

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 EN
MEZCLAS DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5 AL 20% MEDIANTE TÉCNICAS
DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS**

LILIANA ROCIO SABOGAL DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 EN
MEZCLAS DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5 AL 20% MEDIANTE TECNICAS
DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUIMICAS**

LILIANA ROCIO SABOGAL DUARTE

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

Director

M.Sc. Ing. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

Codirector

M.Sc. Ing. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida y permitirme llegar a donde he llegado.

*A mi mamá y a mi papá que con su esfuerzo, apoyo y dedicación y consejos
me ayudaron a salir adelante a pesar de las dificultades alentándome a
luchar cada día por este sueño.*

*A mi abuelita que con su ternura y bondad me hizo
Crecer brindándome su amor cada día.*

A mi hermanito por su cariño y compañía

*Al amor de mi vida por motivarme cada día a luchar por haberme brindado su amor
Y su paciencia por hacerme sentir que si se podía luchar por este sueño dándome su apoyo
incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme cada día y por todas las cosas lindas que me ha regalado, por permitirme compartir con las personas que me quieren y presentar en mi camino a estos seres que han contribuido en la culminación de este proyecto y algunos de ellos por seguir en mi vida, por darme la oportunidad de ser lo que soy cada día.

Al profesor Dario Yesid Peña por su orientación apoyo confianza dedicación interés y mucha paciencia al esperarme desde el inicio hasta la culminación de este proyecto.

Al profesor Custodio Vasquez por ser un ejemplo de admiración como profesor por brindarme su ayuda, paciencia y conocimientos en mi formación académica, Gracias profe.

A Hugo Armando Estupiñan por orientación, asesoría y respaldo aportando su experiencia como investigador este trabajo.

A las personas pertenecientes al grupo de investigación en Corrosión (GIC) que durante la realización de este proyecto me asesoraron, brindaron parte de sus conocimientos y que sin su ayuda no hubiese podido culminarlo. Amigos (Pily, Dora, Yoli y Erick muchas gracias.)

A mi familia, mis padres, mi abuelita, mi hermano, mis tíos, mi tío Eduardo, a mimi por estar siempre conmigo y apoyarme incondicionalmente.

A mi cachetoncito que aunque estamos separados siempre tendrás parte de mi corazón, gracias por ayudarme y apoyarme, por darme tu amor, paciencia y fortaleza en este camino por incentivar y enseñarme a luchar por lo que queremos por los buenos y no buenos momentos. Gracias por todo.

A mis amigos y compañeros de lucha durante este largo camino de formación hicieron parte de mi vida acompañándome, (Alex, tita, juli, diego, Ocaña, dianita pabon, John y margaret) gracias mis niños. Siempre los recuerdo.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
2. ESTADO DEL ARTE	19
3. MARCO TEORICO	22
3.1 BIOCOMBUSTIBLES	22
3.2 MARCO NORMATIVO	26
3.3 Mezclas con gasolina	28
3.4 CORROSION POR MEZCLAS DE BIOETANOL GASOLINA.....	32
3.5 TÉCNICAS A USAR PARA LA MEDICIÓN DE CORROSIÓN.....	36
3.5.1 Técnicas electroquímicas de medición de velocidad de corrosión.....	36
3.5.2.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	36
3.5.2.2 Técnica de Extrapolación de las Pendientes Tafel	37
3.5.3 Método Gravimétrico ó Pérdida de Peso	39
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	41
4.1 RECOPIACION BIBLIOGRAFICA	42
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES.....	42
4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS	43
4.4 ELECTRODOS UTILIZADOS.....	43
4.5 REALIZACIÓN DE PRUEBAS.....	46
4.5.1 Preparación de electrodo de trabajo, según norma ASTM G 1	46
4.5.2 Adecuación de la solución de Gasolina Bioetanol	46
4.5.3 Equipos utilizados en los ensayos.....	46
4.5.4 Determinación de velocidad de corrosión por cupones de pérdida de peso.....	48
4.5.5 Pruebas electroquímicas.....	49
4.5.5.1 Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	50
4.5.5.2 Curvas de extrapolación Tafel.....	50
4.5.6 Morfología de daño mediante imágenes por SEM y Microscopia óptica	50
5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	51
5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS.....	52
5.2 ANÁLISIS MICRO ESTRUCTURAL	54

5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	59
5.3.1 Extrapolación Tafel.	59
5.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	66
5.3.2.1. Descripción del circuito equivalente propuesto.	71
6. CONCLUSIONES	73
7. RECOMENDACIONES	75
8. BIBLIOGRAFÍA.....	76
9. ANEXOS.....	82

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Diagrama de solubilidad del agua en mezclas de etanol gasolina.	29
Figura 2.	Esquema de una reacción anódica en un diagrama de Tafel.	38
Figura 3.	Diagrama de Metodología experimental.	40
Figura 4.	Gravimetría del acero AISI 304	54
Figura 5.	Curvas Tafel mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.	60
Figura 6.	Curvas Tafel mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.	61
Figura 7	Curvas Tafel en bioetanol puro E100 a diferentes tiempos de inmersión.	62
Figura 8	Diagrama de Nyquist en bioetanol E15 a diferentes tiempos de inmersión.	65
Figura 9	Diagrama de Nyquist en bioetanol E20 a diferentes tiempos de inmersión.	66
Figura 10	Diagrama de Nyquist para el acero AISI 304 en mezclas de bioetanol a 28 días.	67
Figura 11	Diagrama de Nyquist en bioetanol E100 a diferentes tiempos de inmersión	68
Figura 12	Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) y E100	69
Figura 13	Efecto de la temperatura en las propiedades	80

mecánicas.

Figura 14	Emisiones con respecto a la concentraciond etanol	83
Figura 15	Curvas Tafel a diferentes tiempos de inmersión. a) E5 b) E10 c) E15	89
Figura 16	Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de exposición. a) E5, b) E10	90
Figura 17	Diagrama de Nyquist en mezclas de bioetanol. a) 7 días, b) 14 días c) 21 días.	91
Figura 18	E5 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados	92
Figura 19	E10 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados	93
Figura 20	E15 a 21 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados	94
Figura 21	E20 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados	95

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

		Pág.
Fotografía 1.	Electrodo de trabajo	44
Fotografía 2.	Electrodo de referencia plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl)	45
Fotografía 3.	Electrodo auxiliar de Punta de Platino no polarizable	45
Fotografía 4.	Distribución de las probetas en ensayo gravimétrico.	48
Fotografía 5.	Montaje para ensayo electroquímico	49
Fotografía 6.	Micrografías del acero inoxidable AISI SAE 304 a diferentes tiempos de inmersión en una mezcla de E20, observadas en el microscopio a 50X.	55
Fotografía 7.	Micrografías del acero inoxidable AISI SAE 304 a diferentes tiempos de inmersión en bioetanol puro (E100), observadas en el microscopio a 50X.	56
Fotografía 8.	Morfología obtenida por MEB de la superficie del acero inoxidable AISI 304, inmerso en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.	58
Fotografía 9.	Análisis EDX del acero inoxidable AISI 304 en etanol puro (E100), en 28 días de inmersión.	59

