer Philip A. corrosion of Polymers and Elastomers, 2da ed. Engineering Handbook. 2007, New York.
21. Schweitzer Philip A. corrosion of polymers and elastomers, 2da ed. Engineering Handbook. 2007, New York.
22. TESIS/UPC/AVAILABLE/pdf Elaboración y Caracterización de Un Material Compuesto PLA/vidrio de Fosfato. Capítulo 5. Página 14.
23. V. Higuera-Hidalgo, F.J. Belzunce-Valera y J. Riba-López, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 347-351.

ANEXOS

Anexo A. Esquema de la producción de azúcar y bioetanol de la caña de azúcar



Fuente: Seabra (2008).

Anexo B. Manejo del reactivo inflamable.

RIESGOS DE INCENDIO Y/O EXPLOSIÓN

Punto de inflamación (°C): 17 c.c.

Temperatura de autoignición (°C): 422 Limites de

inflamabilidad (%V/V): 3.3 - 19

Peligros de incendio y/o explosión:

Inflamable. Se evapora fácilmente. Sus vapores se depositan en las zonas bajas y pueden formar mezclas explosivas con el aire si se concentran en lugares confinados.

Productos de la combustión:

Se liberan óxidos de carbono.

Precauciones para evitar incendio y/o explosión:

Evitar toda fuente de ignición o calor. Separar de materiales incompatibles. Conectar a tierra los contenedores para evitar descargas electrostáticas. Mantener buena ventilación y no fumar en el área de trabajo. Los equipos de iluminación y eléctricos deben ser a prueba de explosión.

Procedimientos en caso de incendio y/o explosión:

Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Retirar los contenedores del fuego si no hay riesgo, en caso contrario, enfriarlos usando agua en forma de rocío desde una distancia segura.

Agentes extintores del fuego:

Polvo químico seco, espuma para alcohol, dióxido de carbono o agua en forma de rocío.

ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION

Almacenamiento: Lugares ventilados, frescos y secos. Lejos de fuentes de calor e ignición.

Separado de materiales incompatibles. Rotular los recipientes adecuadamente. Depositar en contenedores herméticamente cerrados. Los equipos eléctricos y de iluminación deben ser a prueba de explosión.

Tipo de recipiente:

Manipulación:

Usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer en el sitio de trabajo. Usar las menores cantidades posibles. Conocer en donde está el equipo para la atención de emergencias. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar el producto. Rotular los recipientes adecuadamente.

Fuente: Manuelita S.A.

EFECTOS PARA LA SALUD

Límites de exposición ocupacional:

TWA: 1000 ppm

STEL: N.R.

TECHO (C): N.R.

IPVS: N.R.

Inhalación: Altas concentraciones del vapor pueden causar somnolencia, tos, irritación de los el tracto respiratorio, dolor de cabeza dolor de cabeza y síntomas similares a la ingestión.

Ingestión: Sensación de quemadura. Actúa al principio como estimulante seguido de depresión, dolor de cabeza, visión borrosa, somnolencia e inconsciencia. Grandes cantidades afectan el aparato gastrointestinal. Si es desnaturalizado con metanol, puede causar ceguera.

Piel: Resequedad.

Ojos: Irritación, enrojecimiento, dolor, sensación de quemadura.

Efectos Crónicos: A largo plazo produce efectos narcotizantes. Afecta el sistema nervioso central, irrita la piel (dermatitis) y el tracto respiratorio superior. La ingestión crónica causa cirrosis en el hígado.

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación:	Trasladar al aire fresco. Si no respira administrar respiración artificial. Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Mantener la víctima abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
Ingestión:	Lavar la boca con agua. Inducir al vómito. No administrar eméticos, carbón animal ni leche. Buscar atención médica inmediatamente (puede tratarse de alcohol desnaturalizado).
Piel:	Lavar la piel con abundante agua. Retirar la ropa contaminada y lávela con abundante agua y jabón.
Ojos:	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica.

Fuente: Manuelita S.A.

PROCEDIMIENTOS EN CASO DE ESCAPE Y/O DERRAME

Evacuar o aislar el área de peligro. Eliminar toda fuente de ignición. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventilar el área. No permitir que caiga en fuentes de agua y alcantarillas. Si el derrame es pequeño dejarlo evaporar, también se puede absorber con toallas de papel. Si es grande recolectar el líquido con equipos que no desprendan chispas para evitar que se encienda. Lavar el residuo con abundante agua.

EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL/CONTROL EXPOSICIÓN

Uso Normal: Guantes largos, monogafas. Si es muy concentrado se puede usar máscara con filtro para vapores, botas y overol.

Control de Emergencias:

Ropa de protección total que incluya gafas de seguridad, guantes, respirador para vapores. Si no se conocen las concentraciones o son muy altas use equipo de respiración autónomo (SCBA).

Controles de Ingeniería:

Ventilación local y general, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional. Debe disponerse de duchas y estaciones lavaojos.

INFORMACIÓN TOXICOLOGICA

DL50 (oral, ratas) = 7.06 g/kg

INFORMACIÓN ECOLÓGICA

Es biodegradable. Nocivo para peces y plancton a concentraciones mayores de 9000 mg/l en 24 h. Toxicidad para peces: LC50 mayor de 10 g/l.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Estable bajo condiciones normales.

Incompatibilidades o materiales a evitar:

Agua: No Aire: No Otras: Reacciona violentamente con agentes oxidantes fuertes, ácido nítrico, ácido sulfúrico, nitrato de plata, nitrato mercúrico, perclorato de magnesio, cromatos, peróxidos. Reacciona ligeramente con hipoclorito de calcio, óxido de plata y amoníaco.

Fuente: Manuelita S.A.

Anexo C. Caracterización de las gasolinas base y la mezcla de gasolina con 10% en volumen de bioetanol

Parámetros	Unidad	ASTM	Etanol	Gasolinas		Gasolinas+10% EtOH	
				Regular	Extra	Regular	Extra
Densidad (15 °C)	kg/l	D-4052	0,79	0,75	0,74	0,74	0,75
Gravedad API (15,6°C)		D-4052	46,55	57,51	53,1	58,20	55,60
Índice de refracción (20°C)		D-1218	1,3577	1,4282	1,4402	1,4114	1,423
Contenido de agua	ppm	D-1744	4083,60	201,00	320,00	518,00	565,00
% v/v de etanol	%	D-5845	99,96	0	0	10,28	10,16
Presión de vapor reid (37,8°C)	kPa	D-323	18,33	55,14	55,14	54,38	56,24
% p/p de azufre	%	D-4294	0	0,07	0,07	0,02	0,03
Corrosión en lámina de cobre (50°C)	dosificación	D-130	1a	1a	1a	1a	1a
RON		D-2699	120	84,80	93,40	84,30	93,30
MON		D-2700	96	78,00	82,00	77,80	80,80
Índice antidetonante (RON+MON)/2			108	81,40	87,80	81,05	87,05
Índice de cierre de vapor ICV(*)	kPa			77,65	75,83	98,58	102,81
Herrumbre	clasificación	D-665	R1	R5	R5	R1	R1
Poder calorífico	MJ/kg	D-240	29,62	46,10	46,55	44,61	44,20
Destilación		D-86					
Punto inicial de ebullición	K			313,30	315,20	317,60	313,40
10%	K			333,40	335,40	330,00	327,60
50%	K			381,60	387,90	371,20	371,80
90%	K			450,50	461,10	432,20	444,80
Punto final de ebullición	K			493,20	505,90	480,10	494,20
% v/v a 70°C)	%			19,90	18,30	39,10	41,20
% v/v a 100°C)	%			44,00	41,60	51,10	50,50
% v/v a 190°C)	%			93,60	90,50	96,50	93,90
Pérdidas	ml			0,70	1,00	1,00	1,00
Residuo	ml			0,70	1,00	1,00	0,80
Cromatografía % v/v	%	D-6623					
Parafinas			0	12,37	5,86	15,82	10,61
Isoparafinas			0	30,90	26,12	29,09	25,85
Aromáticos			0	22,07	30,66	16,24	22,76
Benceno			0	0,66	0,66	0,75	0,70
Naftenos			0,02	10,54	7,52	12,-0	9,61
Olefinas			0,01	18,19	22,15	11,83	15,93
Oxigenados			99,97	0,37	0,52	10,41	10,82
No identificados			0	1,74	1,61	1,38	1,16
C12+			0	3,78	5,57	1,92	3,27

(*)ICV= Presión de vapor reid (kPa) + (1,13 * % vol. Evaporado a 70°C)

Fuente: TORRES Jaime; MOLINA Daniel. Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímicas. Junio, 2002 p.

Anexo D. Caracterización del bioetanol



Manuelita S.A.

