

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

**LUIS FERNANDO AGUILAR PALOMINO**

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

**2011**

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

**LUIS FERNANDO AGUILAR PALOMINO**

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

**Director**

**CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO**

**Profesor Titular**

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

**2011**

## DEDICATORIA

*A Dios, por enseñarme el camino y ser mi guía espiritual en todos estos años.  
A mi madre Luz Beatriz, mi abuela María Teresa, por ser las mujeres más lindas del mundo, las que me motivan a seguir adelante, por enseñarme el verdadero sentido de la vida, por su comprensión, y por sus oraciones.  
A mis hermanos Sandra Patricia, Zaida Ximena, y Alvaro Javier, Por ser los mejores hermanos del mundo. A mis amigos y compañeros de la universidad con quienes viví momentos inolvidables.*

*Luis Fernando Aguilar Palomino.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi director de proyecto Profesor Titular Custodio Vasquez por haberme prestado parte de su tiempo para desarrollar este proyecto.

A mi familia que siempre han confiado en mí y me han apoyado en los momentos difíciles de mi carrera.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, profesores y técnicos por su colaboración y paciencia en las dificultades que se presentaron en el transcurso de mi vida universitaria

Al Grupo de Investigación en Corrosión G.I.C, por su capacitación, asesoría y ayuda brindada.

Al Ingeniero Orlando Aguirre por todas sus oportunidades brindadas, porque aparte de ser un gran docente, y director, es una gran persona siempre dispuesta a ayudar a sus estudiantes y por querer siempre lo mejor para la escuela.

Por último a mis amigos, también siempre presentes en los momentos difíciles y mostrándome en todo momento el lado positivo de las cosas.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. ESTADO DEL ARTE	18
3. MARCO TEÓRICO	20
3.1 POLÍMEROS	20
3.1.1 Absorción	20
3.1.2 Permeación de Líquidos	20
3.1.3 Degradación	20
3.1.4 Nylon 6,6	21
3.1.5 Índice de hinchamiento	23
3.2. DEFINICIÓN DE BIOETANOL	24
3.2.1 Bioetanol como combustible	24
3.2.2 Separación de fases	24
3.3 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS	25
3.3.1 Método gravimétrico	25
3.3.2 Índice de hinchamiento	26
3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	26
3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	26
3.3.5 Análisis termo-gravimétrico (TGA)	27
3.3.6 Microscopio Óptico	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
4.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
4.1.1 Revisión bibliográfica	30

4.1.2 Índice de hinchamiento	30
4.1.4 Método gravimétrico.	30
4.1.5 Caracterización Química.	31
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	34
4.2.1 Caracterización de los componentes del electrolito	35
4.2.2 Preparación de las probetas.	35
4.2.3 Preparación de las soluciones	36
4.3 EQUIPOS Y MATERIALES	37
5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
5.1 ÍNDICE DE HINCHAMIENTO	38
5.2 GANANCIA DE PESO	38
5.3 DUREZA	39
5.4 IMÁGENES DE LA MORFOLOGÍA DEL MATERIAL ENSAYADO	40
5.5 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	43
5.5.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).	43
5.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
5.5.3 Análisis termo-gravimétrico (TGA).	50
6. CONCLUSIONES	53
7. RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXOS	59

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura química del Nylon 6,6	21
Figura 2. Hidrólisis del Nylon 6,6	22
Figura 3. Celdillas proyectadas para algunos poliésteres representativos	23
Figura 4. O-ring de caucho nitrilo en el cabezote del distribuidor	23
Figura 5. Sello (O-ring) de caucho nitrilo en la válvula reguladora de presión: hinchamiento y deformación	23
Figura 6. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-etanol	25
Figura 7. Esquema general calorimetría diferencial de barrido (DSC)	27
Figura 8. Termo-grama típico	28
Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología	29
Figura 10. Fotografía del montaje para pruebas electroquímicas en probetas	31
Figura 11. Fotografía de la celda plana conectada al potencióstato ACM conectado a una computadora con software ACM versión 5.0	32
Figura 12. Fotografía del montaje para pruebas electroquímicas en soluciones	32
Figura 13. Fotografía de la celda conectada al potencióstato ACM Gill conectado a una computadora con software ACM versión 5.0	33
Figura 15. Fotografía del ensayo de inmersión	36
Figura 16. Variación del % volumen ganado del nylon 6,6 durante la inmersión a 25 <sup>o</sup> C.	38
Figura 17. Variación del % ganancia de peso del nylon 6,6 durante la inmersión a 25 <sup>o</sup> C	39
Figura 19. Fotografía de la probeta inicial	41
Figura 22. Fotografía de disco en mezcla E10/7 días 50X	41
Figura 23. Fotografía de disco en mezcla E10/28 días 50X	41
Figura 20. Fotografía de disco en mezcla E5/7 días 50X	41

Figura 21. Fotografía de disco en mezcla E5/28 días 50X	41
Figura 24. Fotografía de disco en mezcla E15/7días 50X	42
Figura 25. Fotografía de disco en mezcla E15/28 días 50X	42
Figura 26. Fotografía de disco en mezcla E20/7 días 50X	42
Figura 27. Fotografía de disco en mezcla E20/28 días 50X	42
Figura 28. Fotografía de disco en mezcla E100/7 días 50X	42
Figura 29. Fotografía de disco en mezcla E100/28 días 50X	42
Figura 30. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 0 días a diferentes concentraciones	44
Figura 31. Diagrama experimental de Bode-ángulo de fase para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 0 días a diferentes concentraciones	44
Figura 32. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 28 días a diferentes concentraciones	45
Figura 33. Diagrama experimental de Bode-ángulo de fase para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 28 días a diferentes concentraciones	45
Figura 34. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión	45
Figura 35. Diagrama experimental de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla E20 a Diferentes Tiempos de Inmersión	46
Figura 36. Circuito eléctrico simulado en ZVIEW utilizado para describir el sistema electroquímico de las probetas	46
Figura 37. Circuito eléctrico simulado en ZVIEW utilizado para describir el sistema electroquímico de la solución	47
Figura 38. DSC para el Nylon 6,6 antes de inmersión	49
Figura 39. DSC para Nylon 6,6 expuesto a E20 por 28 días	49
Figura 40. DSC para Nylon 6,6 expuesto a E100 por 28 días	50
Figura 41. TGA para Nylon 6,6 antes de inmersión	51
Figura 42. TGA para Nylon 6,6 expuesto a E20 por 28 días	52
Figura 43. TGA del Nylon expuesto a E100 por 28 días	52

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Parámetros de celdilla experimentales para algunos poliésteres representativos	22
Tabla 2. Modificaciones requeridas para vehículos	25
Tabla 3. Variables utilizadas	34
Tabla 4. Distribución de probetas	35
Tabla 5. Propiedades de la gasolina y etanol	35
Tabla 6. Materiales y equipos usados en el proyecto	37
Tabla 7. Valores de Resistencia y capacitancia para el sistema Nylon-mezcla (gasolina-etanol) y etanol puro	47
Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia para la mezcla (gasolina-etanol) y etanol puro	48

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Esquema de la producción de azúcar y bioetanol de la caña de azúcar	60
Anexo B. Manejo del reactivo inflamable	61
Anexo C. Caracterización de las gasolinas base y la mezcla de gasolina con 10% en volumen de etanol	64
Anexo D. Caracterización del bioetanol	65
Anexo E. Características del Nylon 6,6	66
Anexo F. Análisis gravimétrico y de hinchamiento del Nylon 6,6	67
Anexo G. Seguimiento Simulado por ZVIEW de Probetas y Solución	68

## RESUMEN

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

**AUTOR:**

Luis Fernando Aguilar\*\*

**PALABRAS CLAVES:**

Absorción, Cristalinidad, Dureza, Ganancia en peso, Hidrólisis, Degradación Hidrolítica, resistencia Eléctrica, Nylon 6,6.

**DESCRIPCION DEL CONTENIDO:**

Los sellantes en juntas de motor de caucho nitrilo están siendo reemplazadas por la poliamida 6,6 (Nylon 6,6). 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 debilite, 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 y DSC, y Microscopía Óptica. La cristalinidad de las probetas fue evaluada a través de los valores de entalpías de los picos de fusión de los termogramas, 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. Todo lo anteriormente mencionado aseguró la compatibilidad del polímero en las mezclas E15 y E20, y su uso como sellantes en juntas de motor.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica Director: Profesor Custodio Vásquez Quintero

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE DETERIORATION OF POLYMER JOINT SEALER ENGINE IN A MIXTURE WITH ETHANOL-GASOLINE\*

**AUTHOR:** Luis Fernando Aguilar Palomino\*\*

**KEY WORDS:**

Absorption, crystallinity, hardness, weight gain, hydrolysis, hydrolytic degradation, Electrical resistance, Nylon 6.6.

**DESCRIPTION:**

Sealants in engine gaskets nitrile rubber are being replaced by polyamide 6.6 (Nylon 6.6). The polymer matrix in contact with all the mixtures E5 - E100 serves as a road used for the polymer to suffer swelling, changes in crystallinity, decreased surface hardness, and added to the plasticizing effect of ethanol-gasoline blend is weak, this. Thus, it has found a degree of compatibility to coincide in more than a mixture. Given this, we conducted a study 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. We used different chemical characterization techniques such as EIS, TGA and DSC, and optical microscopy. The crystallinity of the samples was evaluated by the values of enthalpies of melting peaks of the thermograms, the absorbed solution was estimated to swell by the variation in weight gain, as well as changes in electrical resistance of the specimens subject to hydrolysis through the circuits that could simulate the basis of electrochemical impedance spectra, finding that increasing the concentration of ethanol increases the aggressiveness of the solution, but that was not seen more on the structure of the polymer, the. Like the peaks of the melting and crystallization were stable until the end of the trial. Changes in weight percentage results for the samples, the electrical resistance values before and after immersion, and display slight fracture and surface roughness observed in microscope images showed that the hydrolytic degradation process is low in polymer. All the above said the compatibility of polymer blends E15 and E20, and their use as sealants in engine gaskets.

---

\* Degree Project

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty, School of Metallurgy Engineering Director: Teacher Custodio Vásquez Quintero

## INTRODUCCIÓN

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 etanol-gasolina. El nylon 6,6 es el material termoplástico que puede ser usado, debido a su gran resistencia y fácil moldeo. La experiencia ha demostrado que el más importante mecanismo de deterioro de un polímero es la degradación hidrolítica dentro de éste ocasionado a una transferencia de masa entre el polímero y el electrolito. Al entrar en contacto el material polimérico con un medio acuoso, el agua y compuestos oxigenados penetran en la matriz polimérica provocando hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. Si, por el contrario, las condiciones cambian y el polímero se altera por la formación de una capa que trae como consecuencia el debilitamiento del mismo, el hinchamiento del polímero debido a la presencia de agua que trae el electrolito provoca disminución en la dureza. Lo anterior da como resultado la ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales en los grupos de la 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 por varios puntos.

La naturaleza de los grupos funcionales, la permeabilidad al agua y solubilidad (hidrofílicos) son los principales factores que influyen en la degradación hidrolítica de polímeros. El tiempo requerido para que las moléculas de agua atraviesen 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 este en ambiente de mezcla etanol-gasolina.

En este trabajo se considera importante hallar el índice de hinchamiento del Nylon 6,6 en contacto con ambiente de mezclas etanol-gasolina que van a ser estudiados usando métodos de seguimiento, al igual que la formación de una interfase entre la superficie del polímero y el electrolito usando técnicas electroquímicas que se han usado en investigaciones previas y se hará énfasis en el método de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), ya que ha demostrado ser la técnica más confiable para el monitorear el proceso de formación de interfase entre la superficie del polímero y el electrolito. Una vez se tenga esta información, se harán las gráficas de tendencia, objeto de estudio y se obtendrá un instrumento de gran utilidad que permitirá predecir el comportamiento de éste en una determinada mezcla etanol-gasolina.

Posteriormente a estos ensayos, se realizaron pruebas de caracterización química de este material; cuyas técnicas de caracterización empleadas fueron, la calorimetría diferencial de barrido (DSC), para obtener las temperaturas de transición, con el fin de medir la evolución de la cristalinidad de las muestras sometidas a degradación hidrolítica, y el análisis termogravimétrico (TGA), con el fin de evaluar la estabilidad térmica del polímero.

Este trabajo hace parte de la investigación titulada “Evaluación de la Corrosión de Materiales para la Fabricación Para Partes de Vehículos en Contacto con Mezclas de Gasolina y Etanol (5%-20%)” financiada por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y realizado por: Grupo de Investigación en Corrosión UIS.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

EVALUAR EL DETERIORO DEL NYLON 6,6 EN CONTACTO CON MEZCLAS DE ETANOL-GASOLINA.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar el deterioro del nylon 6,6 por método gravimétrico en mezclas de gasolina y etanol al 5%, 10%,15% y 20%.
- Evaluar el deterioro del nylon 6,6 por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en solución de gasolina y etanol al 5%, 10%,15% y 20%.
- Determinar la morfología de daño por deterioro en nylon 6,6 expuesto a solución de gasolina y etanol al 5%, 10%,15% y 20%, y a temperatura ambiente expuesto a 30 días, mediante Microscopia Óptica, Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido (DSC).

## 2. ESTADO DEL ARTE

En el 2002 Jaime Torres, Daniel Molina, Carlos Pinto y Fernando Rueda<sup>1</sup> publicaron un artículo donde se muestra los resultados de la evaluación de las mezclas de las gasolinas extra y regular producidas en la Refinería de Barrancabermeja, con 10% en volumen de etanol anhidro y concentraciones alrededor de este punto (5% y 15% en volumen), que permiten determinar con mayor precisión las características de la mezcla deseada, y se concluye que la tolerancia de agua en la mezcla etanol-gasolina a una determinada temperatura, aumenta con la concentración de etanol, ya que éste actúa como un solvente. El máximo contenido de agua recomendado para el transporte y almacenamiento de las mezclas gasolina-etanol es de 2000 ppm, para evitar que se puedan presentar problemas de separación de fases.

En el 2006 la Revista Colombiana de Física<sup>2</sup> estudio la termogravimetría y espectroscopia de impedancias en mangueras de gas domiciliario de acrilonitrilo, mediante el uso de las técnicas: Espectroscopio de Impedancias, EI, a presión superior a la ambiente y de Termogravimetría, 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.

En el 2008 el C.C. Technologies a DNV Company<sup>3</sup> realizo una revisión bibliográfica sobre el criterio de selección y compatibilidad de los materiales elastoméricos para las mezclas gasolina-etanol en donde se concluye que las propiedades de mayor interés para la evaluación de los sellos de elastómero son: Hinchazón, Pérdida de propiedades mecánicas y Permeación de etanol o de los gases.

En el 2008 Bruce Jones, Gary Mead y Paul Stevens<sup>4</sup> 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.

En el 2009 la NACE internacional A. Ertekin y S. Narasi<sup>5</sup> 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 por una suma modesta, y la mayoría de elastómeros expuestos a una mezcla líquida inmiscible finalmente se van a hinchar.