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Plantas de etanol en producción	27
Tabla 2.	Variables de Ensayo	42
Tabla 3.	Composición Química del Acero AISI SAE 304	44
Tabla 4.	Equipos, materiales y reactivos utilizados	47
Tabla 5.	Datos obtenidos de gravimetría	52
Tabla 6.	Datos obtenidos de la técnica extrapolación Tafel.	64
Tabla 7.	Velocidad de corrosión mediante pérdida de peso y técnica de extrapolación de Tafel.	65
Tabla 8.	Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol) y E100.	72

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
ANEXO A.	Propiedades del acero Inoxidable.	82
ANEXO B.	Propiedades del Combustible .	84
ANEXO C.	Promedio de emisiones para diferentes mezclas de Etanol.	85
ANEXO D.	Comportamiento de las emisiones ante el aumento de etanol en la mezcla.	86
ANEXO E.	Metalografía del acero a diferentes tiempos en mezclas E5, E10, E15 Y E20	87
ANEXO F.	Método para calcular las pendientes anódicas y catódicas y la densidad de corrosión a partir de la curva de Tafel.	91
ANEXO G.	Curvas de polarización Tafel.	92
ANEXO H.	Diagramas de Nyquist para las mezclas bioetanol-gasolina.	93
ANEXO I.	Valores obtenidos mediante la simulación de los circuitos equivalentes.	95
ANEXO J.	Especificaciones Microscopio BX51	99

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 EN MEZCLAS DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5 AL 20% MEDIANTE TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS.*

AUTOR: SABOGAL DUARTE Liliana Rocio **

PALABRAS CLAVES: Bioetanol Gasolina, Velocidad de Corrosión, Aceros Inoxidables, Técnicas Electroquímicas.

Debido al incremento presentando a nivel mundial en el uso de nuevos combustibles amigables con el ambiente, provenientes de productos agrícolas y debido a las múltiples ventajas como evitar la dependencia de combustibles fósiles y mejoramiento en el rendimiento del motor en los vehículos se han venido desarrollando estudios sobre la utilización de estos. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la corrosión de acero inoxidable AISI SAE 304 en mezclas de etanol gasolina preparadas bajo norma ASTM D – 4806-09.

Las muestras ensayadas fueron expuestas en periodos de 7, 14, 21 y 28 días en el medio electrolítico de 5, 10 15 y 20% volúmenes de solución bioetanol-gasolina. Los efectos de la gasolina fueron examinados mediante la comparación de los cambios en la pérdida de masa y mediante pruebas electroquímicas como EIS y Tafel.

Dentro de los resultados no se evidenció un cambio significativo en la pérdida de masa por lo que podría decirse que el material presenta baja susceptibilidad a la corrosión y se corroboró mediante pruebas electroquímicas como EIS y Tafel en las cuales los resultados obtenidos muestran resistencias en los diagramas de impedancia a temperatura ambiente y una disminución en los potenciales lo que indica que la tendencia termodinámica a la corrosión del material disminuye. Además en este estudio se realizó la caracterización de los productos de corrosión formados mediante micrografía SEM observándose un aumento en el contenido de elementos aleantes de cromo y níquel que indican notoriamente la estabilidad de la capa pasiva protectora del proceso de deterioro del material por lo que se deduce que el acero inoxidable es compatible con este tipo de mezclas.

* Trabajo de Grado (Investigación)

** Facultad de Ingeniería Físico- Químicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales, Universidad Industrial de Santander. Director M.Sc. Ing. VASQUEZ QUINTERO Custodio.

ABSTRAC

TITLE: EVALUATION OF CORROSION OF AISI 304 STAINLESS STEEL IN MIXED PETROL-BIOETHANOL 5 TO 20% BY GRAVIMETRY AND ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.*

AUTHOR: SABOGAL DUARTE Liliana Rocio **

KEYWORDS: Bioethanol Fuel, Speed Corrosion, stainless steels, electrochemical techniques.

Due to increased worldwide in presenting the use of new environmentally friendly fuels, from agricultural products and because of the many advantages and avoid dependence on fossil fuels and improved engine performance in vehicles have been conducting studies the use of these. This study aims to assess the corrosion of stainless steel AISI 304, SAE gasoline ethanol blends prepared under ASTM D - 4806-09.

The samples tested were exposed for periods of 7, 14, 21 and 28 days in the electrolytic medium of 5, 10 15 and 20% ethanol-solution volumes of gasoline. The effects of gas were examined by comparing changes in mass loss and electrochemical tests using Tafel and EIS.

Among the results showed no significant change in mass loss for what could be said that the material has low susceptibility to corrosion and electrochemical tests was confirmed by EIS and Tafel and in which the results show resistance in the diagrams impedance at room temperature and a decrease in potential indicating that the thermodynamic tendency to corrosion of the material decreases. Also in this study was to characterize the corrosion products formed by SEM micrograph showing an increase in the content of alloying elements chromium and nickel, indicating stability of the notoriously protective passive layer of the material deterioration process so that follows that stainless steel is compatible with this type of mixtures.

* Graduation Project

** Faculty Physical Chemistry of Engineering. School of Metallurgical Engineering. Director. M.Sc. Ing. VASQUEZ QUINTERO Custodio.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la aplicación de los biocombustibles se ha venido incrementado a nivel mundial; esto debido a múltiples ventajas como reducción de las emisiones contaminantes y de efecto invernadero, reducción de la dependencia de combustibles no renovables como el petróleo y el gas, así como el mejoramiento en el rendimiento de los vehículos y beneficiar el desarrollo económico de las zonas rurales en el mundo.

Estos llamados biocombustibles provenientes de algunas cereales o productos alimenticios como caña de azúcar, yuca o maíz, ocupan un espacio significativo para grandes productores en el mercado latinoamericano, como Brasil y americano como Estados Unidos; esta producción también se ha venido incrementando actualmente en Europa, y recientemente en países como Argentina y nuestro país Colombia que incursiono en este sector desde el año 2005.

Sin embargo, con la utilización de estos biocombustibles, la corrosión de los componentes metálicos aumenta significativamente, ya que una mayor cantidad de agua y productos como el ácido provenientes de la descomposición de los biocombustibles, aumentan la conductividad, la cual promueve la corrosión de los materiales.

El fenómeno de corrosión de los componentes metálicos afecta significativamente las características funcionales de las piezas, además de inducir la formación de picaduras, que compromete la integridad estructural.