NIT 891300024-1
ÁREA LABORATORIO PA

No. 65824

RESULTADO DE ANÁLISIS

PRODUCTO	: ALCOHOL CARBURANTE
CLIENTE	: TERPEL S.A.
LOTE No	: 0110002711
No. CIE DESPACHO	: 92409119
PLACAS VEHÍCULO	: TKHG16 - REMOLQUE: R37142
FECHA DE PRODUCCIÓN	: Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE CERTIFICACIÓN	: Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE DESPACHO	: Febrero 16 DE 2.010
CANTIDAD	: 11,209.292 GALONES A 60 °F

CARACTERÍSTICA	UNIDAD	RESULTADO DEL ANÁLISIS	ESPECIFICACIÓN (RESOLUCIÓN 1565 DEL 27)		MÉTODO PRUEBA
ETANOL ANHIDRO EN TANQUE DE ALMACENAMIENTO			TABLA 1A		
COLOR PARA EL ALCOHOL		INCOLORO	Incoloro	Incoloro	VISUAL
ASPECTO		NOTA 1	Nota 1	Nota 1	VISUAL
ACIDEZ TOTAL (ACIDO ACÉTICO)	mg/L	24.40		56	ABNT/NBR 0600
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	uS/m	78		500	ABNT/NBR 10547
DENSIDAD A 20 °C	Kg/L	789.70		791.5	ASTM D4052
% ALCOHÓLICO A 20 °C	%Vol	99.90	99.5		Método Pfa
% ALCOHÓLICO A 20 °C	%Masa	99.79	99.2		Método Pfa
ALCALINIDAD		NEGATIVA	Negativo	Negativo	ABNT/NBR 0688
MATERIAL NO VOLÁTIL A 105 °C	mg/L	0.20000		30	NBR 8811
ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE			TABLA 1B		
DENSIDAD A 20 °C (VEHÍCULO)	Kg/L	789.00		791.5	ASTM D4052
% ETANOL (VEHÍCULO)	%Vol	97.87	96.3		
CONTENIDO DE AGUA	%Vol	0.0899		07	ASTM E 1064-05
CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE	%Vol	2.04	2	3	NOTA 3
TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE	°F	78.9	Nota 2	Nota 2	
PH		8.09	6.5	9.0	ASTM D423
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH.)	uS/m	79			ABNT/NBR 10547

NOTA: La Empresa certifica que el Producto denominado en este Documento cumple con los requisitos de calidad que se especifican. Los resultados de análisis corresponden al lote analizado en el Laboratorio, no se debe reproducir parcialmente el informe de ensayo sin la aprobación escrita del Laboratorio.

NOTA 1: Limpio, claro, libre de impurezas y de materiales en suspensión.

NOTA 2: Calculado a partir del registro de volumen de los surtidores de alcohol y gasolina

NOTA 3: Calculado a partir del registro de volumen y peso de los surtidores de alcohol y gasolina

JORGE F. CASAS D.

ADRIA ESCOBAR A.

Fuente: Manuelita S.A.

Anexo E. Equipos y materiales

ELECTRODO DE COBRE 	ELECTRODO Ag/AgCl 
LÁMINA DE ALUMINIO 	CELDA PLANA 
BAÑO ULTRASÓNICO 	BALANZA 
PLANCHA DE CALENTAMIENTO 	CABINA EXTRACTORA DE GASES 
MICROSCOPIO Olympus BX 51 	MULTÍMETRO 

BI-POTENCIOSTATO/ GALVANOSTATO ACM GILL 	SOPORTE UNIVERSAL Y PINZAS 
CALIBRADOR 	DISPOSITIVO DE CELDA 
DUROMETRO 	JAULA DE FARADAY 

Fuente: Los Autores.

ANEXO F Caracterización del material

Ficha técnica del poliuretano

Presenta un alto desempeño de dureza 95 shore A, que en equivalencia del tipo de dureza shore tipo sería 46 shore D

Es apto para aplicaciones severas dado que es procesado por vaciado en colada caliente, permite obtener piezas con geometrías complejas a bajo costo.

Características:

- Excelente resistencia a la abrasión por deslizamiento.
- Buena resistencia a la abrasión por impacto de partículas.
- Excelente resistencia al hinchamiento por solventes orgánicos.
- Regular resistencia a la hidrólisis por humedad ambiente.
- Alta resistencia al desgarro y a la tensión.
- Fácilmente pigmentable bajo especificaciones del cliente, ya sea para codificar el tipo de pieza o por aspecto físico.