En el 2009 Petra Spitzer, Paola Fisicaro, Steffen Seitz y Rachel Champion<sup>6</sup> publicaron un documento en donde muestran el pH y conductividad electrolítica como parámetros para caracterizar 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. Sin embargo, los resultados comparables sólo se pueden esperar si las medidas están vinculadas al SI Sistema Internacional de unidades o en una referencia internacional acordado.

En el 2010 la NACE<sup>7</sup> publicó un estudio que muestra los efectos de la mezcla etanol 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.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 POLÍMEROS

**3.1.1 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 provocar 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<sup>8</sup>.

**3.1.2 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.

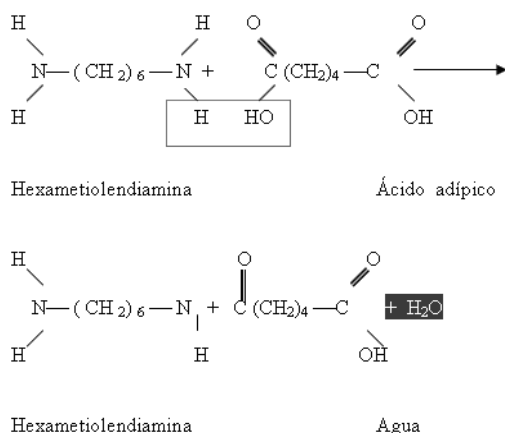
El tiempo necesario para llegar a la penetración de estado estacionario de un polímero también se basa en gran medida del tipo de material en uso y el espesor de la pieza.<sup>9</sup> Por ejemplo elastómeros y termoplásticos basados en los informes, requieren mucho más tiempo para alcanzar el equilibrio de absorción que los polímeros a base de hidrocarburos.

**3.1.3 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 (etanol-gasolina) determinados<sup>10</sup>.

Los fenómenos de degradación en un material polimérico, dan lugar a una serie de cambios físicos (decoloración, ablandamiento, formación de grietas, erosión superficial, pérdida de propiedades como dureza y 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.).



**Figura 2. Hidrólisis del Nylon 6,6**



**Fuente:** <http://www.google.com.co/imgres.imgurl>

El Nylon 6,6 es altamente deslizante, resistente a los químicos y tiene muy buena resistencia al desgaste, aun trabajando en seco, por lo que tiene poco envejecimiento si es utilizado como cojinete. Además, como se trata de un polímero termoplástico, es fácil de darle forma mediante su fundido<sup>11</sup>.

Existe una gran similitud entre la estructura cristalina de los poliésteres con conformación extendida y la del Nylon 6,6. Las celdillas unitarias de los poliésteres son generalmente rómbicas o monoclinicas, como se observa en la Tabla 1.

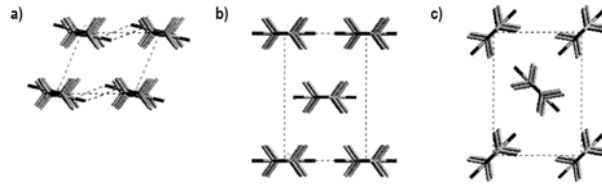
**Tabla 1. Parámetros de celdilla experimentales para algunos poliésteres representativos**

Poliéster	Celdilla	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Referencia
PE 2 2	Rómbica	6.44	6.22	11.93	90	90	90	63b
PE 2 4	Rómbica	10.75	7.60	8.33	90	90	90	63b
PE 2 6	Monoclínica	5.47	7.23	11.72	90	113.5	90	63a
PE 2 8	Monoclínica	5.51	7.25	14.28	90	114.5	90	63a
PE 2 9	Monoclínica	25.7	30.7	31.2	90	103.8	90	61
PE 2 10	Monoclínica	25.7	30.7	16.67	90	103.8	90	62a
PE 3 10	Rómbica	5.03	7.53	31.33	90	90	90	65
PE 4 6	Monoclínica	6.70	8.00	14.20	90	45.5	90	66a
	Rómbica	5.05	7.36	14.65	90	90	90	66b
PE 4 4	Monoclínica	5.23	9.08	10.79	90	123.8	90	67
PE 6 6	Rómbica	10.08	7.32	16.83	90	90	90	68
PE 6 10	Monoclínica	5.52	7.40	22.15	90	115.0	90	62c
PE 10 18	Monoclínica	5.47	7.38	37.0	90	115	90	62c

**Fuente:** <http://www.google.com.co/imgres.imgurl>

En la Figura 3 se puede observar las celdillas proyectadas según el eje molecular de la cadena: a) Nylon 6,6, b) y c) poliéster 4,6. Las celdillas del Nylon 6,6 corresponden a las estructuras optimizadas mediante cálculos teóricos para una conformación extendida y distintas orientaciones acimutales de las molécula<sup>11</sup>.

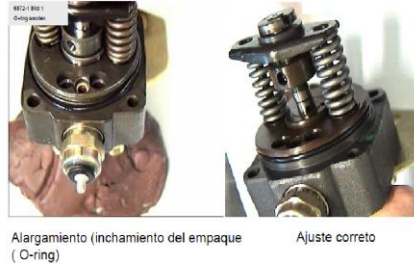
**Figura 3. Celdillas proyectadas para algunos poliésteres representativos**



Fuente: <http://www.google.com.co/imgres.imgurl>

### 3.1.4.1 Elastómeros Sellantes en Juntas de Motor

**Figura 4. O-ring de caucho nitrilo en el cabezote del distribuidor**



Fuente: El Autor

**Figura 5. Sello (O-ring) de caucho nitrilo en la válvula reguladora de presión: hinchamiento y deformación**



Fuente: El Autor

El aislante de Nylon 6,6 es estable y es el más usado como sustituto del caucho nitrilo. Entonces con altos requerimientos mecánicos los sellantes de Nylon 6,6 no sufren deformaciones críticas para el funcionamiento del equipo<sup>12</sup>.

**3.1.5 Índice de hinchamiento.** El índice de hinchamiento del material en el equilibrio es un parámetro de rendimiento crítico para todos los materiales no metálicos expuestos a un ambiente químico<sup>13</sup>.

## 3.2. DEFINICIÓN DE BIOETANOL

El etanol etílico o etanol 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, como se muestra en el 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 etanol 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 etanol deshidratado. Además proporcionan una reducción útil pero limitada de gases a la atmósfera<sup>14</sup>.

**3.2.1 Bioetanol como combustible.** El etanol 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 etanol, produce corrosión en el metal y en las piezas de goma que se encuentran en contacto<sup>14</sup>.

El gobierno colombiano incentiva a convertir gradualmente las fuentes de combustible del vehículo a una mezcla del 10 por ciento de etanol y de 90 por ciento de gasolina. De esta forma, las plantas de etanol están siendo estimuladas por tratados fiscales. Ha habido interés en plantas de etanol de yuca (mandioca) y de nuevas plantaciones de la caña de azúcar, pero aún no se ha conseguido producir carbohidratos a bajo precio.<sup>15</sup> El etanol 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<sup>16</sup>.

**3.2.2 Separación de fases.** La posibilidad de que suceda una separación de fases acuosas en una mezcla etanol/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 etanol 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 etanol (anhidro) a la gasolina. Mientras que la gasolina pura prácticamente no absorbe agua, el etanol anhidro tiene total afinidad con el agua, y las mezclas gasolina/etanol presentan una capacidad de disolver agua directamente proporcional a la concentración alcohólica, como se indica en el diagrama ternario presentado en la Figura 6. Cuanto más elevada es la concentración de etanol en la gasolina, más ancha es la franja que define la región donde ocurre total solubilidad, como se observa en la parte superior del diagrama. En temperaturas muy bajas, este efecto es menos intenso, pero, de todos modos,

el etanol siempre actúa como un solvente entre la gasolina y el agua, reduciendo los riesgos de separación de la fase acuosa de la gasolina<sup>14</sup>. En la Tabla 2 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.

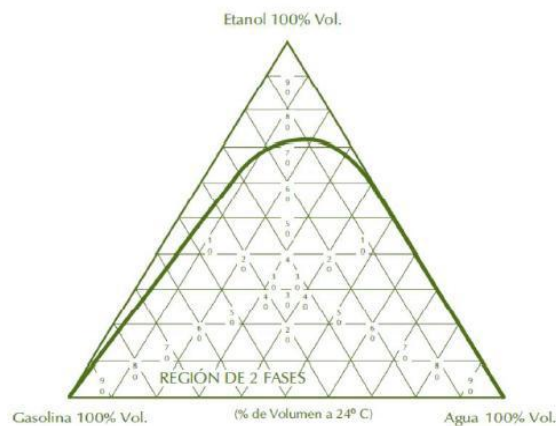
**Tabla 2. Modificaciones requeridas para vehículos**

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.

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.

**Figura 6. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-etanol**



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

### 3.3 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

**3.3.1 Método gravimétrico.** La técnica de ganancia 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 propiedades pueden ser estudiados: cambios de dureza, peso, y volumen.

**3.3.2 Índice de hinchamiento.** El índice de 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 la disolución de estos, sin embargo, cuando los polímeros son termoplásticos como el caso del (nylon 6,6) 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 índice de hinchamiento depende de la temperatura y de la calidad del solvente<sup>17</sup>.

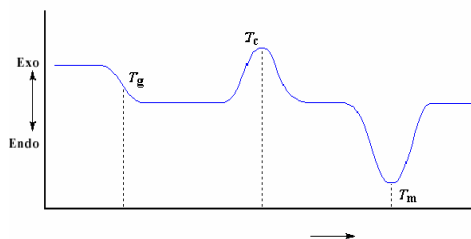
Las técnicas usadas para los experimentos de hinchamiento dependen del tipo de medición que se haga, esto es volumétrico o gravimétrico. En general se recomienda la técnica volumétrica ya que por la gravimétrica pueden existir errores por el material soluble extraído por el solvente y la pérdida de solvente por evaporación durante las mediciones<sup>18</sup>.

**3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).** La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS. Por sus siglas en inglés), 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”<sup>19</sup>.

**3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Con el termo gramas determinamos las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>), de fusión (T<sub>m</sub>) y de cristalización (T<sub>c</sub>), tal como se esquematiza en la Figura 7, así como las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y de cristalización ( $\Delta H_c$ ) del polímero en sus diferentes etapas de procesado.

Figura 7. Esquema general calorimetría diferencial de barrido (DSC)



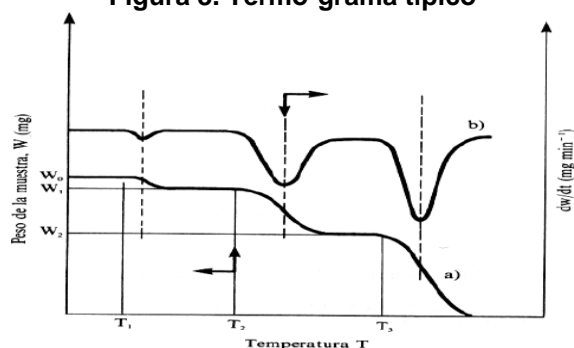
Fuente: [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UPC/AVAILABLE/TDX.pdf](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX.pdf)

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 termograma 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 valores de la entalpía de fusión  $\Delta H_m$  y de la entalpía de cristalización  $\Delta H_c$  se pudo estimar un porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) asociado al polímero estudiado como el cociente entre  $(\Delta H_m / \Delta H_c)$  y el valor teórico de la entalpía fue para un Nylon 6,6 supuesto 100% cristalino ( $\Delta H_m^0 = 196 \text{ J/g}$ )<sup>20</sup>.

**3.3.5 Análisis termo-gravimétrico (TGA).** El termo gravimetría está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se aumente su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  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<sup>20</sup>.

En la Figura 8 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 micro-analíticamente con el tiempo y temperatura en aire o nitrógeno.

Figura 8. Termo-grama típico



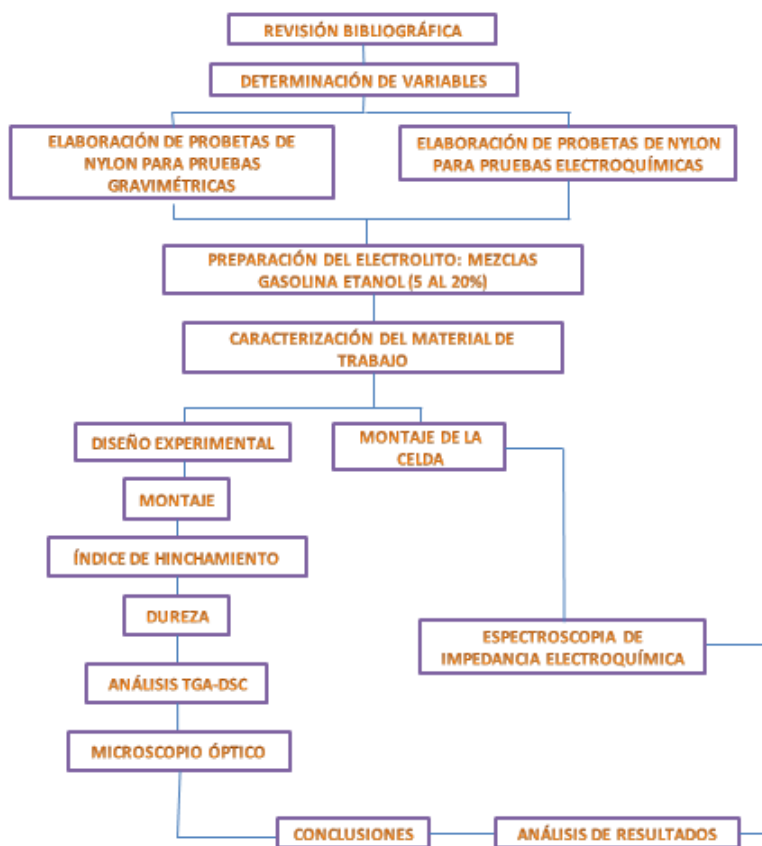
**Fuente:** [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Analisis\\_termico.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Analisis_termico.pdf)

**3.3.6 Microscopio Óptico.** 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.<sup>21</sup>

## 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. En la figura 9 se muestra el diagrama de flujo con la metodología seguida.

Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología



Fuente: El Autor

Medidas importantes de seguridad, fueron tenidas en cuenta antes de comenzar la fase experimental. Un ejemplo de esto, se muestra en el protocolo de seguridad del etanol en el 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 etanol-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. (Ver marco teórico).

**4.1.2 Índice de hinchamiento.** Para determinar el índice de hinchamiento del material en estudio, se empleó la ecuación (1). Se calculó el porcentaje de volumen para cada una de las probetas y la absorción del electrolito con el tiempo de inmersión.

$$\% \text{ Ganancia de Volumen} = \frac{V_i - V_0}{V_i} * 100 \quad (1)$$

Siendo  $V_i$  el volumen inicial de la probeta antes de la inmersión y  $V_0$  el volumen de la probeta a los tiempos utilizados de degradación.