El problema del deterioro de los materiales metálicos, tales como las boquillas de los inyectores; en algunos vehículos, los diafragmas, en contacto con empaques que van en las líneas, entre la bomba y el Venturi del carburador, fabricados con este tipo de acero, se pueden afectar por la acción corrosiva del etanol en el combustible que se encuentra en contacto con este ambiente de gasolina bioetanol. Debido a que el proceso de corrosión es un problema que requiere mucha atención de estudio, por sus grandes implicaciones económicas, convirtiéndose en un tema de gran relevancia para la industria automotriz y en un futuro, para otros usos en transporte; en este orden de ideas, se hace conveniente realizar este tipo de estudio para evaluar la corrosividad de estas mezclas y la corrosión en los materiales implicados, ya que según, directivos de la Federación Nacional de Biocombustibles, en menos de un lustro Colombia se posicionó como el tercer gran productor de etanol en América.

Siendo de interés evaluar el tiempo de vida útil o la durabilidad que puedan tener los componentes metálicos, ante este ambiente corrosivo, se realizó este trabajo con el fin de conocer el comportamiento en diferentes concentraciones de mezcla, para poder tomar posibles medidas para su prevención; se concluyó que el tiempo de inmersión influye en el comportamiento del acero AISI 304 en mezclas de bioetanol-gasolina; a mayor tiempo de exposición, la capa de óxido que se produce se hace más protectora y estable, con propiedades pasivas, presentando menor velocidad de corrosión lo que nos indica que este acero es compatible con la mezcla.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la corrosión del acero inoxidable AISI - SAE 304; en mezclas de gasolina-bioetanol del 5 al 20% en volumen, mediante gravimetría y técnicas electroquímicas de corriente alterna y directa.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en mezclas de gasolina-bioetanol del 5 al 20%, por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Tafel.
- Evaluar la velocidad de corrosión y morfología de daño del acero inoxidable AISI 304 en mezclas de gasolina-bioetanol del 5 al 20%, mediante gravimetría, metalografía y microscopia electrónica de barrido (SEM).

2. ESTADO DEL ARTE

Se han hecho anteriormente estudios de investigación acerca de la utilización de etanol como combustible.

Brasil como pionero en el uso de bioetanol, ha sido el país con más avance al estudiar los efectos del cambio de combustible en los automóviles, hace tres décadas implementó un plan para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, con la producción de bioetanol a partir de la caña de azúcar como materia prima. El desgaste de los componentes de metal ha sido estudiado ampliamente y se considera irrelevante, en comparación con la gasolina normal para mezclas de bajo contenido de etanol, además ha desarrollado vehículos que utilizan hasta 100% de etanol. [1]

Hacia el año 2008, A. Albístur Goñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla, llevaron a cabo una investigación sobre la interacción del bioetanol y diferentes mezclas de bioetanol-gasolina con el acero al carbono S 275 JR. Estudiaron el comportamiento de este acero frente al fenómeno de corrosión bajo tensión en diferentes mezclas de bioetanol-gasolina, utilizando técnicas electroquímicas de corriente continua (curvas de polarización potenciodinámica cíclica) para analizar el comportamiento electroquímico del bioetanol en distintas concentraciones. Además de observar que componentes del bioetanol causaban más efectos negativos sobre las propiedades del acero. Observaron en general una disminución del alargamiento y del tiempo de la fractura respecto a los valores obtenidos en ambiente inerte, y un efecto muy significativo del contenido en ácido acético sobre la velocidad de corrosión. [2]

En el año 2003, J.P. Souza, O.R. Mattos, L. Sathler y H. Takenouti, realizaron estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre un acero al carbono en bioetanol como combustible en un automóvil con y sin inhibidor

utilizando una celda de dos y tres electrodos, los resultados indicaron que se obtenían mejores diagramas de impedancia con la celda de tres electrodos, para disminuir la caída óhmica producto de un medio electrolítico de alta resistencia como es el etanol. [3]

En el año 2009, Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh, determinaron el papel del agua, ácido acético y cloruro en el comportamiento a la corrosión y las picaduras de acero al carbono en bioetanol combustible, realizaron medición electroquímica en soluciones de baja conductividad en etanol, los resultados demostraron que el porcentaje de agua presente en la mezcla bioetanol influye fuertemente en la estabilidad de la película superficial y la electroquímica de la interfaz de los materiales en contacto con la mezcla. El aumento de la concentración de agua induce picaduras y pérdida de metal, cloruros disueltos y mayor acidez promueven la apertura de fosas y el crecimiento, condiciones alcalinas inhibe tanto la corrosión localizada como uniforme. [4]

En el año 2010, P. Gil, J. Fernández, M.M. Neves and L. Reis, realizaron la adecuación de juntas corkrubber en mezclas de gasolina-bioetanol, donde varias muestras se sumergieron en las diferentes mezclas de gasolina con bioetanol para determinar los cambios de dureza, volumen, grosor y peso. Los resultados de estas pruebas difieren entre los materiales, pero todos ellos mostraron una mejor tolerancia al daño a las mezclas con porcentajes de bajo y medio bioetanol en comparación con la gasolina o mezclas con porcentajes más altos de bioetanol.[5]

En el año 2009, Haseeb, H.H. Masjuki, L.J. Ann y M.A. Faza Sol. Llevaron a cabo un análisis de las características corrosivas del biodiesel de palma en cobre y bronce. Indicando que tanto el cobre como el bronce mostraban una mayor velocidad de corrosión en el biodiesel, en comparación con el diesel puro, debido

a que era resultado del incremento en los productos de oxidación y en el contenido de agua libre. [6]

En el año 2009, H. Jafari, M. H. Idris, A. Ourdjini, H. Rahimi and B. Ghobadian, estudiaron el efecto del bioetanol como aditivo para la gasolina en la corrosión del sistema de entrega de combustible para vehículos utilizando procedimientos de pérdida de peso y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), las superficies de las muestras se verificaron después de 144 días de inmersión en solución de ensayo por microscopia electrónica de barrido (SEM), También los componentes oxidados fueron sometidos a análisis de rayos X de energía dispersiva (EDAX). Resultados de las pruebas, investigaciones y análisis, en conjunto mostraron más corrosión con el aumento en el porcentaje de bioetanol y el contenido de agua en la gasolina, los resultados demostraron que entre los distintos materiales en el sistema de suministro de combustible, las aleaciones de aluminio y de soldadura dura tuvieron menos corrosión que los otros materiales. Además el cloruro y sulfuro fueron reconocidos como el principal compuesto de productos de corrosión, por lo tanto, el control de estos dos elementos en el sistema de suministro de combustible es una necesidad en caso de utilizar el etanol como aditivo para el combustible en un próximo futuro [7]