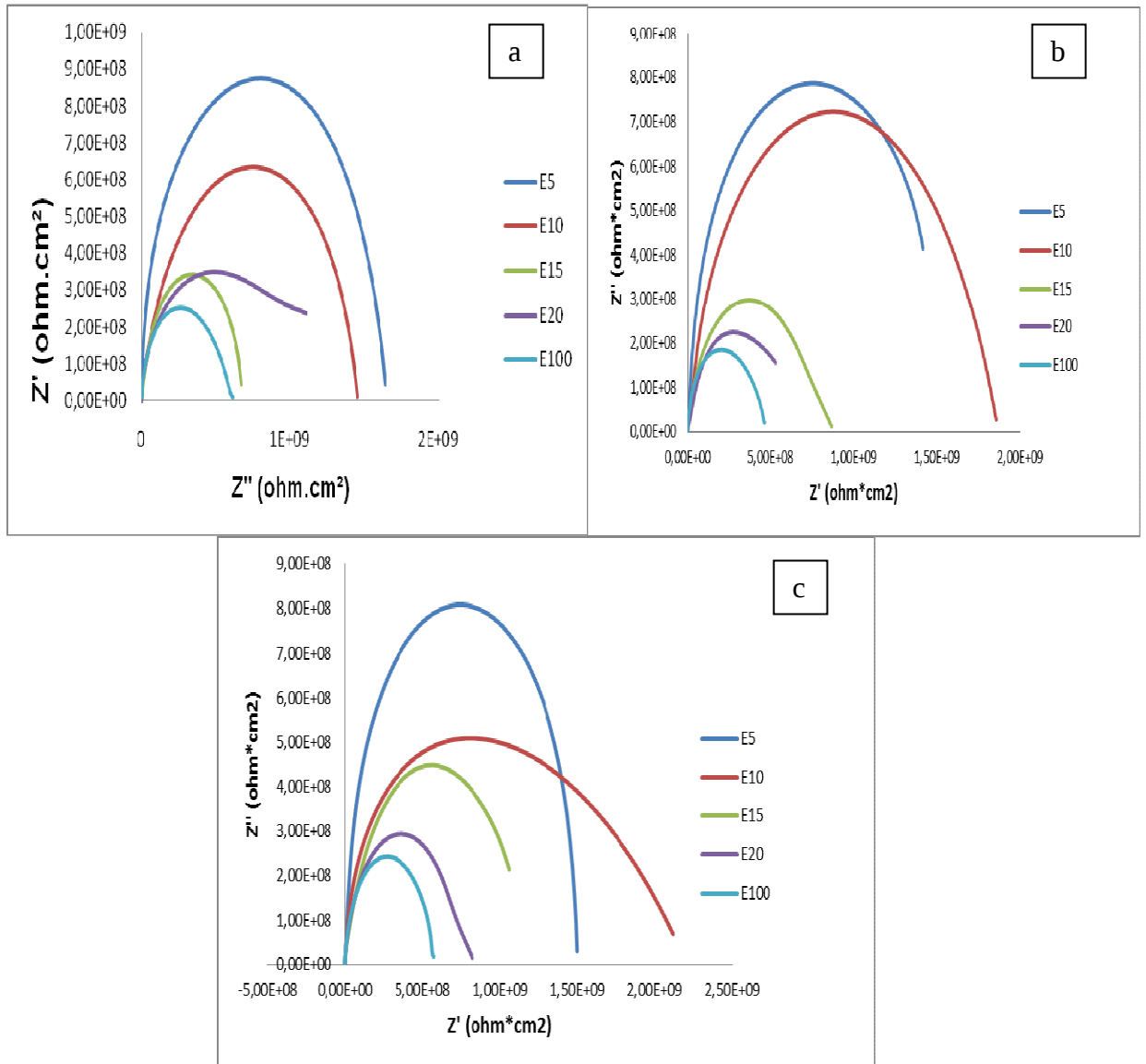
Propiedades típicas	
Dureza, shore D	46
Módulo 100% PSI	2100
Módulo 200% PSI	2700
Módulo 300% PSI	4100
Tensión de ruptura, PSI	7300
Alargamiento de ruptura, %	460
Resistencia al desgarro, lbf/plg	
Die c (D624)	770
Split (D 470)	180
Trouser (D-1938)	450
Rebote bashore	27
Compresión set, método B	
22 hr a 70°C	33
Densidad relativa	1.29

Fuente: Licharz Engineering Plastics. Polyurethane.