**4.1.3 Ganancia de peso.** Para determinar la ganancia de peso del material en estudio, se realizaron los cálculos según la ecuación (2), calculando el porcentaje de aumento de masa para cada una de las probetas, determinando el deterioro de estas, con el tiempo de inmersión.

$$\% \text{ Ganancia de Peso} = \frac{W_i - W_0}{W_i} * 100 \quad (2)$$

Siendo  $W_i$  el peso inicial de la probeta antes de la inmersión y  $W_0$  el peso de la probeta a los tiempos utilizados de degradación.

**4.1.4 Método gravimétrico.** Las probetas obtenidas fueron pesadas y sometidas al proceso de degradación en el cual se usó como medio de hidrólisis, mezclas de etanol-gasolina. Luego, 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 5 recipientes utilizados (correspondientes a 7, 14, 21 y 28 días de degradación).

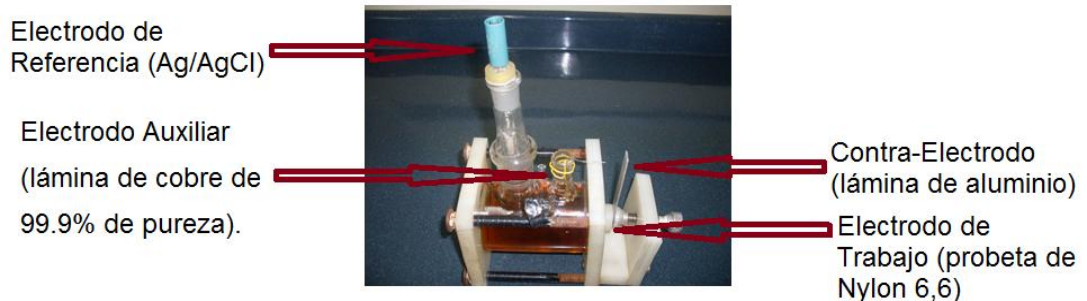
Todos los recipientes con sus correspondientes probetas, fueron colocados durante el tiempo determinado para cada uno en un baño ultrasónico durante cinco minutos en alcohol industrial. Posteriormente las probetas fueron retiradas

regularmente del alcohol y pesadas inmediatamente, en seguida, fueron colocadas en un secador, las cuales, fueron nuevamente pesadas y evaluadas.

**4.1.5 Caracterización Química.** Para la evaluación de la resistencia a la degradación en el combustible, se seleccionaron probetas poliméricas para ponerlas en contacto directo con el combustible. La caracterización química del material se realizó mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y Termo-gravimetría (TGA).

**4.1.5.1 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 Nylon 6,6), un contra-electrodo (lámina de aluminio) y un electrodo auxiliar (lámina de cobre de 99.9% de pureza). Lo anterior se puede observar en la figura 10.

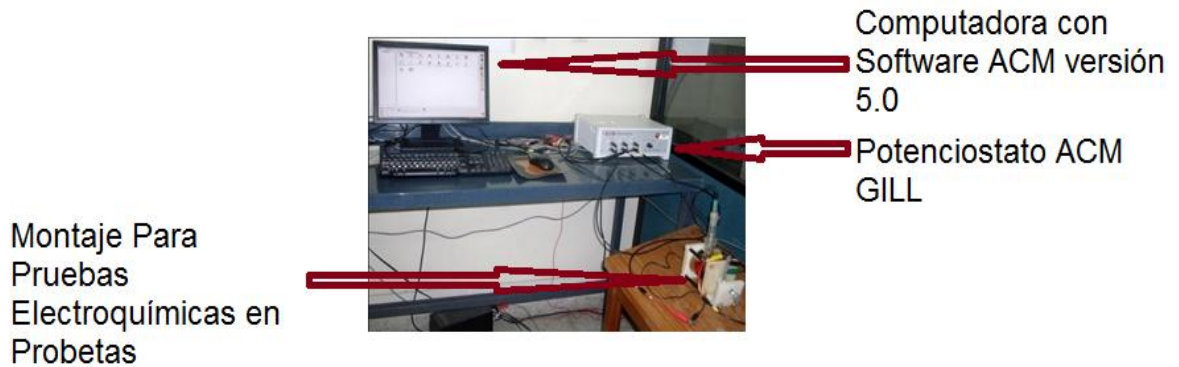
**Figura 10. Fotografía del montaje para pruebas electroquímicas en probetas**



**Fuente:** El Autor

Como el aluminio es muy estable y reproducible se usó de contra-electrodo para mayor eficacia en los resultados, el Nylon 6,6 fue el material en estudio con un área de exposición al electrolito de  $1\text{cm}^2$ . La celda plana se conectó al Potenciostato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109, como se muestra en la figura 11.

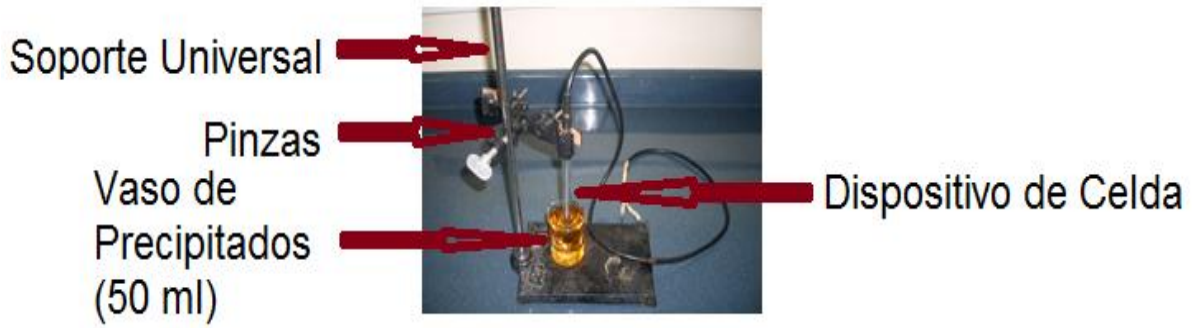
**Figura 11. Fotografía de la celda plana conectada al potencióstato ACM Gill conectado a una computadora con software ACM versión 5.0**



**Fuente:** El Autor

Los ensayos electroquímicos para el seguimiento de la solución se realizaron en un montaje utilizando un dispositivo de celda, un vaso de precipitados (50 ml) y un soporte universal con pinzas como se muestra en la figura 12.

**Figura 12. Fotografía del montaje para pruebas electroquímicas en soluciones**



**Fuente:** El Autor

El seguimiento de la solución se realizó conectando la celda al Potenciostato ACM GILL conectado a la computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109, como se muestra en la figura 13.

**Figura 13. Fotografía de la celda conectada al potencióstato ACM Gill conectado a una computadora con software ACM versión 5.0**



Montaje Para Pruebas

Electroquímicas en Soluciones

Fuente: El Autor

**4.1.5.2 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, 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.

**4.1.5.3 Análisis termo-gravimétrico (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 (Te) en el punto final de la transición es determinada y comparada con la temperatura de transición teórica (Tf) del material. Obteniendo como resultado Tf=358.28 °C y Te=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.

**4.1.5.4 Microscopio óptica.** Se llevó a cabo un análisis de las imágenes obtenidas en el microscopio óptico Olympus B 51 x, ver Tabla 6. Con el fin de determinar las características superficiales del polímero.

## 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 fueron del 5 al 20% de etanol en la gasolina.

En la Tabla 3, se presenta un resumen de las variables que más influyeron en los ensayos propuestos, con sus respectivos niveles.

**Tabla 3. Variables utilizadas**

VARIABLE	NIVEL
Temperatura	Constante
Concentración de Bioetanol	Variable
Tiempo de exposición	Variable
Material	Constante

**Fuente:** El autor

Para evaluar la influencia de cada variable independiente, la interacción entre ellas y la variable dependiente (Velocidad de daño), 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, con la experimentación requerida.

La Tabla 4, muestra la forma en la cual se distribuyeron las probetas para cada uno de los ensayos.

**Tabla 4. Distribución de probetas**

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

**Fuente:** El autor

#### 4.2.1 Caracterización de los componentes del electrolito

- Características y caracterización química del etanol (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 etanol (Ver Anexo D).

En la Tabla 5, se muestran las propiedades de la gasolina y el etanol

**Tabla 5. Propiedades de la gasolina y etanol**

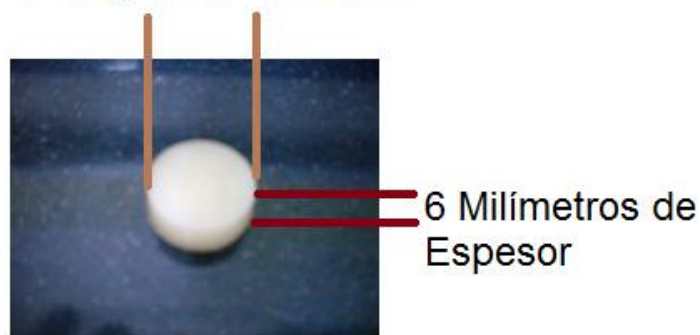
PARÁMETRO	UNIDAD	GASOLINA	ETANOL
Poder calorífico	KJ/kg	43.500	28.225
Densidad	Kg/litro	0.75	0.792
Octanaje	-	90-100	102-130
Calor de vaporización	KJ/kg	330-400	842-930
Aire/combustible	-	14.5	9.0
Presión de vapor	Kpa	40-65	15-17
Temperatura de ignición	°C	220	420
Solubilidad en agua	% en vol.	0	100

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

**4.2.2 Preparación de las probetas.** Se realizó el corte de muestras a partir de un tocho de Nylon 6,6 con las dimensiones adecuadas, de 1 pulgada de diámetro y 6 milímetros de espesor según Norma (ASTM D395) como se muestra en la figura 14, y perforación de agujeros de 1 / 16 pulg, agujero 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. 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.

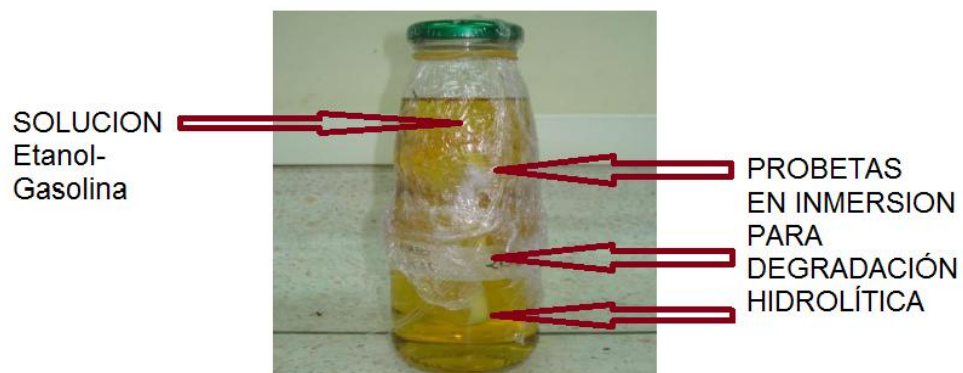
**Figura 14. Fotografía de la preparación de probetas  
1 Pulgada de Diámetro**



**Fuente:** El auto

**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-etanol con porcentajes de 5, 10, 15, 20 y 100% etanol se vertieron en recipientes de 300 ml de volumen con sus respectivos rótulos y así realizar las pruebas gravimétricas, dureza, hinchamiento y electroquímica (EIE) dicho montaje pueden ser observados en la Figura 15.

**Figura 15. Fotografía del ensayo de inmersión**



**Fuente:** El autor

### 4.3 EQUIPOS Y MATERIALES

Equipos y materiales empleados en la experimentación, se muestran en la siguiente Tabla 6, siendo estos de gran utilidad y los que brindaron mayor eficiencia, obteniendo unos resultados confiables.

Tabla 6. Materiales y equipos usados en el proyecto

<p><b>ELECTRODO DE COBRE</b></p> 	<p><b>ELECTRODO AG/AGCL</b></p> 	<p><b>LAMINA DE ALUMINIO</b></p> 
<p><b>CELDA PLANA</b></p> 	<p><b>BAÑO ULTRASÓNICO</b></p> 	<p><b>BALANZA</b></p> 
<p><b>PLANCHA DE CALENTAMIENTO</b></p> 	<p><b>CABINA EXTRACTORA DE GASES</b></p> 	<p><b>MICROSCOPIO OLYMPUS BX 51</b></p> 
<p><b>MULTÍMETRO</b></p> 	<p><b>POTENCIOSTATO/ GALVANOSTATO ACM GILL</b></p> 	<p><b>SOPORTE UNIVERSAL Y PINZAS</b></p> 
<p><b>CALIBRADOR</b></p> 	<p><b>DISPOSITIVO DE CELDA</b></p> 	<p><b>DURÓMETRO SHORE TYPE D</b></p> 

Fuente: El Autor

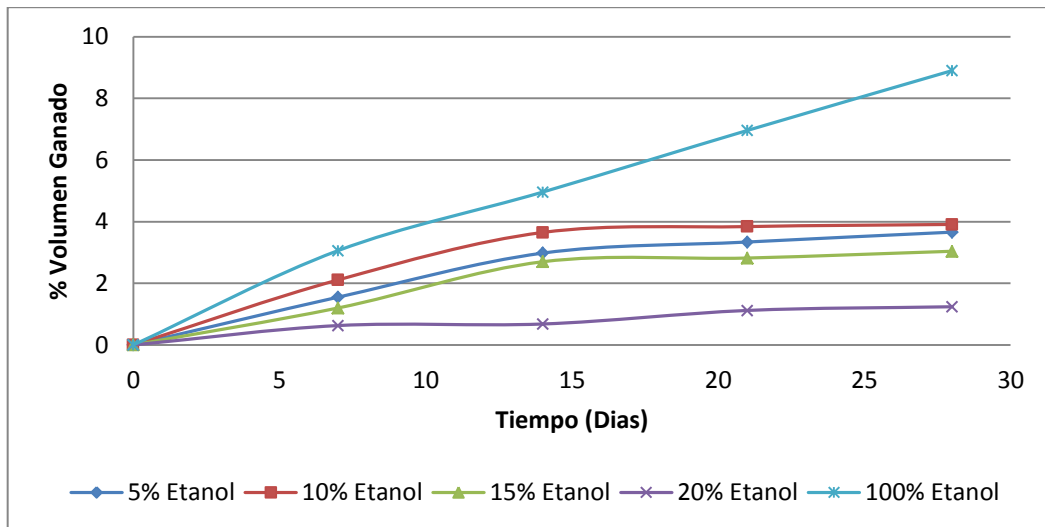
## 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Estos ensayos fueron realizados al Nylon 6,6; este material se utiliza donde se requieren más de una de las siguientes propiedades: resistencia química, alta tenacidad, rigidez, buena resistencia a la abrasión, a los hidrocarburos y al calor.

### 5.1 ÍNDICE DE HINCHAMIENTO

En la Figura 16 se muestra el porcentaje de mezcla que absorbió el polímero sometido a las mezclas E5 – E100. Una mayor absorción contribuye al hinchamiento del polímero, causando extrusión o desgaste excesivo.

Figura 16. Variación del % volumen ganado del nylon 6,6 durante la inmersión a 25° C.