En el año 2009, Petra Spitzer, Paola Fisicaro, SteffenSeitz, Rachel Champion, realizaron una visión general sobre los aspectos fundamentales para la medición de pH en las mezclas de bioetanol. Se discutió si la conductividad electrolítica del bioetanol podría ser una medida confiable de la corrosión que causa contaminación iónica en biocombustibles. [8]

Con base en esta revisión bibliográfica, se decidió que los ensayos fueran realizados a un mes, en recipientes sellados y combinando la técnica gravimétrica

con las electroquímicas para observar mejor el comportamiento de la interface metal-mezcla carburante.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 BIOCOMBUSTIBLES

Como resultado de los programas promovidos a finales de la década del setenta para ayudar a aliviar la presión en el precio del petróleo, los biocombustibles han estado en una fase de desarrollo industrial durante los últimos años y se espera en el futuro, un crecimiento sostenido de este sector en todo el mundo. [9]

El tema de los biocombustibles como fuente de energía no es nuevo, se puede considerar como el regreso a las fuentes de desarrollo pues incluso el inventor del motor Diesel, Rudolph Diesel tenía pensado accionar su motor de ignición compresión con aceite vegetal a base de maní. Sin embargo, la búsqueda de un combustible que pudiera reemplazar el combustible fósil, emergió nuevamente durante la Segunda Guerra Mundial, cuando se destaca la investigación realizada por Otto y Vivacqua en Brasil sobre el diesel de origen vegetal. Realmente fue hasta el año de 1970, cuando el tema de biocombustibles se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética del momento y del elevado costo del petróleo. [9]

Como biocombustible se entiende cualquier tipo de combustible líquido, sólido o gaseoso, proveniente de la biomasa (materia orgánica de origen animal o vegetal). Este término incluye alcohol etílico o etanol, metanol, biodiesel, diesel fabricado mediante el proceso químico de Fischer- Tropecé y combustibles gaseosos tales como hidrógeno y metano. [10]

Los biocombustibles se han utilizado principalmente:

- Como alternativa a los combustibles fósiles en momento de precios altos.

- Para mejorar la calidad del combustible fósil (caso europeo).
- Para reducir las emisiones de gases efecto invernadero al medio ambiente (tendencia mundial).

El proceso de obtención de biocombustibles involucra distintos sectores de la economía, dentro de los cuales se encuentran:

- Agrícola: Producción de materias primas.
- Industrias aceiteras: Producción de aceite.
- Industria química: Transesterificación.
- Refinerías y compañías mayoristas de combustibles: Mezcla con gasolina, diesel y distribución de biocombustibles.
- Administraciones locales: Flotas de autobuses, taxis, calefacción etc.
- Áreas ambientalmente protegidas: Utilización de biocombustibles en los medios de transporte de parques nacionales, entre otras.

Por su parte, la utilización de biocombustibles representa múltiples ventajas, económicas, sociales y ambientales, como por ejemplo:

- Desarrollo local y regional.
- Cohesión económica y social.
- Aumento de áreas cultivadas.
- Generación de empleo.
- Fortalecimiento del mercado doméstico.
- Reducción de la importación de combustibles.
- Reducción de las emisiones contaminantes: CO₂, partículas, humos visibles, hidrocarburos y compuestos aromáticos.
- Mejoramiento de la calidad del aire.
- Reducción de los compuestos cancerígenos, nocivos para el ser humano

- Reducción del calentamiento global al disminuirse el CO₂ en el ambiente, cumpliendo así con el mandato del Protocolo de Kyoto1.
- Menor contaminación, el 85% de los biocombustibles se degrada en aproximadamente 28 días.

La Agencia Internacional de Energía IEA, predice que el etanol tiene el potencial de suplir el 10% de la gasolina utilizada en el mundo para el año 2025 y el 30% en 2050. Actualmente, el etanol se produce de una gran variedad de productos agrícolas como caña, maíz, remolacha, trigo, cebada, yuca, entre otros, sin embargo la producción mundial se basa principalmente en la caña de azúcar (Brasil) y el maíz (Estados Unidos). [9]

3.2 MARCO NORMATIVO

La aprobación de la Ley 693, referente a la fiscalización en el % de la mezcla de gasolina motor con alcohol carburante, demarcó la entrada de Colombia en la nueva era mundial de los combustibles de origen vegetal, utilizados desde hace muchas décadas (particularmente el etanol), debido al atractivo económico en razón del Protocolo de Kyoto y la dinámica de precios internacionales del petróleo. La promulgación de la Ley tuvo como propósito principal la diversificación de la canasta energética colombiana a través del uso de alternativas compatibles con el desarrollo sostenible en lo ambiental, lo económico y lo social. Mediante la reglamentación de la Ley se estableció un comprensivo marco legal y normativo, que además de promover el uso de los agrocarburantes, proporcionó los estímulos necesarios para la producción, comercialización y consumo. en ciudades con más 500 mil habitantes, como Bogotá, Cali, Medellín y Barranquilla usando una mezcla de 10% en volumen de alcohol carburante. [11]

En Colombia, hasta hoy el alcohol carburante producido proviene exclusivamente del procesamiento de la caña de azúcar del valle geográfico del río Cauca. Por sus condiciones agro-climáticas ideales, esta región permite cosecha y molienda de caña de azúcar durante todo el año y no en forma estacional o por zafra, como lo es en el resto del mundo. Lo anterior hace del valle del río Cauca una región especial que la sitúa dentro de las mejores regiones del mundo. [10]

En la tabla 1 se muestran las diferentes regiones del país donde se produce el etanol.

Tabla 1. Plantas de etanol en producción en Colombia

REGION	INVERSIONISTA	CAPACIDAD INSTALADA (l/día)	AREA SEMBRADA (Ha)	EMPLEOS
Cauca, miranda	Incauca	300.000	10.781	1.941
Valle, Palmira	Providencia	250.000	8.984	1.617
Valle, Palmira	Manuelita	250.000	8.984	1.617
Valle, Candelaria	Mayagüez	150.000	5.390	970
Risaralda, La Virginia	Risaralda	100.000	3.593	647
Total		1.050.000	37.732	6.792

Fuente: Ministerio de Minas y Energía

Esta capacidad instalada permitió para diciembre de 2008, la oxigenación del 64% de la demanda de gasolina nacional con una mezcla de 10% de alcohol carburante. Para el 2009 está contemplado que la oxigenación de la gasolina alcance el 90% y que para finales de 2011, todo el país entre en el programa de utilización del 10% de alcohol carburante en la gasolina, en razón a los nuevos niveles de demanda de gasolina en el país y al aumento de producción de etanol. [11]

Del etanol total producido, el 61% se obtiene de las destilerías ubicadas en el departamento del Valle, 29% en el Cauca, y 10% en Risaralda. El producto es transportado en carro tanque a las plantas de los mayoristas que se ubican cerca de los principales centros de consumo. Así, el abastecimiento de etanol se da en dirección sur - norte, puesto que los ingenios azucareros se ubican en la región sur occidente y la mitad del consumo nacional de gasolinas se da en la zona.