ANEXO G. Diagramas de Nyquist para las mezclas bioetanol-gasolina.

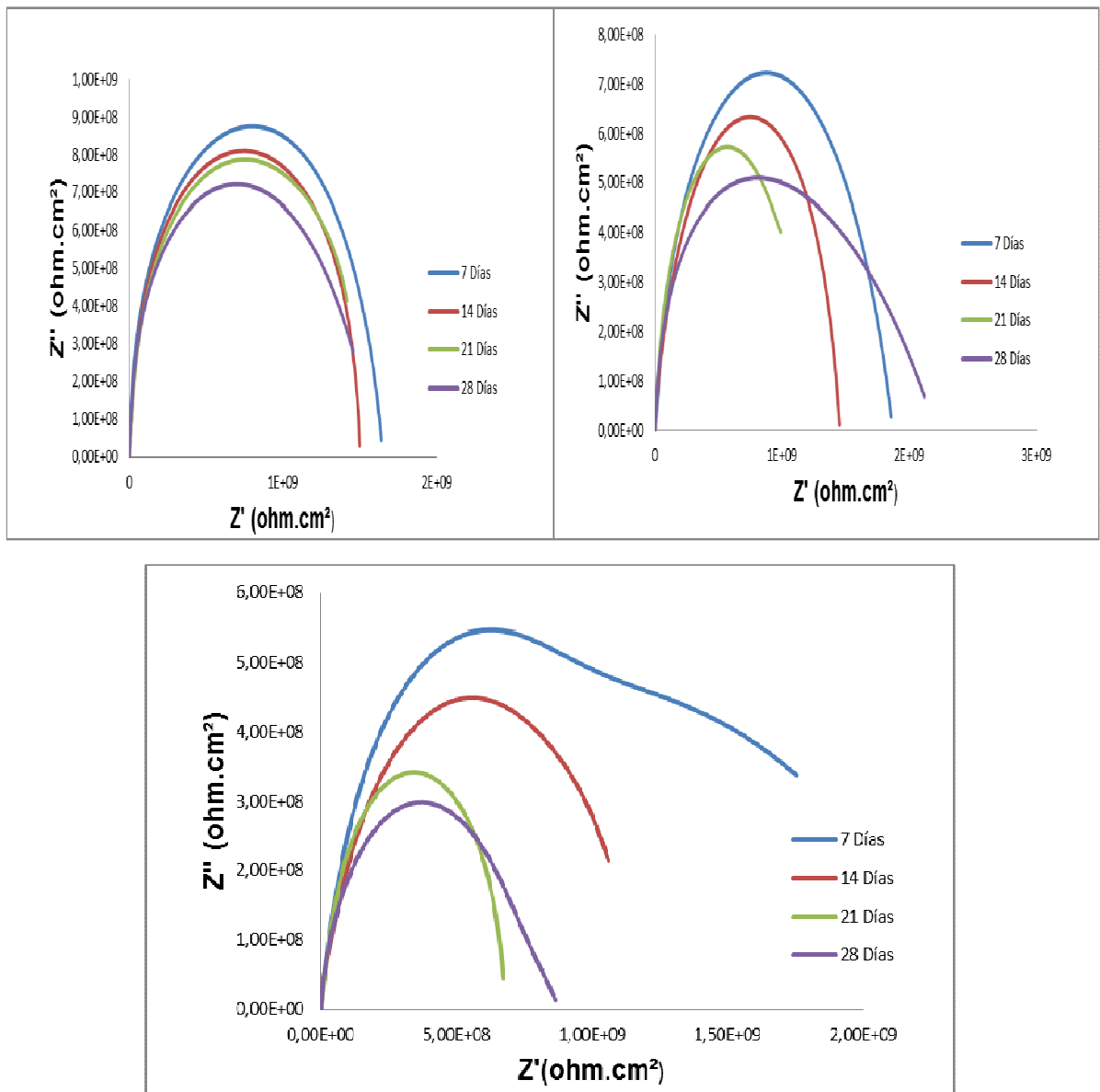
Figura 17. Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes concentraciones

Para a) 7 días, b) 14 días, c) 21 días.



Fuente: Los autores.