Fuente: El Autor

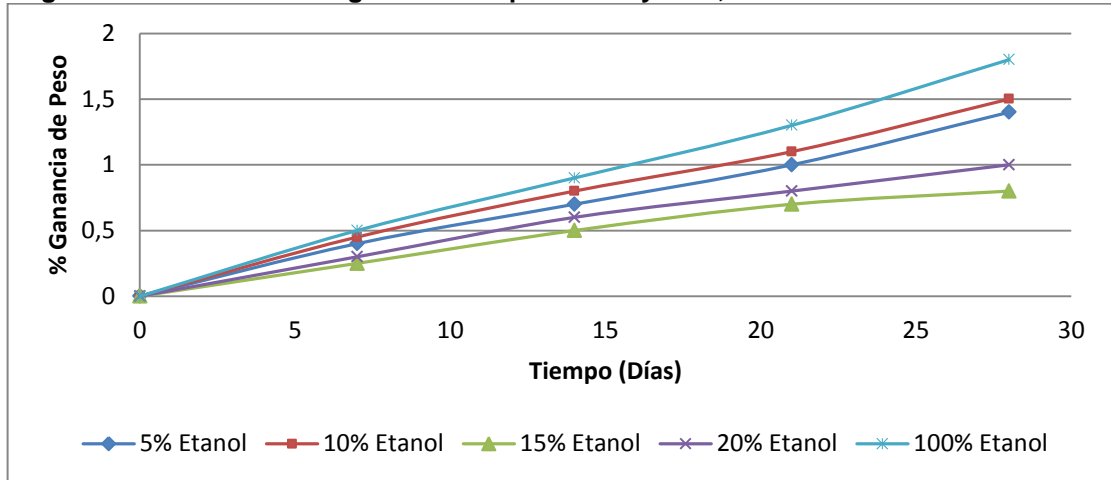
En el anexo F se presentan los resultados de análisis gravimétricos e hinchamiento que obtuvo el material durante el proceso de inmersión en las distintas mezclas.

### 5.2 GANANCIA DE PESO

En la Figura 17 se muestra qué al aumentar la concentración de etanol en la mezcla, el porcentaje de ganancia de masa del Nylon 6,6 aumenta, generando un cambio en las propiedades físicas del material. En las mezclas E5 y E10 el porcentaje de ganancia de masa fue de 1,4% y 1,5% respectivamente, en comparación con el 0,8% para la E15 y 1% para la E20, esto es debido a que el

electrolito es higroscópico. En la mezcla E100 el etanol actúa como disolvente de la humedad presente, causando un aumento de peso del 1,8%.

**Figura 17. Variación del %ganancia de peso del nylon 6,6 durante la inmersión a 25 °C**



**Fuente:** El Autor

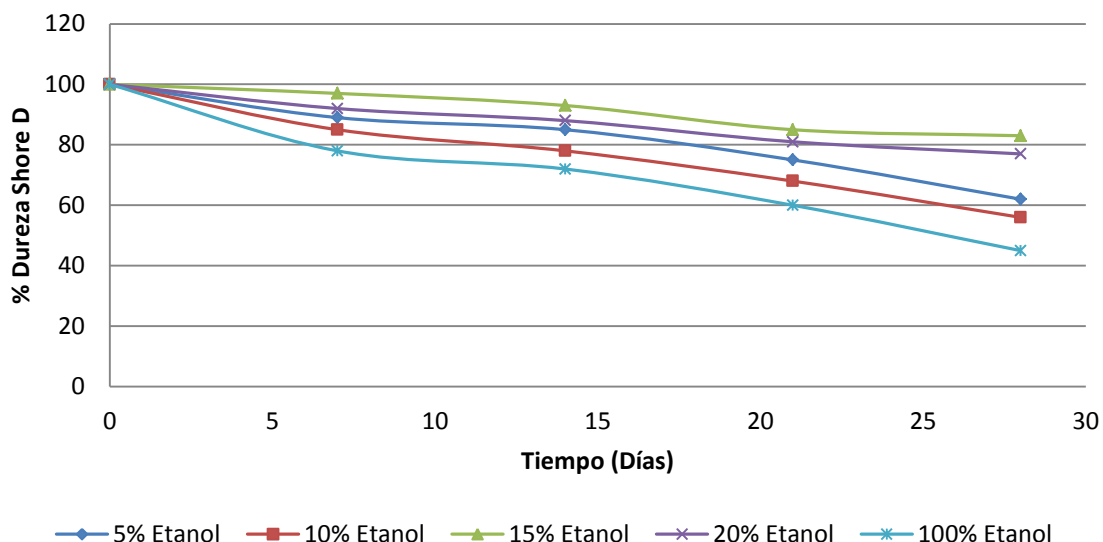
La ganancia de peso y el hinchamiento están interrelacionados, ocurriendo estos procesos simultáneamente. El porcentaje de agua absorbida cambia a mayor concentración de etanol. Por lo tanto en las mezclas E5 y E10 hay mayor absorción de agua, debido a la alta afinidad del grupo amida del polímero, con el grupo hidroxilo de la mezcla, facilitando la absorción de etanol, mientras que las mezclas E15 y E20 no alcanzan altos niveles de absorción, la mezcla E100 tuvo una absorción mayor a las demás.

### 5.3 DUREZA

Se tomó la dureza en 3 puntos de la sección transversal de las probetas utilizando un durómetro Shore tipo D, que trabaja con una escala de [0 – 100%], las diferentes medidas de dureza obtenidas para el Nylon, dieron como resultado una dureza shore promedio de 80D, antes de la inmersión.

La figura 18, muestra los valores de porcentaje de dureza del Nylon 6,6 durante la inmersión en mezclas de etanol-gasolina. Las muestras de Nylon 6,6 expuestas en las mezclas de E5 - E100 presentaron diferente comportamiento en cuanto a la dureza. En todos los combustibles la dureza disminuyó, las muestras sumergidas en E5, E10, y E100 tuvieron una mayor disminución en porcentaje de dureza shore D, 38 %, 44% y 55 %, respectivamente, que comparado con el 17% en E15 y 23% para E20, indican que la presencia de etanol no afecta la dureza del material, dado que el etanol puede actuar como plastificante.

**Figura 18.** Variación del % de dureza del Nylon 6,6 durante la inmersión a diferentes Concentraciones a 25<sup>o</sup> C.



**Fuente:** El Autor

De acuerdo a los resultados de los análisis hechos en el Nylon 6,6, pese al cambio de peso y de dureza en las muestras, puede decirse que este polímero presenta compatibilidad con E15 y E20, es decir, la ganancia de peso no resulta ser significativa. La dureza del material disminuyó, mientras que la ganancia de peso aumentó luego de la inmersión en ambos combustibles, lo cual podría afectar el material a largos tiempos de permanencia del material en contacto con la mezcla. Según esto, la presencia de etanol en el combustible no genera cambios adicionales con las mezclas E15 y E20 sobre las propiedades físicas de esta material.

#### **5.4 IMÁGENES DE LA MORFOLOGÍA DEL MATERIAL ENSAYADO**

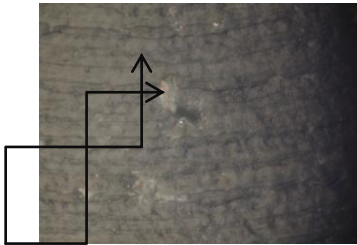
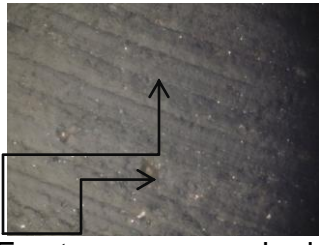

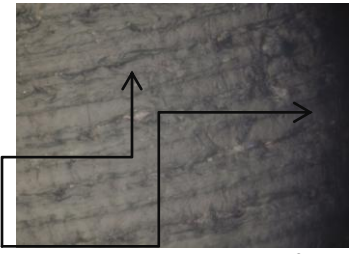
La observación de las superficies de las probetas se realizó en el microscopio de polarización Olympus BX51, con el fin de determinar los cambios superficiales que presentaron las probetas al estar expuestas en el electrolito a diferentes tiempos de inmersión, comparados con los de la probeta inicial mostrada en la figura 19.

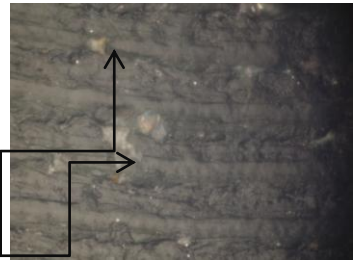
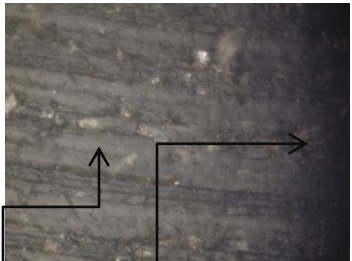
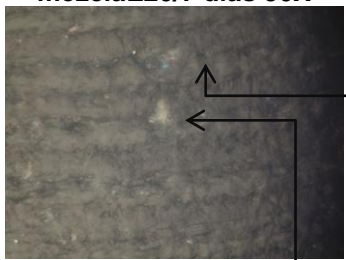
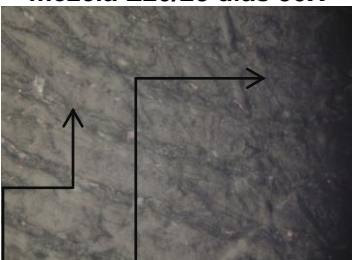


**Figura 19. Fotografía de la probeta inicial**



**Fuente:** El Autor

En las figuras, de la 20 a la 29, se observan las superficies de los discos de Nylon sometidos al proceso de degradación y también, la superficie generada al fracturar las estas muestras, después de permanecer 28 días en una ambiente de mezcla etanol-gasolina. Se observa un moderado nivel de rugosidad en la superficie y presencia de defectos en forma de cavidades irregulares.

<p><b>Figura 22. Fotografía de disco en mezcla E10/7 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie del Nylon 6,6</p>	<p><b>Figura 23. Fotografía de disco en mezcla E10/28 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie del Nylon 6,6</p>
<p><b>Figura 20. Fotografía de disco en mezcla E5/7 días 50X</b></p>  <p>Fractura en superficie del Nylon 6,6</p>	<p><b>Figura 21. Fotografía de disco en mezcla E5/28 días 50X</b></p>  <p>Rugosidad en superficie del Nylon 6,6</p>

<p><b>Figura 24. Fotografía de disco en mezcla E15/7 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie del Nylon 6,6</p>	<p><b>Figura 25. Fotografía de disco en mezcla E15/28 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie del Nylon 6,6</p>
<p><b>Figura 26. Fotografía de disco en mezcla E20/7 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie de Nylon 6,6</p>	<p><b>Figura 27. Fotografía de disco en mezcla E20/28 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie de Nylon 6,6</p>
<p><b>Figura 28. Fotografía de disco en mezcla E100/7 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie de Nylon 6,6</p>	<p><b>Figura 29. Fotografía de disco en mezcla E100/28 días 50X</b></p>  <p>Fractura y presencia de rugosidad en superficie de Nylon 6,6</p>

**Fuente:** El Autor

En estas imágenes se observa que las muestras de nylon inmersas en las mezclas E5, E10, E15, E20 y E100, presentaron un considerable grado de degradación hidrolítica después de 28 días de inmersión. Es posible que las muestras ensayadas, se degraden sin solubilizarse los productos de degradación, sabiendo que el ensayo se realizó a temperatura ambiente.

## 5.5 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

**5.5.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).** Los ensayos electroquímicos de todas las probetas, se realizaron en el rango de frecuencia de barrido de 20.000 Hz a 0.01 Hz, una amplitud de 90 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos. El equipo Potencio-tato Galvanos-tato ACM GILL, utilizado para estas pruebas se muestra en la Tabla 6.

Para la interpretación de los diagramas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), se ha propuesto que los componentes del sistema representen los diferentes elementos eléctricos. Se definen tres regiones: la región del electrolito (mezcla etanol-gasolina), la interfase entre el electrolito y la probeta degradada o poros del material y el *bulk* del material.

Entre las mezclas existe un comportamiento de fase acuosa alta para el polímero, el cual es un material de muy baja conductividad y capacitancia. Una inestabilidad en el diagrama de impedancia se muestra a bajas frecuencias, debido a la difusividad iónica del electrolito en el material.

En el caso del espectro de impedancias mostrado, el suministro de señales de tipo senoidal dentro de un intervalo de frecuencias de varios órdenes de magnitud, hace posible identificar las diferentes zonas de frecuencia características. En altas frecuencias, la respuesta electroquímica se atribuye a propiedades del electrolito. La lectura de la resistencia del electrolito,  $R_1$ , se determina en la región de impedancia independiente de la frecuencia de los espectros de Bode-logaritmo del módulo de la impedancia. Para frecuencias intermedias, el análisis del sistema corresponde a la interfase electrolito y probeta degradada. La zona de bajas frecuencias se relaciona a los procesos de transferencia de masa y de difusión, relacionados con la degradación del Nylon 6,6.

En la figura 30, se muestra los espectros de Nyquist, con semicírculos que muestran la tendencia a ser más pequeños con el aumento en la concentración de etanol en la mezcla. En la figura 31, se observan valores cercanos a 90 grados en la gráfica de ángulo de fase contra frecuencia, en el intervalo de altas frecuencias. Lo anterior es indicio de un comportamiento capacitivo en la región del electrolito, con procesos relacionados de transferencia de carga.

El diagrama de raíz real ( $Z'$ ), contra raíz imaginaria ( $Z''$ ) o diagramas de Nyquist, es el más utilizado para reportar los resultados de los ensayos de EIE. Sin embargo, los diagramas de Bode son muy útiles para interpretar la información de los experimentos, ya que se cuentan con mayores elementos para aproximar lo que sucede en el sistema polímero-electrolito.

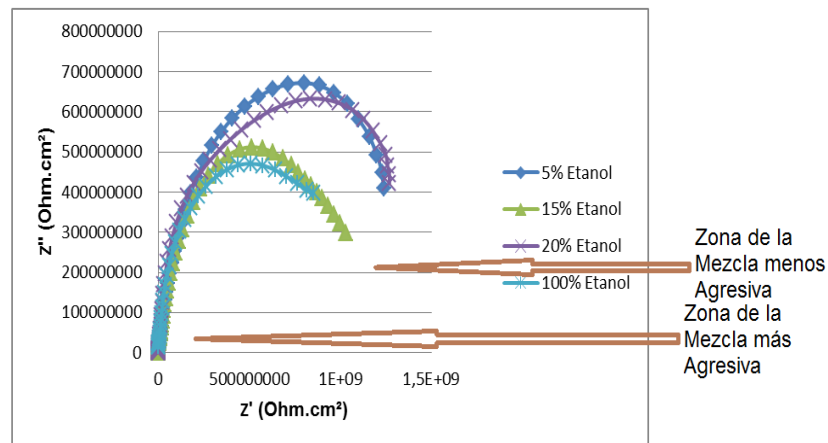
A mayor tiempo de degradación, el ángulo de fase disminuye en bajas frecuencias, hasta llegar a valores cercanos a  $5^\circ$ , advirtiéndose un cambio en las reacciones interfaciales del sistema probeta de Nylon-mezcla. Este cambio, corresponde a la transición de transferencia de carga a transferencia de masa combinado con el

fenómeno de difusión. Se aprecia claramente, un incremento de la respuesta capacitiva con el tiempo de prueba.