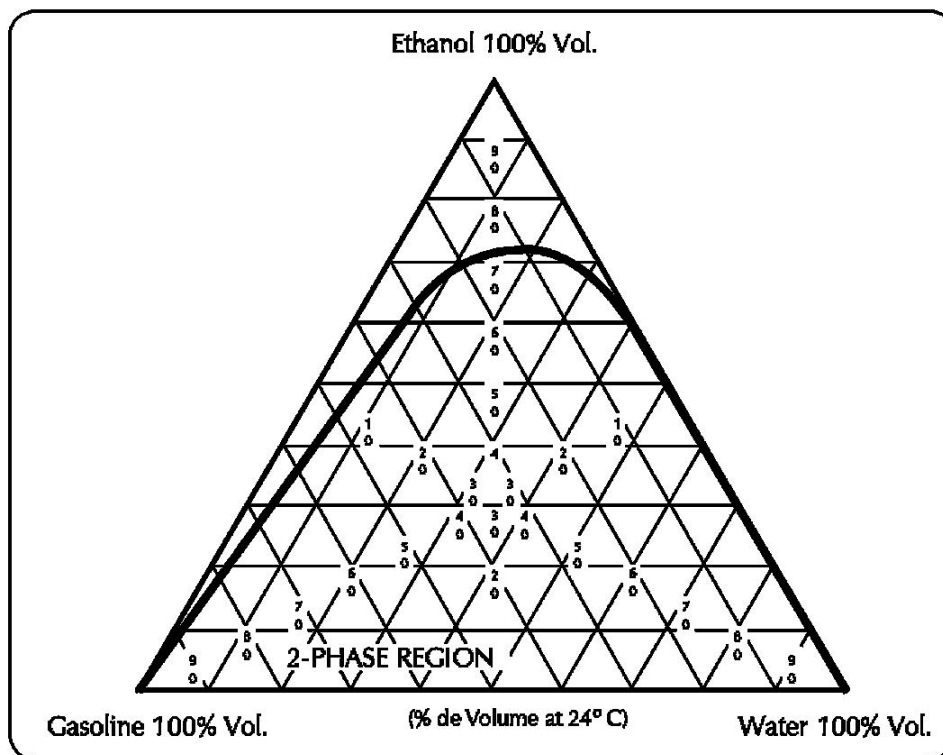
3.3 Mezclas con gasolina

El etanol también se utiliza cada vez más como añadido para oxigenar la gasolina estándar, reemplazando al éter metil tert-butílico (MTBE) que es responsable de una considerable contaminación del suelo y del agua subterránea; el combustible resultante de la mezcla de etanol y gasolina se conoce como gasohol oalconafta.[12]

La adición de alcohol a la gasolina contribuye a elevar el octanaje del combustible, por eso las gasolinas formuladas con etanol pueden contener cantidades menores de compuestos aromáticos, que también elevan esta propiedad evitando así una quema incompleta de hidrocarburos que no son fácilmente oxidados.

Solubilidad en Agua: la gasolina pura y apolar es prácticamente no soluble en agua, lo que no sucede con el etanol, debido a su polaridad elevada (similar al agua) el etanol es altamente higroscópico, es decir, tiene una alta afinidad por la humedad y es completamente soluble en agua; el agua en el combustible puede promover la corrosión y el crecimiento microbial [13]; esta puede filtrarse durante la producción de etanol y a través de la condensación en el almacenaje y/o distribución del combustible. Los sistemas de transporte y almacenamiento deben estar totalmente libres de agua ya que puede ocurrir una separación de fases después de realizar la mezcla con gasolina lo que reduce el rendimiento del motor y si el contenido de agua es muy alto, hasta se podría detener el motor.[14]

Figura 1. Diagrama de solubilidad de agua en mezclas de gasolina etanol



Fuente: Horta Nogueira [7]

En el diagrama presentado en la figura 1 se observa que, a mayor contenido de etanol en la gasolina, mayor es la región de una única fase (solubilidad total), conforme se presenta en la parte superior del diagrama.

El etanol es un co-solvente para el agua y la gasolina, lo que significa que la separación de fases ocurrirá cuanto menor sea el contenido de etanol en el gasohol, pero el anhidro debe tener el alcohol para evitar la separación de fases [8]. El diagrama indica claramente, que por ejemplo E25 está en una región de una fase para el combustible, con contenidos de 3% de agua mientras, el E5 podrá alcanzar la región de dos fases cuando el contenido de agua sea mayor a 1%.

Los sistemas de transporte y almacenamiento deben estar totalmente libres de agua, lo que reduce el rendimiento del motor. El etanol puede actuar como un disolvente que facilita la incorporación de agua a las mezclas de etanol-gasolina. El agua se puede almacenar en pequeñas cavidades de los sistemas con hidrocarburos, tales como cañerías, depósitos o sistemas de alimentación. Esta agua, a menudo, contiene impurezas que normalmente no ocasionan problemas debido a que no se mezcla con los combustibles y se pueden drenar periódicamente. La mezcla de gasolina con etanol puede arrastrar esta agua e incorporarlo al combustible. Debido a los problemas con el agua, se prefiere no transportar estas mezclas por tuberías, usando en su lugar camiones (con todas las implicaciones que conlleva este medio) para llevar el bioetanol hasta los puntos de distribución, principalmente en EE.UU.

DESEMPEÑO DE LAS MEZCLAS ETANOL GASOLINA

Diversos estudios tanto nacionales como internacionales ponen de manifiesto las bondades del uso del etanol en pequeñas proporciones en motores de ciclo Otto, especialmente en cuanto a desempeño ambiental se refiere. [10]

En toda la bibliografía consultada se evidencia una a reducción generalizada de emisiones contaminantes, con excepción de los aldehídos y los óxidos de nitrógeno.