Figura 17. Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de exposición. a) E5, b) E10 c) E15

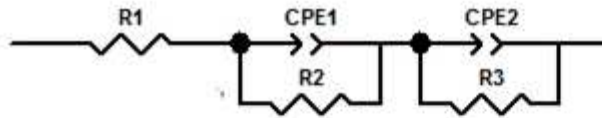


Fuente: Los autores.

\

ANEXO H. VALORES OBTENIDOS MEDIANTE LA SIMULACIÓN DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES

E5

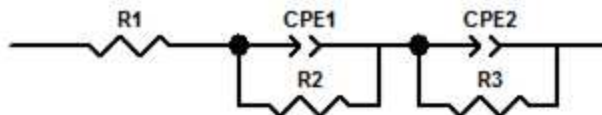


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	5,1823E08	65776	9,0792
CPE1-T	Free(±)	6,9623E-10	1,7895E-12	4,1747
CPE1-P	Free(±)	0,88005	0,0055582	0,63158
R2	Free(±)	1,2598E09	3,927E07	3,1172
CPE2-T	Fixed(X)	4,2865E-11	5,7944E-08	0,57945
CPE2-P	Fixed(X)	0,86865	3,214E05	5,2943
R3	Fixed(X)	37164E09	2,2284E08	9,7531

Chi-Squared: 0,0035265

Weighted Sum of Squares: 4,9539

E10

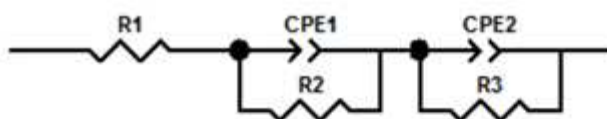


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	1,8919E05	2,3889E12	8,3801
CPE1-T	Free(±)	9,5073E-06	1,8054E-12	7,9977
CPE1-P	Free(±)	0,92162	0,0096095	1,0427
R2	Free(±)	3,044E10	4,2558E07	3,2795
CPE2-T	Free(±)	2,2574E-11	6,0706E-10	0,82004
CPE2-P	Free(±)	0,60947	0,033748	0,51251
R3	Free(±)	1,2977E09	2,247E12	6,28504

Chi-Squared: 0,00094844

Weighted Sum of Squares: 0,184

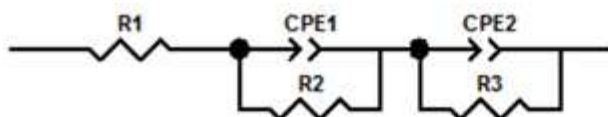
E15



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	3,4476E05	3,3949E09	0,90449
CPE1-T	Free(±)	4,5356E-10	3,1712E-12	2,9753
CPE1-P	Free(±)	0,93694	0,019541	0,57945
R2	Free(±)	1,1563E09	1,0292E08	0,85045
CPE2-T	Free(±)	6,1382E-11	6,2143E-09	0,18391
CPE2-P	Free(±)	0,7959	0,1451	0,68912
R3	Free(±)	5,1911E08	3,3951E09	6,2357

Chi-Squared: 0,000380
 Weighted Sum of Squares: 7,1868

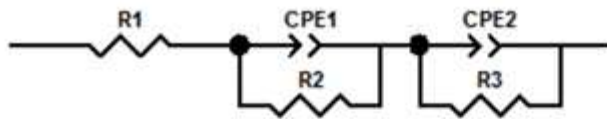
E20



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	1,2041E 11	3,3949E09	5,8622
CPE1-T	Free(±)	1,0185E-09	3,1712E-12	5,1663
CPE1-P	Free(±)	0,92832	0,019541	0,57945
R2	Free(±)	5,1911E08	0,0047206	5,7978
CPE2-T	Free(±)	1,6166E-10	6,2143E-09	5,0322
CPE2-P	Free(±)	0,78168	0,1451	0,68912
R3	Free(±)	1,0506E07	3,3951E09	2,9297

Chi-Squared: 0,005348
 Weighted Sum of Squares: 6,122

E100



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	10069	3,3949E09	6,9071
CPE1-T	Free(±)	3,7246E-08	3,1712E-12	5,1663
CPE1-P	Free(±)	0,97255	0,019541	0,57945
R2	Free(±)	36322	1,0292E08	8,9008
CPE2-T	Free(±)	3,7121E-10	6,2143E-09	5,0322
CPE2-P	Free(±)	0,69054	0,1451	0,68912
R3	Free(±)	7,5472E 09	3,3951E09	4,6494

Chi-Squared: 0,000194

Weighted Sum of Squares: 2,3803

Fuente: Los autores