En la figura 32 se observan las zonas en los espectros de bode que representan los mecanismos de control que predominan desde altas hasta bajas frecuencias, teniendo como analogía el mecanismo por transferencia de carga en ángulos de fase mayores a  $75^\circ$ , mecanismo de transferencia de masa en ángulos menores a éste y el fenómeno de difusión en la región ángulos de fase cercanos a  $45^\circ$ .

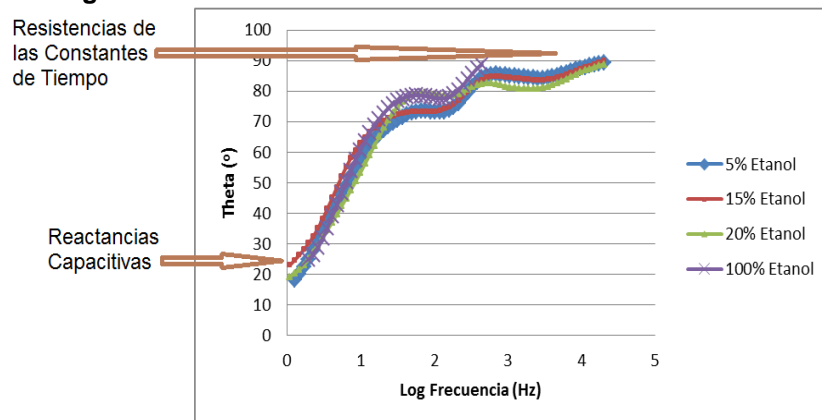
Las secuencias de los seguimientos de estos procesos presentados, exhiben la potencialidad de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica en la evaluación del deterioro de Nylon 6,6, en contacto con las mezclas etanol-gasolina. Así mismo, es posible aproximar los mecanismos que predominan para el inicio y desarrollo del proceso de degradación del polímero.

**Figura 30. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 0 días a diferentes concentraciones**



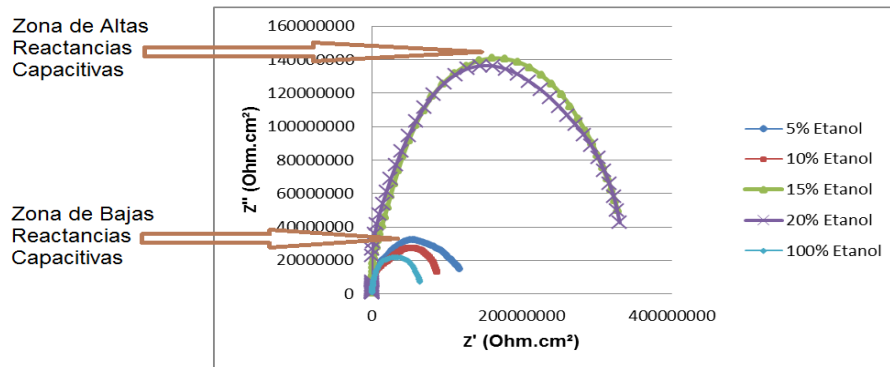
Fuente: El Autor

**Figura 31. Diagrama experimental de Bode-ángulo de fase para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 0 días a diferentes concentraciones**



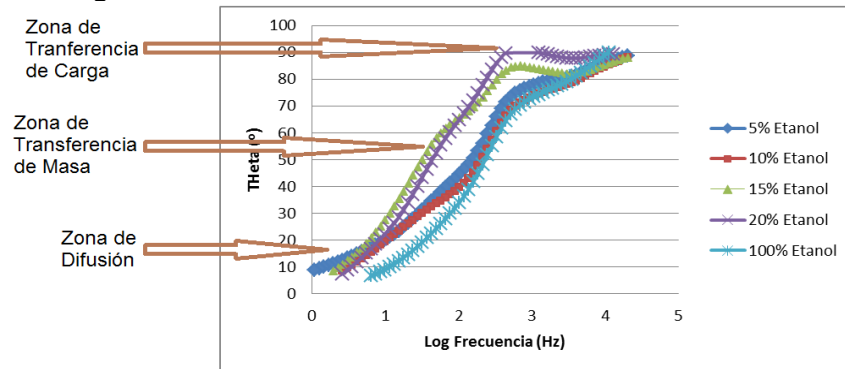
Fuente: El Autor

**Figura 32. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 28 días a diferentes concentraciones**



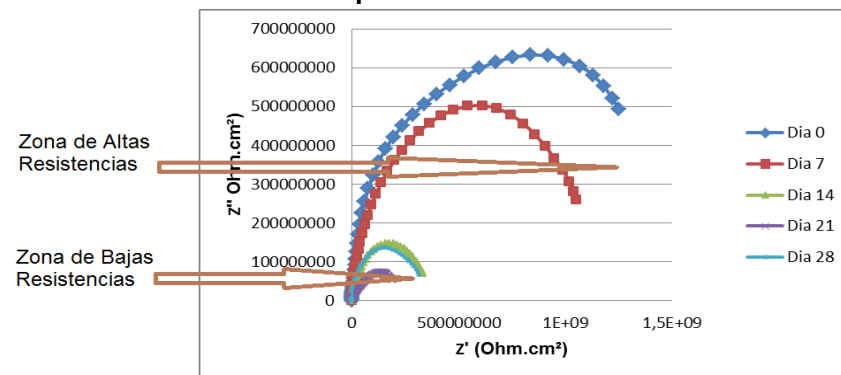
Fuente: El Autor

**Figura 33. Diagrama experimental de Bode-ángulo de fase para el Nylon 6,6 en mezcla gasolina-etanol a 28 días a diferentes concentraciones**



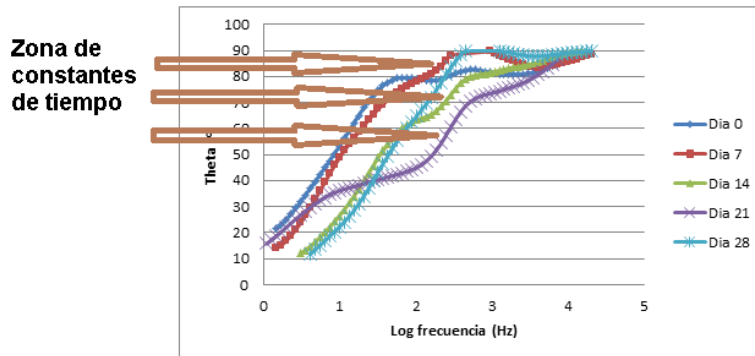
Fuente: El Autor

**Figura 34. Diagrama experimental de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla e20 a diferentes tiempos de inmersión**



Fuente: El Autor

**Figura 35. Diagrama experimental de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla E20 a Diferentes Tiempos de Inmersión**

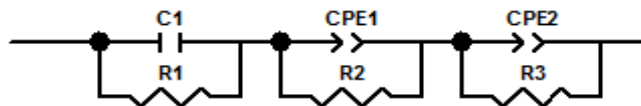


Fuente: El Autor

**5.5.1.1 Descripción del circuito equivalente.** Con el modelo de circuito eléctrico asociado a los componentes del sistema, se hacen los análisis de los diagramas de EIE experimentales al aplicar señales de potencial senoidal en un intervalo de frecuencias de varios órdenes de longitud.

En la Figura 36, se describen los semicírculos que corresponden a un arreglo de resistencia y capacitor en paralelo (también llamado circuito RC o constante de tiempo), junto con las constantes de fase correspondientes a los cambios de mecanismo de control que se presentan en el proceso. En el máximo del semicírculo de la figura 32 se obtiene la mayor reactancia capacitiva de la constante de tiempo. La extrapolación de los extremos del semicírculo hacia el eje real corresponde a valores de resistencias. El ángulo de fase en el diagrama Bode-ángulo de fase describe curvas variantes con la frecuencia, cuyos valores mínimos corresponden a la reactancia capacitiva y los mayores, a las resistencias de las constantes de tiempo del sistema como se registra en la Tabla 7.

**Figura 36. Circuito eléctrico simulado en ZVIEW utilizado para describir el sistema electroquímico de las probetas**



Fuente: El Autor

A partir de los cortes de los semicírculos con la componente real de la impedancia,  $Z'$  se encontró los valores de resistencia eléctrica de la probeta al inicio y al final del ensayo. En vista que estos valores de resistencia eléctrica, no pueden corresponder a un posible contacto eléctrico con el soporte metálico, puesto que el valor de la resistencia en estos casos sería del orden de Ohmios, los valores de

resistencia eléctrica medidos corresponden a fenómenos de transferencia de masa asociados al polímero.

Las medidas de resistencia eléctrica, permiten inferir que al someter el polímero al contacto con mezclas E15, y E20, su resistencia eléctrica no aumenta considerablemente. Por otro lado al comparar la resistencia eléctrica de las probetas antes de la inmersión y las sometidas a las mezclas E5, E10, y E100 se observa que la conductividad en el polímero es sensible a la ganancia de agua como es de esperarse en este tipo de material polimérico termoplástico.

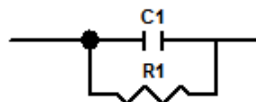
**Tabla 7. Valores de Resistencia y capacitancia para el sistema Nylon-mezcla (gasolina-etanol) y etanol puro**

DÍAS	MEZCLA	C1 (F)	R1 (Ohm*cm <sup>2</sup> )	CPE1 (F)	R2 (Ohm*cm <sup>2</sup> )	CPE2 (F)	R3 (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Error %	Chi-Squared
0	E5	1,694E-10	5,4947E06	0,991	1,9553E07	0,889	1,432E09	9,766	0,00726
0	E10	5,798E-11	1,6235E06	0,994	1,8027E07	0,831	1,057E08	3,447	0,00419
0	E15	4,039E-11	8,1479E08	0,912	2,9079E06	0,897	4,984E08	7,738	0,00992
0	E20	7,742E-11	1,1767E08	0,929	4,3591E08	0,943	1,126E08	3,617	0,00412
0	E100	2,302E-10	4,5299E06	0,995	6,4871E07	0,865	9,849E08	4,478	0,00375
28	E5	4,204E-11	1,9327E07	0,911	5,5641E07	0,873	1,347E07	1,668	0,00434
28	E10	7,695E-11	1,3768E07	0,929	2,3407E07	0,867	6,606E07	5,578	0,00394
28	E15	8,018E-10	4,8589E08	0,926	6,8802E06	0,834	6,83E08	9,653	0,00569
28	E20	2,304E-11	1,3269E08	0,958	9,4011E07	0,882	1,615E08	2,022	0,00206
28	E100	9,990E-11	9,3265E06	0,964	3,6323E07	0,910	2,858E07	9,615	0,00199

Fuente: El Autor

En la Figura 20, se describe el semicírculo que corresponde a un arreglo de resistencia y capacitor en paralelo (también llamado circuito RC o constante de tiempo), que corresponden a los valores en el seguimiento del electrolito (Tabla 8). La lectura de la resistencia del electrolito R1 indica que en la mezcla E15, y E20 se disminuye la reactancia capacitiva y la resistencia del sistema para la solución etanol-gasolina, debido a la presencia de la fase acuosa. Por otro lado al comparar la resistencia eléctrica de las probetas antes de la inmersión y las sometidas a las mezclas E5, E10, y E100 se observa un aumento de la reactancia capacitiva y la resistencia del sistema para la solución etanol-gasolina, debido al efecto plastificante de la mezcla etanol-gasolina.

**Figura 37. Circuito eléctrico simulado en ZVIEW utilizado para describir el sistema electroquímico de la solución**



Fuente: El Autor

**Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia para la mezcla (gasolina-etanol) y etanol puro**

DÍAS	MEZCLA	C1 (F)	R1 (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Error%	Chi-Squared
0	E5	1,042E-10	7,98E07	0.99	0.0192
0	E10	6,274E-10	6,89E07	1.55	0,0826
0	E15	5,834E-10	4,73E07	0.54	0,0037
0	E20	6,406E-10	2,12E06	1.38	0,0071
0	E100	3.629E-10	3,42E06	0.67	0.0042
28	E5	3,151E-10	9,60E08	3.66	0.0246
28	E10	6.070E-10	8,10E08	4.20	0.0043
28	E15	7.923E-10	6,86E07	2.43	0.0019
28	E20	2.598E-10	1,60E07	1.68	0.0072
28	E100	8.867E-10	3,61E06	1.67	0.0012

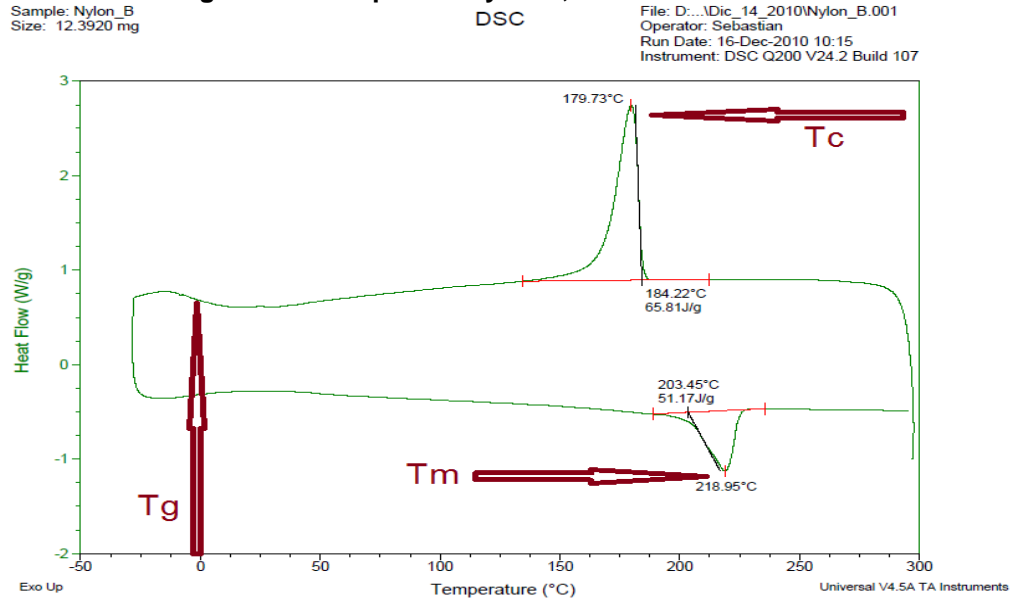
**Fuente:** El Autor

**5.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Las medidas de DSC presentadas a continuación señalaron cambios importantes en las temperaturas y entalpías de fusión y de cristalización como consecuencia de la inmersión del Nylon 6,6 en las mezclas E20, y E100. En la Figura 22, se muestra el termo-grama para la muestra original (antes de la inmersión), donde se observa un primer pico de naturaleza endotérmico correspondiente a la fusión del Nylon 6,6 localizado a 218,95<sup>o</sup>C con una entalpía asociada de 51,17 J/g. en las Figuras 23 y 24 se presentan los termo-gramas de las probetas inmersas en E20 y E100. Un examen detallado del barrido de calentamiento en el termo-grama de las muestras evaluadas en los combustibles, claramente indica que la inmersión en E20 y E100 ocasiona variaciones significativas de las temperaturas de fusión con respecto a las muestras originales, a valores de 218,53 <sup>o</sup>Cy 219,38 <sup>o</sup>C para ambas muestras. Las entalpías de fusión igualmente cambiaron a valores de 51, 04 J/g para el E20 y 51,60 J/g para el E100. Este resultado indica una variación en la cristalinidad del material al interactuar con los combustibles, pasando de 26,10% en la muestra original a 26,04% en E20 y 26,32% en E100.