Históricamente, el primer vehículo que fue diseñado para trabajar etanol fue una variante del Modelo T de Henry Ford, que estaba pensado para ser utilizado en las granjas, de forma que sus propios dueños pudieran producir el alcohol a partir de la fermentación del maíz. Posteriormente se desarrolló el Modelo A, que también podía usar tanto etanol como gasolina. Actualmente, para que los vehículos de explosión puedan funcionar con etanol es necesaria una serie de modificaciones,

que incluyen el depósito, las conducciones de combustible, los inyectores, el sistema informático de gestión del motor y el sistema anti-sifón. [9]

En los últimos años se han desarrollado una serie de vehículos capaces de funcionar tanto con gasolina como con etanol o una mezcla de ambos. Se denominan Flexible Fuel Vehicles (FFV). Estos automóviles disponen de un sensor que detecta la relación etanol/gasolina y en función de la mezcla ajustan la carburación del motor. La utilización del etanol modifica la mezcla de aire y combustible tratando de mantener la potencia y el consumo del automóvil en un valor óptimo. El etanol, como combustible único, es utilizado principalmente en Brasil. Su uso con temperaturas inferiores a 15°C puede dar lugar a problemas de encendido, para que esto no ocurra el método más común de solucionarlo es añadirle una pequeña parte de gasolina. [9]

Los motores de encendido pueden funcionar con mezclas de hasta el 25% de alcohol deshidratado sin que sean necesarias modificaciones en el motor. No obstante su rendimiento varía respecto al combustible convencional. Estas son algunas de las diferencias:

- Reducción de la potencia y el par motor (aproximadamente un 2% para mezclas al 15%).
 - Aumento del consumo (4% para mezclas del 15%).
 - Aumento de la corrosión de las partes metálicas y componentes de caucho.
- [9]

Sin embargo, si se ajusta el motor aumentando la relación de compresión, y adaptando la carburación a la nueva relación estequiometría, se consigue una mayor potencia y par motor (9% con una mezcla del 20% de alcohol), mejora el rendimiento térmico y reduce el consumo (7% con respecto a lo que se obtendría

solo con gasolina) y una combustión más perfecta, con menor índice de carbonización y emisión de gases contaminantes (reducción de CO y HC a medida que aumenta el porcentaje de alcohol en la mezcla).

Brasil es el país que más ha experimentado con la mezcla de alcohol y gasolina, aumentando su proporción hasta un valor del 25%, desde el año 2002 entre el 20 y el 25%.

Otros países que utilizan estas mezclas son Nicaragua, EEUU, Colombia, Argentina, Australia e India, por poner algunos ejemplos.

Sin embargo, el límite máximo de etanol en Europa está limitado por la especificación del contenido en oxígeno de 2.7%, que supone limitar el uso del etanol al 7.8%. No se proporciona ninguna excepción para la mezcla de etanol por encima del 7.8%. En algunos países europeos se utiliza normalmente una mezcla del 5% de etanol.

3.4 CORROSION POR MEZCLAS DE BIOETANOL GASOLINA

A pesar que el bioetanol se presenta como una fuente importante de combustible renovable para el sector de la automoción ya que este como aditivo de la gasolina, hace aumentar el octanaje del combustible; uno de los mayores problemas para el avance de su comercialización, ha sido la compatibilidad de los materiales que forman parte de las diferentes piezas de los motores de combustión interna.

DURABILIDAD. El desgaste de las piezas que conforman el motor cuando trabajan con mezclas de etanol tiende a ser mayor, presentándose problemas de

lubricación dado que aumenta el contacto metal-metal [15] ya que el alcohol retira la película de lubricante que se forma debido a su acción disolvente. [16]

Pruebas en bancos de ensayos, muestran un acortamiento en la vida de las válvulas de escape. Asimismo, las pruebas de aceite muestran mayor cantidad de material sólido producto del desgaste en comparación con la gasolina. [17]

Por otro lado, la formación de depósitos sólidos en las válvulas de admisión se incrementan casi en un 350% cuando se agrega una mezcla de 10% de etanol [18], lo que obliga a usar aditivos que reduzcan este aumento a un 50% del valor de la gasolina. [15]

Sin embargo, aunque los carburantes tradicionales no han causado problemas de corrosión, los biocarburos en base alcohol pueden contener una considerable cantidad de agua y además se puede producir la oxidación parcial de sus componentes por exposición a la atmósfera, lo cual puede conducir a la corrosión y posterior fallo de los componentes metálicos en contacto con las mezclas bioetanol-gasolina. [17]

De hecho, se han documentado varios casos en los que componentes metálicos (principalmente tanques de almacenamiento, distribución y suministro de etanol, en donde la tensión a que están sometidos es la de llenado y vaciado del tanque) han sufrido fallos debido al fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT) al contacto con el biocombustible. [18]

En relación a otras partes del motor, se presentan problemas de corrosión en el carburador, la bomba de combustible, las mangueras de conducción de combustible, el filtro y el tanque de combustible. El mayor problema sucede cuando las partículas desprendidas en el proceso corrosivo viajan en el combustible, presentándose picaduras. Para contrarrestar este fenómeno, se

implementan recubrimientos de Zinc, estaño y carbón a fin de proteger los sistemas originalmente diseñados para gasolina, y que se desea que funcionen con mezclas de etanol entre 14% y 20%. [19]

Sin embargo, la relación entre el bioetanol y los materiales que forman parte de los motores de combustión no es reciente, puesto que ya se propusieron mezclas de etanol-gasolina para su uso como combustible en los motores de ciclo Otto desde el momento de su invención, hasta ahora no se había planteado seriamente su utilización de forma significativa a nivel mundial; el motivo principal del nuevo interés por el bioetanol ha sido su consideración como combustible neutro a efectos de CO₂. [16]

En relación con el estudio de la corrosión electroquímica de los materiales metálicos en contacto con el bioetanol y sus mezclas, Jahnke y Schönborn con su estudio (“Electrochemical corrosion measurements in motor fuels based on methanol and ethanol”), fueron los primeros en realizar un estudio en Europa sobre aceros aleados y no aleados utilizando combustibles en base alcohol y en cuyos resultados lograron controlar la corrosividad usando inhibidores de morfolina, piperazina y hexametildiamina [18]. Así mismo, Kabasakaloglu en (“Polarization behaviour of mild steel in ethanol/water/sulphuric acid system”) estudió la polarización de un acero al carbono en mezclas de etanol-agua-acido sulfúrico en un medio ácido. [20]

Por otro lado Traldi (“Corrosion of spray formed Al-Si-Cu alloys in ethanol automobile fuels”) estudió el comportamiento de dos aleaciones de aluminio-silicio y una fundición gris, en mezclas de bioetanol-gasolina. Estos materiales se utilizan en pistones y camisas de los cilindros de motores de combustión [21]; a su vez, X. Nie, autor de (“Corrosion behaviour of metallic materials in ethanol-gasoline alternative fuels”) estudió el comportamiento de dos aleaciones de aluminio (Al

6061, Al319) sin recubrir y recubiertos mediante anodizado, también estudió el procedimiento de oxidación electrolítica por plasma de un acero inoxidable (AISI 304) y una fundición gris (G2500). [19]

Otro fue estudio realizado por Matthias Sorg y Thomas Ladwein sobre el comportamiento corrosivo de un acero inoxidable. Este fue sometido a mezclas de etanol gasolina por medio de Espectroscopia de Impedancia electroquímica pues permite un estudio de la resistencia a la polarización, independientemente de la conductividad del electrolito, es decir, en las mediciones no polares, y en líquidos de baja conductividad como los biocombustibles. [22]

En general según esta bibliografía, muchos son los materiales que se han visto afectados por las altas concentraciones del etanol en mezclas con gasolina, tal es el caso del aluminio, acero al carbono, cobre, polímeros elastómeros entre otros que se utilizan normalmente en sistemas vehiculares debido a su alta incompatibilidad de estos con el etanol.