Analizando el barrido de enfriamiento en el termo-grama se observa un ensanchamiento de los picos de cristalización para las muestras sumergidas en los combustibles, así como una variación de la temperatura de inicio de la cristalización con respecto a la temperatura de cristalización de la muestra original (179,73<sup>o</sup>C). La anchura de los picos está relacionada con la perfección cristalina. La interacción con las mezclas de etanol-gasolina promueve una distribución cristalina más heterogénea y facilita la cristalización puesto que ésta se inicia a temperaturas y entalpías diferentes (Tc=181,99<sup>o</sup>C para E20 y Tc=179,82 <sup>o</sup>C para E100) y (61,14J/g en E20 y 68,91J/g en E100).El grado de cristalinidad (Xc) de las muestras de Nylon 6,6 se determina mediante el cociente  $\Delta H_m / \Delta H_m^0$ . Donde la entalpía de fusión ( $\Delta H_m^0$ ) del Nylon 6,6 100% cristalino toma el valor de 196 J/g. no obstante la variación significativa de la cristalinidad de las muestras de polímero después de la inmersión en los combustibles de prueba respecto a la

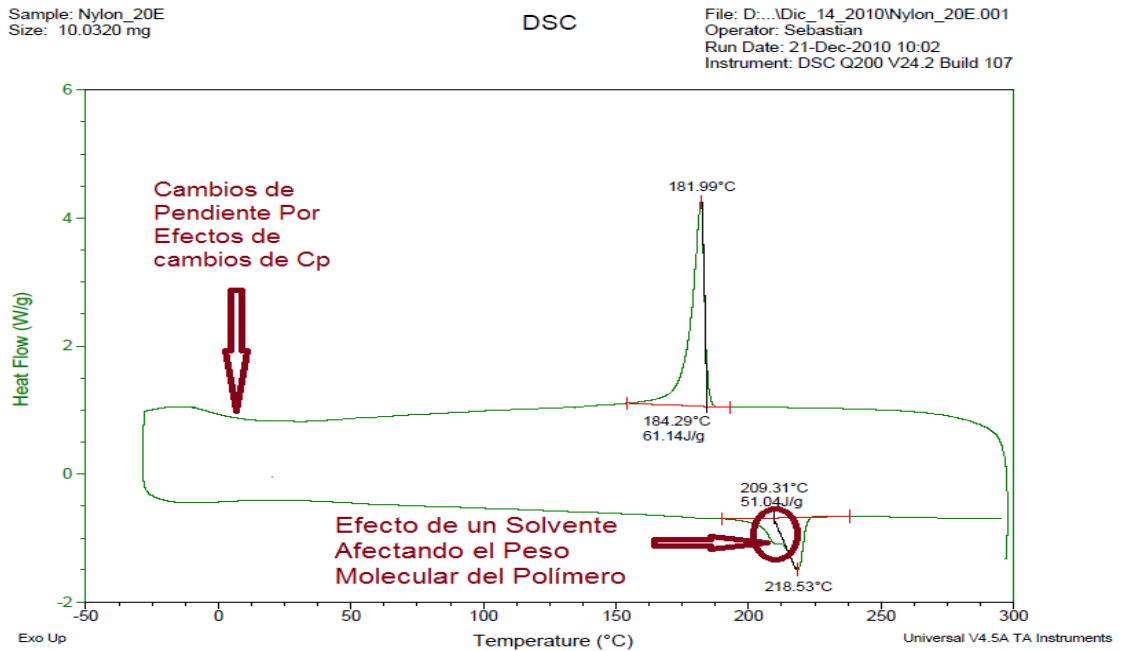
muestra original, los resultados revelan que la interacción con etanol no tuvo una influencia sobre el comportamiento térmico del Nylon 6,6.

**Figura 38. DSC para el Nylon 6,6 antes de inmersión**



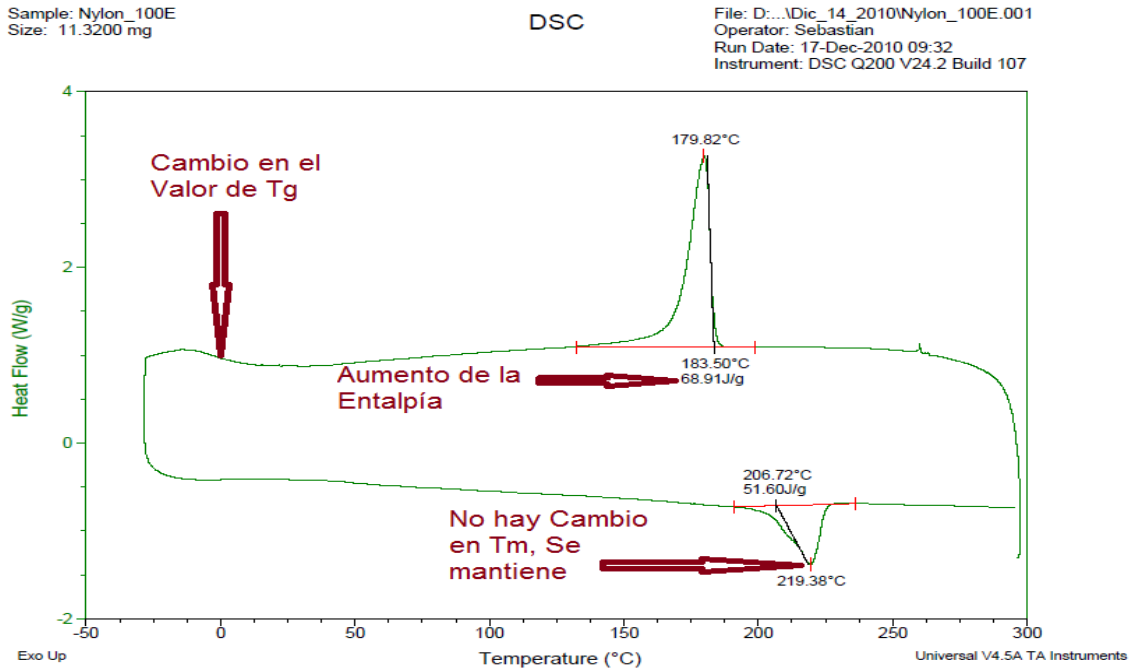
Fuente: El Autor

**Figura 39. DSC para Nylon 6,6 expuesto a E20 por 28 días**



Fuente: El Autor

Figura 40. DSC para Nylon 6,6 expuesto a E100 por 28 días



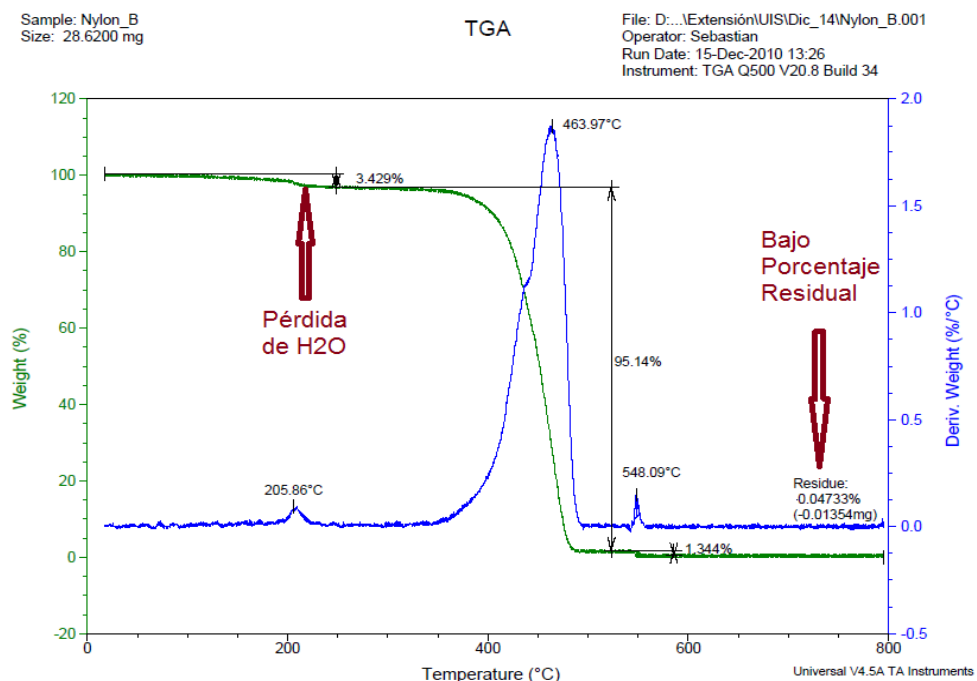
Fuente: El Autor

**5.5.3 Análisis termo-gravimétrico (TGA).** Las Figuras correspondientes al termo-grama para las muestras de cánister (Nylon 6,6) originales e inmersas E20, y E100, donde se presenta la pérdida de peso en función del aumento de la temperatura. En la Figura 23, se muestra el termo-grama para la muestra original. Inicialmente se aprecia una pequeña pérdida de 3,429% alrededor de los 250°C asociada a la pérdida de humedad que usualmente contienen estos materiales. Seguidamente tiene lugar la descomposición del polímero a 463,97°C, con una pérdida de material de 95,14% y un residuo 0.04733% asignado a la presencia de rellenos.

En la Figura 24, se muestra el termo-grama TGA para la probeta evaluada en E20. Se encontró una pequeña pérdida de peso inicial 3,392% de cerca de 250°C, ligeramente mayor que la pérdida de peso inicial de la muestra original, indicando la absorción de gasolina 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, alrededor de 461,47°C con una pérdida de material de 95,90% y un peso remanente de 0.2550%. Este hecho indica que la estabilidad térmica del Nylon 6,6 disminuye un poco después de haber sido expuesta a gasolina.

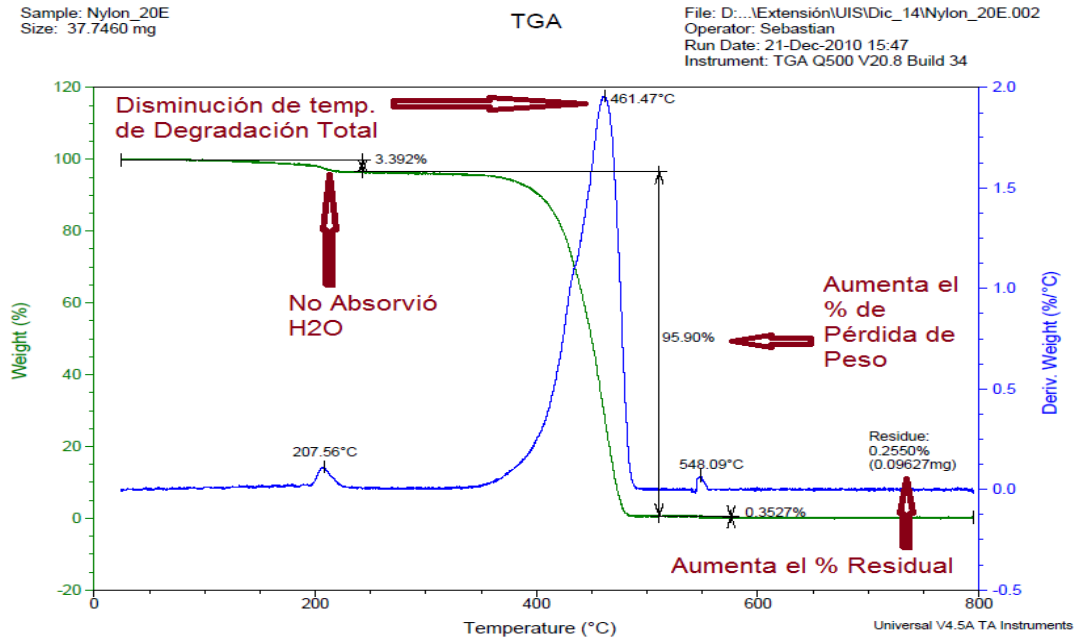
En la Figura 25 se presenta el TGA de la muestra inmersa en las mezcla E100, la pérdida inicial de material aumentó con respecto a la exhibidas por la muestra original y las inmersa en E20 a un valor de 4,121% alrededor de 250<sup>0</sup>C, este resultado confirma la absorción tanto de gasolina como de etanol mostrado en los ensayos de ganancia de masa de este material. La descomposición total del polímero ocurre a una temperatura de degradación media similar a la de las muestras en E20 (460,75<sup>0</sup>C). Finalmente se observa una pérdida de material de 94,52% y un peso remanente de 0,7850%. No se presentaron cambios significativos en las temperaturas medias de degradación ni en las pérdidas de masa.

**Figura 41. TGA para Nylon 6,6 antes de inmersión**



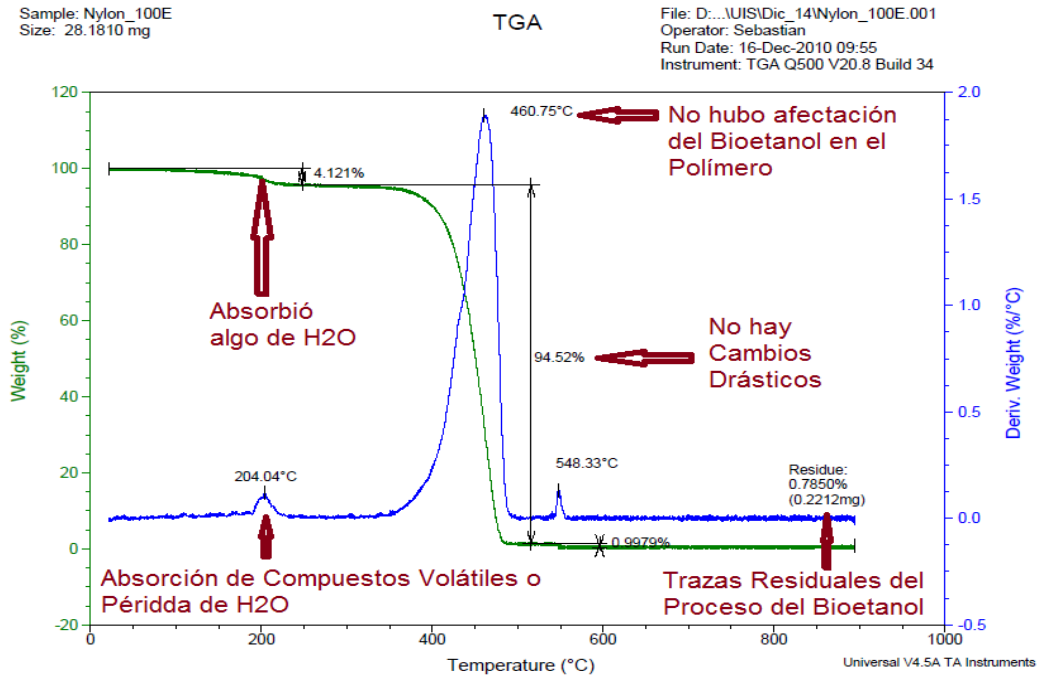
Fuente: El Autor

**Figura 42. TGA para Nylon 6,6 expuesto a E20 por 28 días**



Fuente: El Autor

**Figura 43. TGA del Nylon expuesto a E100 por 28 días**



Fuente: El Autor

## 6. CONCLUSIONES

- Las muestras de Nylon 6,6 expuestas a las diferentes mezclas presentaron un aumento en el porcentaje de ganancia de peso ocasionado por la absorción de mezcla de etanol-gasolina, debido a la alta afinidad del grupo amida del polímero con el grupo hidroxilo de la mezcla.
- Los ensayos de dureza mostraron una disminución en las muestras sumergidas en E5, E10, y E100 con respecto a la muestra original, esta disminución posiblemente está asociada a la absorción de la gasolina que actúa como plastificante en este material.
- La interpretación de los espectros de impedancia electroquímicos y los diagramas de Bode - ángulo de fase permitieron proponer un modelo de circuito equivalente que simulado, permitió definir los mecanismos de control que se presentan en el proceso de deterioro hidrolítico.
- La matriz polimérica del Nylon 6,6 fue caracterizada mediante las técnicas de caracterización química. La posición de los picos de fusión, cristalización, y transición vítrea no sufrió variaciones significativas durante el ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Los resultados de las pruebas indicaron que la inmersión de la poliamida 6,6 (Nylon 6,6) en las mezclas E15 – E20 no produce cambios apreciables en relación con el polímero antes de la inmersión.

## 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 etanol-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

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TORRES, Jaime. MOLINA, Daniel: Estudio de la Mezcla de Gasolina con 10% de Etanol Anhidro. Evaluación de Propiedades Físicoquímicas. Bucaramanga, 2002 Trabajo de grado (Químico) Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
2. E. Ortiz. R. A., Vargas: Estudió de Termogravimetría y Espectroscopía de Impedancias en Mangueras de Gas domiciliario de Acrilonitrilo. Barranquilla, Trabajo de grado (Física). Universidad del Atlántico. Departamento de Física.
3. A., Ertekin. S.,Narasi. A Literature Survey on the Selection Criterion and Compatibility of Elastomeric Materials to the Ethanol-Gasoline Mixtures.En: C.C. Technologies, INC (2008).
4. JONES, Bruce. MEAD, Gary and STEVENS Paul. The Effects of E20 on Plastic Automotive Fuel System Components. Minnesota Center for Automotive Research at Minnesota State University. Mankato, 2008.
5. A., Ertekin y S., Narasi.Rendimiento de Materiales Elastómeros en Mezcla Gasolina-Etanol. DNV Investigación y Desarrollo – EEUUEn: NACE 2009. Vol.09533.
6. SPITZER, Petra. SPITZER, Paola. PH y Conductividad Electrolítica Como Parámetros Para Caracterizar Bioetanol. En: Accred Qual Assur, 2009.
7. A., Ertekin y S., Narasi. Efectos de la Transición de Mezcla de Combustible Etanol. DNV Investigación y Desarrollo – EEUU En: NACE 2010. Vol. 10071
8. PHILIP A., Schweitzer. Corrosion of Polymers and Elastomers. New York: Second Edition, 2007. (Engineering Handbook).
9. FERNANDEZ, Quenta. PEREZ, Jorge Luis: Producción y Consumo de Bioetanol. Bolivia, 2007. Trabajo de Grado (Ingeniería en Gas y Petróleo). Universidad de Aquino Bolivia. Facultad de Ingeniería en Gas y Petróleo.
10. 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 37<sup>0</sup>C. Bucaramanga, 2009. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

11. [http://www.quiminet.com/ar8/ar\\_armadvcbcBu-que-es-el-nylon.htm](http://www.quiminet.com/ar8/ar_armadvcbcBu-que-es-el-nylon.htm)[en lines] [citado en diciembre del 2010]
12. PEREIRA Henrique. Experiencia Brasileira con el Uso de Biodiesel. SEMINARIO INTERNACIONAL EN BIOCOMBUSTIBLES Y COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS. Bogotá. Agosto de 2006.
13. ISSA A. Katime: Hidrogeles Inteligentes. España. Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física. Campus de Leioa. Grupo de Nuevos Materiales.
14. Bioetanol de Caña de Azúcar, Energía para el Desarrollo Sostenible: Rio de Janeiro En: Banco de Desarrollo de Brasil y Centro de Gestión y Estudios Estratégicos [en línea]. (2008). Disponible en: < <http://www.bioetanoldecanadeazucar.org/> > [Citado en julio del 2010].
15. COLON, José. Biocombustibles una Solución para el Futuro Energético. (2009) Disponible en: < Internet: <http://www.scribd.com/doc/17310333/Bio-Combustibles-LibroFinal> > . [Citado en mayo del 2010].
16. CALA, Hederich. Bioetanol Carburante Solución y Oportunidades de Negocio Para el País. En: Colombia, Ciencia y Tecnología [base de datos en línea]. Vol. 23, no.2 (Citado en 2005); p.12-20. Disponible en B.D. CENICAÑA.
17. NÚÑEZ G., José. GARCÍA T. Pablo: Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel. Santiago de Compostela, 2009. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Ingeniería Química. ETSE.
18. GONZALEZ, Nuñez. GONZALEZ, Romero: Hinchamiento de Polímeros Reticulados. Guadalajara, 1987. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Guadalajara. Facultad de Ciencias Químicas.
19. Flórez, M. Juan. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión [artículo de internet]. <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF> > [consultado: 19/07/2009].
20. Elaboración y Caracterización de Un Material Compuesto PLA/vidrio de Fosfato. TESIS/UPC/AVAILABLE/pdf. Capítulo 5. p.14.
21. OVIEDO, Carlos y GÓMEZ, Javier: Evaluación de la Corrosión por CO<sub>2</sub> de Un Acero AISI-SAE 1020 Protegido con Recubrimientos Epóxicos Mediante

Técnicas Electroquímicas. Bucaramanga, 2003. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS. Standards Specifications for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel1: ASTM D4806, 2009

AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Rubber Property – effect of liquids: ASTM D471

AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: ASTM G1, 1990 (1999-e1)

A, Kumar: Biofuels Alcohol and Biodiesel Applications as Fuels for Internal Combustion Engines. En: Progress in Energy and Combustion Science. No 33 (2007); p. 233-271.

ALBÍSTUR Goñi. BERLANGA, Labari. FERNÁNDEZ, Carrasqui: Corrosión Bajo Tensión de un Acero al Carbono en Mezclas de Bioetanol y Gasolina. Dialnet, 2008.

COTTIS, Robert. TURGOOSE, Stephen: Series Editor Electrochemical Impedance and Noise. 1999. Manual NACE.

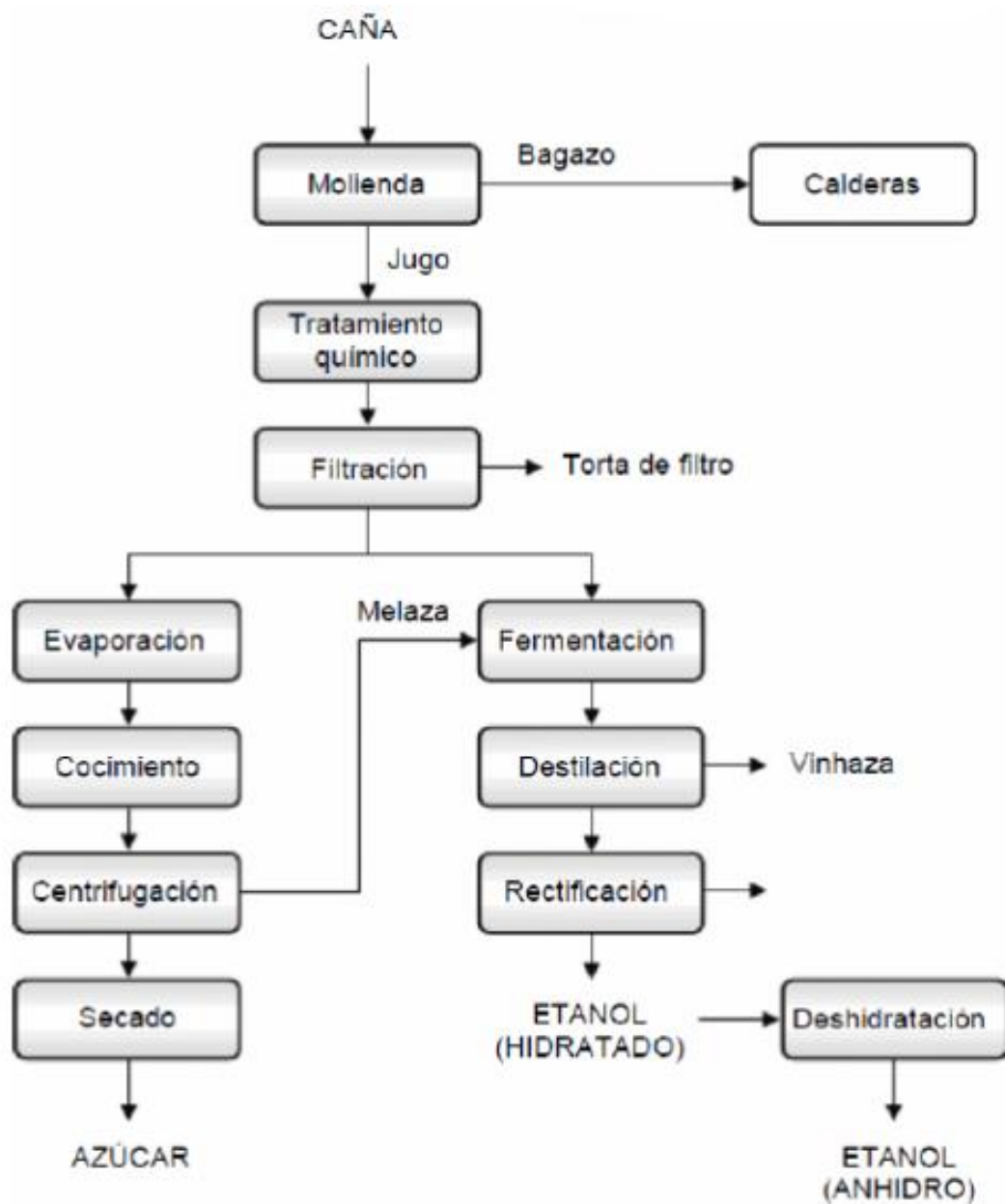
Ministerio de Minas y Energía: Por el cual se modifica el Decreto 2629 de 2007, en relación con el uso de alcoholes carburantes en el país y con las medidas aplicables a los vehículos automotores que utilicen gasolinas para su funcionamiento. Decreto 1135 de 2009. Colombia. Marzo 31

MARTIN, Francisca. GÓMEZ Vanessa: Estudios del Funcionamiento de Motores Alternativos de Combustión Interna Mediante la Utilización de Combustibles Alternativos. España, 2009. Universidad Politécnica de Cataluña. Vol. 1

ORNL Ethanol Pipeline Corrosion Literature Study Final Report. Brazil, 2008. Oak Ridge. National Laboratory.

# **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.**

## EFFECTOS 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:** Resequead.

**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 TOXICOLÓGICA

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 etanol

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 lamina 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/va100°C)	%			44,00	41,60	51,10	50,50
% v/v o 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 8913000241  
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
<b>ETANOL ANHIDRO EN TANQUE DE ALMACENAMIENTO</b>			<b>TABLA 1A</b>		
COLOR PARA EL ALCOHOL		INCOLORO	Incoloro	Incoloro	VISUAL
ASPECTO		NOTA 1	Nota 1	Nota 1	VISUAL
ACIDEZ TOTAL (ACIDO ACÉTICO)	mg/L	24.40		58	ABNT/NBR 0600
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	uS/m	78		500	ABNT/NBR 10647
DENSIDAD A 20 °C	Kg/L	789.70		791.5	ASTM D4062
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Vol	99.90	99.5		Método P10j
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Masa	99.79	99.2		Método P10j
ALCALINIDAD		NEGATIVA	Negativo	Negativo	ABNT/NBR 0688
MATERIAL NO VOLÁTIL A 105 °C	mg/L	0.20000		30	NBR 8811
<b>ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE</b>			<b>TABLA 1B</b>		
DENSIDAD A 20 °C (VEHÍCULO)	Kg/L	789.00		791.5	ASTM D4062
% ETANOL (VEHÍCULO)	%Vol	97.87	96.3		
CONTENIDO DE AGUA	%Vol	0.0899		07	ASTM E 1004-05
CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE	%Vol	2.04	2	3	NOTA 3
TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE	°F	75.9	Nota 2	Nota 2	
PH		6.09	6.5	9.0	ASTM D423
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH.)	uS/m	79			ABNT/NBR 10647

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. Características del Nylon 6,6

RESISTENCIA A LA TENSION	KG/CM2 PSI 842 - 12,000
ELONGACION	% 26 - 26
MODULO DE TENSION	KG/CM2PSI 27,900 - 397,400
MODULO DE FLEXION	KG/CM2PSI 26,773 - 380,000
RESISTENCIA A FLEXION	KG/CM2PSI 1,022 - 14,530
RESISTENCIA AL IMPACTO	CM-KG/CM2FT-LB/IN2 7.85 - 109
RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD	CM-KG/CMFT-LB/IN2 10.3 - 142
RESISTENCIA A LA COMPRESION	KG/CM2PSI 850 - 12,100
DUREZA	SHORE-D 81
COEF. DE EXP. TERM. LINEAL	1/°CIN/IN°F 5.8X10-5 - 3.4X10-5
TEMP. DE DISTORSION DE CALOR	°C95 - 203
PUNTO DE FUSION	°C °F 209 - 408

**Fuente:** Licharz. Engineering Plastics. Polyamide PA 6/6 cast.

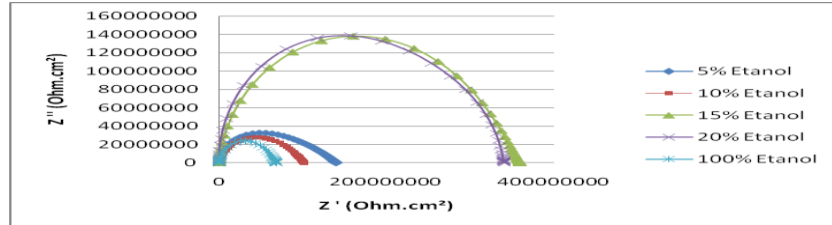
## Anexo F. Análisis gravimétrico y de hinchamiento del Nylon 6,6