Los materiales metálicos en contacto con estas mezclas tienden a corroerse de diversas formas, corrosión localizada, corrosión por picaduras, corrosión intergranular, etc., mientras que los polímeros tienden a presentar un hinchamiento. Esto se presenta porque el etanol se diluye con el agua y se extiende junto con esta siendo imposible su separación y recuperación.

Adicionalmente estudiantes del departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales, ETSII y de Telecomunicaciones de la Universidad Pública de Navarra (A. Albístur Goñi, Berlanga Labari y J. Fernández Carrasquilla) realizaron estudios para comprobar el comportamiento de un acero en mezclas bioetanol-gasolina (E35, E85 y E100) realizaron ensayos electroquímicos de corriente continua y alterna así como microscopía electrónica de barrido; obteniendo que

en general, el comportamiento frente a la corrosión del acero al carbono S 275 JR en mezclas de bioetanol- gasolina se puede considerar aceptable excepto cuando hay presencia de ácido acético en disolución. Únicamente se ha detectado la existencia de fenómeno de CBT en probetas entalladas expuestas a mezclas bioetanol-gasolina y en presencia de ácido acético, agua, cloruros y oxígeno disuelto. [23]

3.5 TÉCNICAS A USAR PARA LA MEDICIÓN DE CORROSIÓN

3.5.1 Técnicas electroquímicas de medición de velocidad de corrosión

3.5.2.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

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 en 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. [24] No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. [24]

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de Impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. [23]

3.5.2.2 Técnica de Extrapolación de las Pendientes Tafel

Las pendientes de Tafel (anódica y catódica) son la porción de una línea recta de una curva de polarización; usualmente se encuentran a 50 mv, a partir del potencial de corrosión.

La pendiente está definida por:

$$b = \partial n / \partial \log |j| \quad [24]$$

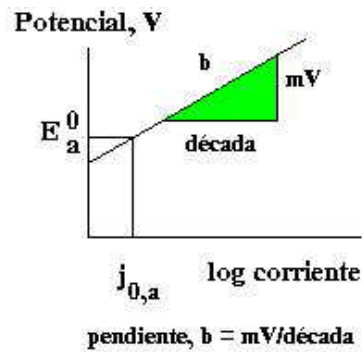
E igual a $2,303[R T / \alpha_a f]$ y $-2,303[R T / \alpha_b f]$, ramas anódicas y catódicas respectivamente, donde α_a y α_b son los coeficientes de transferencia anódico y catódico respectivamente. [25]

Para correr una curva Tafel se realiza un barrido de corriente directa entre -250 y 250 mv alrededor del potencial de corrosión; estas describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer.

Su descubrimiento a principios del siglo veinte, en el año de 1904, por Tafel al estudiar el comportamiento del sobrepotencial para la reacción de desprendimiento de H₂ en función de la densidad de corriente, precedió durante muchos años a la ecuación de Butler-Volmer.[25]

Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio. El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel, b_a y b_c . [25]

Figura 2. Esquema de una reacción anódica en un diagrama de Tafel.



Fuente: Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección [25]

E_a^0 : potencial de equilibrio

j_a^0 : densidad corriente intercambio

b : pendiente de Tafel = 2.303β

3.5.3 Método Gravimétrico o Pérdida de Peso

La técnica de pérdida de peso es la más simple y la más conocida de todos los métodos de monitoreo de corrosión. Esta técnica se basa en la exposición por un tiempo determinado de una muestra (cupón) del mismo material de la estructura supervisada, en el mismo ambiente corrosivo al que la estructura está expuesta. La medición obtenida de los cupones al analizarse es la pérdida de peso que ocurre en la muestra durante el período de tiempo al que ha sido expuesto, expresada como tasa de corrosión. [26]

La simplicidad de esta medición es tal, que la técnica de monitoreo con cupones es el método básico utilizado en muchos programas de inspección de la corrosión. Esta técnica es extremadamente versátil, debido a que los cupones de pérdida de peso pueden ser fabricados en cualquier aleación comercial disponible. Además, utilizando el diseño geométrico apropiado, una amplia variedad de fenómenos corrosivos pueden ser estudiados:

- Estrés causado por la corrosión.
- Ataque galvánico / bimetálico.
- Diferencias en la exposición al aire.
- Zonas afectadas por el calor. [27]

Las ventajas de los cupones de pérdida de espesor son:

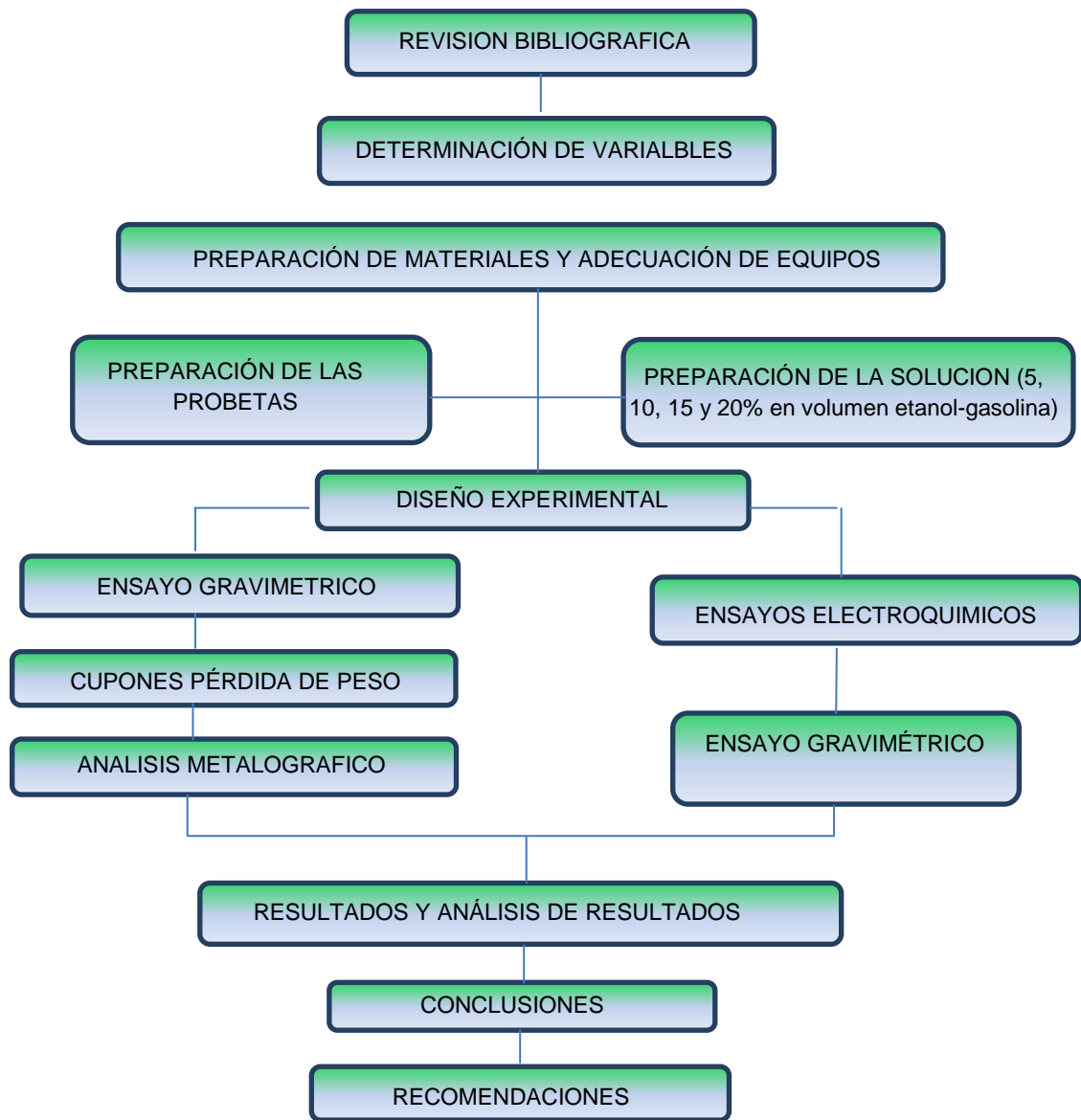
- La técnica es aplicable a todos los ambientes (gases, líquidos y flujos con partículas sólidas).
- Puede realizarse inspección visual.
- Los depósitos de incrustación pueden ser observados y analizados.