DIA	MEZCLA	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de Peso (g) $W - W_0$	Esesor Promedio Inicial (mm) Epi	Díametro Promedio Inicial (mm) Dpi	Esesor Promedio Final (mm) Epf	Díametro Promedio Final (mm) Dpf	AREA InICIAL $A_i = \pi D_i^2 / 4$	AREA FINAL $A_f = \pi D_f^2 / 4$	Diferencia de Areas $A_f - A_i$ (mm <sup>2</sup> )	VOLUMEN InICIAL $V_i = \pi D_i^2 L / 4$	VOLUMEN FINAL $V_f = \pi D_f^2 L / 4$	Diferencia de Volúmenes $V_f - V_i$ (mm <sup>3</sup> )	Velocidad de Degradación $A_f - A_i / W_f A_i$
7	E5	3,552	3,552	10	6,13	25,56	6,15	25,63	1518,45	1527,04	8,59	3145,37	3172,94	27,57	1,16
14	E5	3,529	3,554	25	6,14	25,39	6,17	25,49	1502,36	1514,68	12,32	3108,73	3148,57	39,84	2,02
21	E5	3,534	3,568	34	6,16	25,43	6,19	25,56	1507,93	1523,27	15,34	3128,69	3176,15	47,46	2,21
28	E5	3,554	3,605	51	6,14	25,41	6,21	25,63	1504,35	1531,87	27,52	3113,63	3203,89	90,26	1,65
7	E10	3,563	3,577	14	6,14	25,40	6,18	25,46	1503,36	1512,50	9,14	3111,18	3146,26	35,08	1,53
14	E10	3,504	3,534	30	6,03	25,39	6,20	25,50	1493,59	1518,09	24,5	3053,04	3168,85	115,81	1,22
21	E10	3,555	3,591	36	6,08	25,45	6,22	25,58	1503,51	1527,67	24,16	3092,92	3216,54	123,62	1,49
28	E10	3,552	3,605	53	6,09	25,43	6,23	25,65	1502,34	1535,48	33,14	3093,14	3219,23	126,09	1,59
7	E16	3,572	3,584	12	6,13	25,41	6,20	25,42	1503,55	1510,93	7,38	3108,56	3146,53	37,97	1,62
14	E16	3,499	3,518	19	6,11	25,39	6,25	25,45	1499,97	1517,10	17,13	3093,54	3179,40	85,86	1,10
21	E16	3,540	3,565	25	6,18	25,34	6,29	25,48	1500,60	1523,30	22,7	3116,67	3207,29	90,62	1,10
28	E16	3,577	3,605	28	6,20	25,43	6,33	25,52	1511,13	1530,50	19,37	3149,01	3247,83	98,82	1,44
7	E20	3,525	3,536	16	6,20	25,38	6,21	25,44	1506,15	1512,91	6,76	3136,64	3156,57	19,93	2,36
14	E20	3,652	3,673	21	6,31	25,39	6,23	25,48	1515,92	1528,49	12,57	3174,80	3196,70	21,9	1,67
21	E20	3,552	3,580	28	6,16	25,41	6,24	25,55	1505,94	1526,28	20,34	3123,77	3159,30	35,53	1,37
28	E20	3,520	3,556	36	6,03	25,40	6,29	25,58	1494,58	1533,29	38,71	3192,25	3232,52	40,27	0,92
7	E100	3,572	3,594	22	6,16	25,40	6,30	25,51	1504,95	1527,10	22,15	3121,31	3219,96	98,65	0,99
14	E100	3,512	3,540	28	6,14	25,40	6,38	25,56	1503,36	1538,52	35,16	3111,18	3273,65	162,47	0,79
21	E100	3,520	3,563	43	6,10	25,42	6,45	25,63	1502,15	1551,19	49,04	3095,78	3327,72	231,94	0,87
28	E100	3,552	3,606	54	6,09	25,38	6,53	25,68	1497,38	1562,69	65,31	3080,99	3382,15	301,16	0,82

Fuente: El Autor

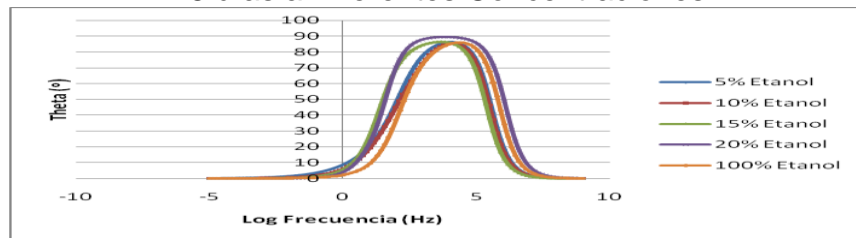
## Anexo G. Seguimiento Simulado por ZVIEW de Probetas y Solución

Diagrama de Nyquist para el Nylon 6,6 en Mezcla Gasolina-Etanol a 28 días a Diferentes Concentraciones



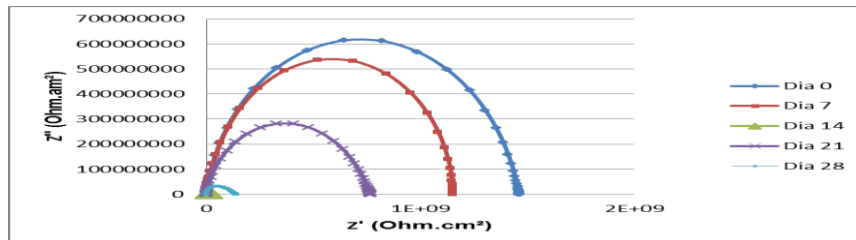
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla Gasolina-Etanol a 28 días a Diferentes Concentraciones



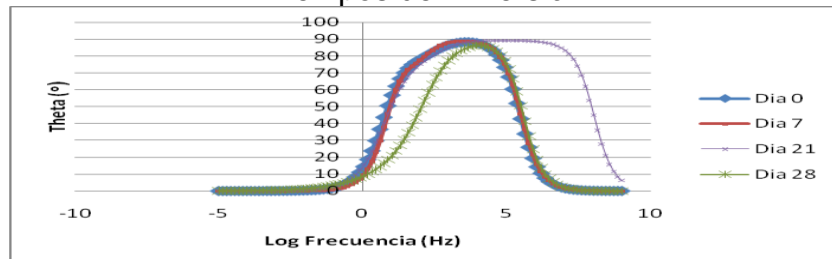
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla E5 a Diferentes Tiempos de Inmersión



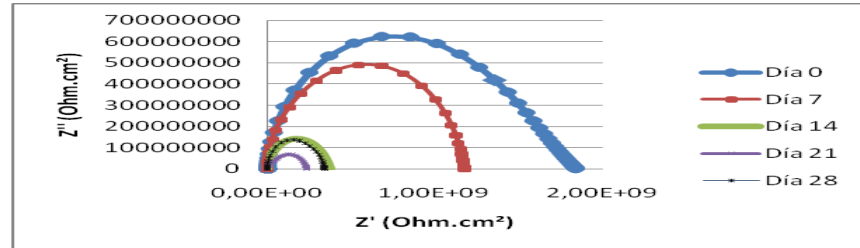
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla E5 a Diferentes Tiempos de Inmersión



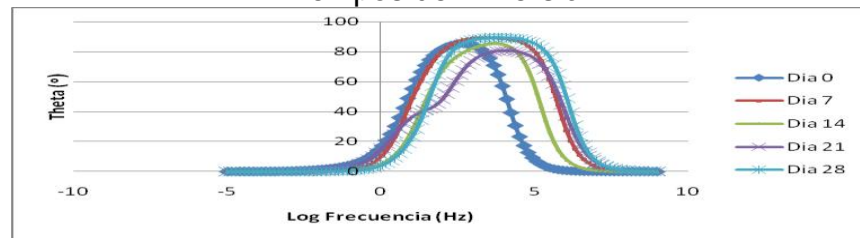
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist para el Nylon 6,6 en Mezcla E20 a Diferentes Tiempos de Inmersión



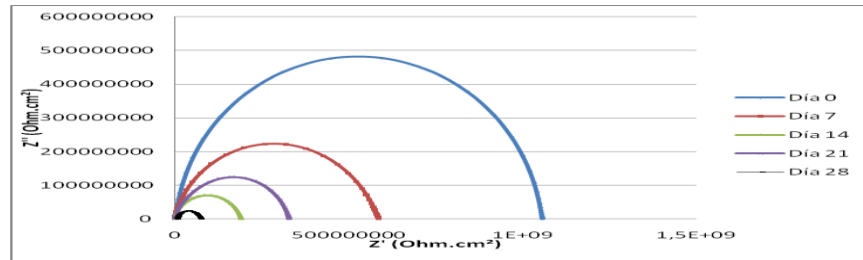
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla E20 a Diferentes Tiempos de Inmersión



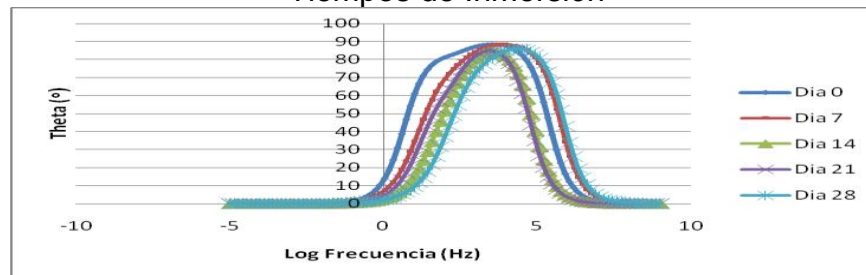
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist para el Nylon 6,6 en mezcla E100 a Diferentes Tiempos de Inmersión



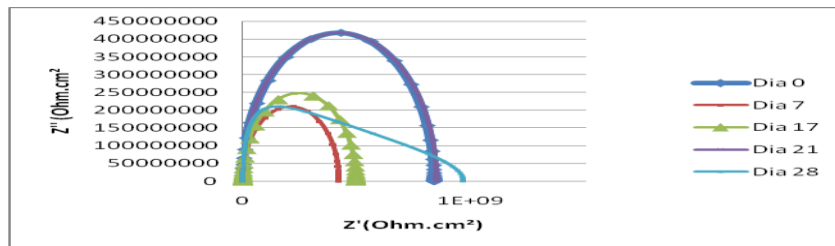
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase para el Nylon 6,6 en Mezcla E100 a Diferentes Tiempos de Inmersión



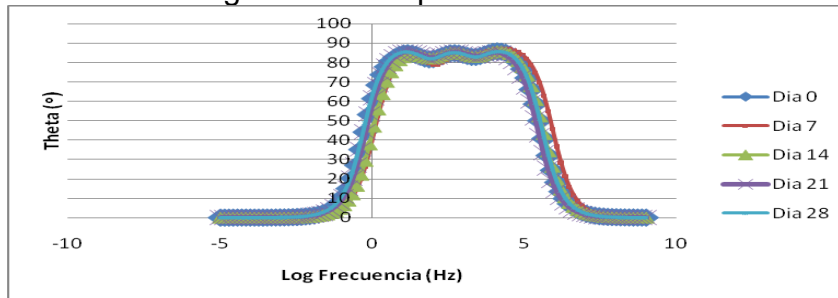
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist Para Mezcla E5 a Diferentes Tiempos



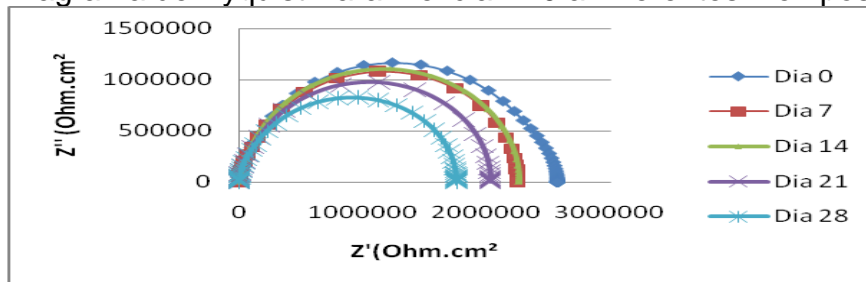
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase para Mezcla E5 a Diferentes Tiempos



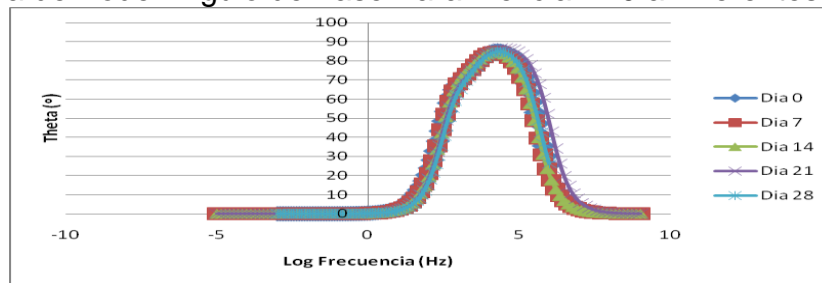
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist Para Mezcla E20 a Diferentes Tiempos.



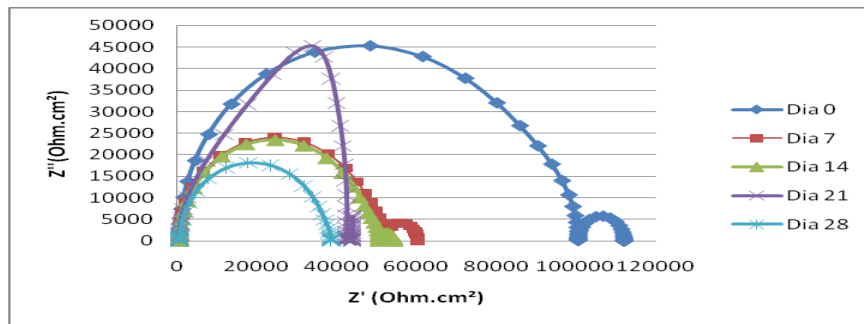
Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase Para Mezcla E20 a Diferentes Tiempos.



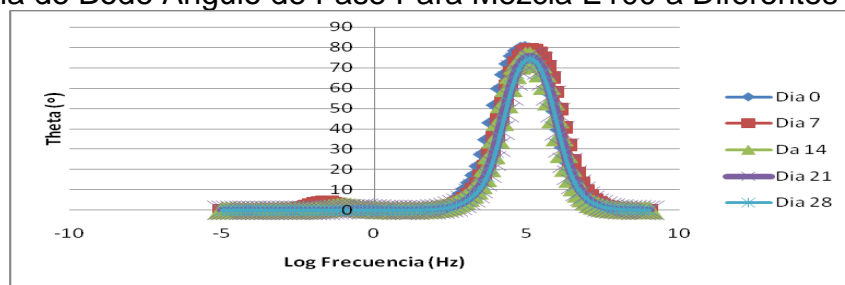
Fuente: El Autor

Diagrama de Nyquist Para Mezcla E100 a Diferentes Tiempos



Fuente: El Autor

Diagrama de Bode Ángulo de Fase Para Mezcla E100 a Diferentes Tiempos.



Fuente: El Autor