- La pérdida de peso puede ser fácilmente determinada y la tasa de corrosión puede ser fácilmente calculada.
- La corrosión localizada puede ser identificada y medida.
- La eficiencia de los inhibidores pueden ser fácilmente determinada. [26]
- La desventaja de la técnica de cupones es que, si la tasa de corrosión varía durante el período de exposición, es decir, si se incrementa o disminuye por alguna causa, dicho evento pico no sería evidenciado en el cupón, sin poderse determinar su duración y su magnitud. [27]

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación se presentan los pasos seguidos para desarrollar este proyecto y cumplir con los objetivos propuestos; el diagrama muestra las etapas seguidas durante el desarrollo del proyecto. (Figura 3)

Figura 3. Diagrama flujo metodológica experimental



Fuente: El autor

4.1 RECOPIACION BIBLIOGRAFICA

Se llevó a cabo durante todo el desarrollo de la investigación, la recopilación se realiza de normas técnicas, bases de datos, libros, trabajos de grado, revistas y páginas Web, que contengan información referente a los siguientes temas:

- Biocombustibles
- Biocombustibles en Colombia
- Mezclas de gasolina- etanol
- Proceso de corrosión causado por biocombustibles (gasolina-bioetanol).
- Técnicas electroquímicas de medición de corrosión como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y la Resistencia a la Polarización lineal.
- Técnica gravimétrica para la medición de corrosión.

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Las probetas de acero inoxidable AISI-SAE 304 fueron expuestas a una solución de bioetanol gasolina y se determinó su comportamiento mediante cupones de inmersión, Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Para la presente investigación se tuvo las siguientes variables:

Tabla 2. Variables para el desarrollo del experimento

MATERIAL	Constante (acero Inoxidable AISI SAE 304)
TEMPERATURA	Constante (Ambiente 28°C)
TIEMPO DE EXPOSICION	Variable (7,14,21,28 días)
CONCENTRACION DE BIOETANOL	Variable (5,10,15 y 20%)

Fuente: Autor

4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS

En cada una de las etapas experimentales, se realizó un reconocimiento, calibración y capacitación en el uso de los equipos, para asegurar la calidad de los datos obtenidos de los ensayos.

Materiales:

- Electrodo de trabajo de Acero AISI 304
- Electrolito: Mezcla de Gasolina-Bioetanol (5, 10,15 Y 20%).
- Electrodo de referencia Ag/AgCl
- Electrodo Auxiliar de Platino.
- Celda electroquímica de vidrio.

Equipos:

- Plancha de Calentamiento.
- Balanza Analítica.
- Potenciostato-Galvanostato.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB) o sus siglas en inglés (SEM) por Scanning Electronic Microscope.
- Microscopio Óptico Olympus y equipo analizador de imágenes.

4.4 ELECTRODOS UTILIZADOS

• ELECTRODO DE TRABAJO

Se utilizaron muestras de acero inoxidable AISI SAE 304 de la siguiente composición: (VER ANEXO A).

Tabla 3. Composición química acero AISI SAE 304 (valores promedio % peso)

C	Cr	Ni	Mn	P	S	Si
<0,08	18	8	2	0,045	0,03	<1,0

Fuente: Compañía General de Aceros [28]

Se cortaron 22 muestras. Las dimensiones de las probetas fueron de:

Diámetro: 12,5 mm; espesor: 1,98 mm; área: 3.23 cm²

La preparación de estas probetas se realizó de acuerdo al procedimiento descrito a la norma ASTM G1. [29]

Fotografía 1. ELECTRODO DE TRABAJO

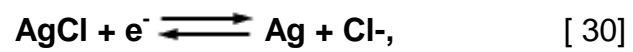


Fuente: El autor

• ELECTRODO DE REFERENCIA

Se utilizó un electrodo de **plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)** formado por un hilo de Ag sobre el que se deposita AgCl generalmente por vía electroquímica en una solución de KCl; en esta, el hilo de Ag actúa como ánodo.

La reacción electrónica es la siguiente:



Fotografía 2. Electrodo de referencia plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl)



Fuente: El autor

- **ELECTRODO AUXILIAR**

Fotografía 3. Electrodo auxiliar de Punta de Platino no polarizable



Fuente: El autor

4.5 REALIZACIÓN DE PRUEBAS

En esta etapa se evaluó la velocidad de corrosión en la superficie del acero inoxidable AISI 304, al igual su comportamiento al ser sometido a diferentes concentraciones de gasolina bioetanol.

4.5.1 Preparación de electrodo de trabajo, según norma ASTM G 1

Las muestras se prepararon según especificaciones de la norma; se realizaron cortes de probetas de diámetro 12,5 mm y espesor de 1,98 mm; se les realizó un desbaste con lijas de carburo de silicio de grado 60, 80, 120, 180, 240, 320, 400 y 600 posteriormente paño con pulimento abrasivo de alúmina de 0,05 micras. Seguidamente las probetas se lavaron con agua destilada y se sumergieron en un vaso precipitado con acetona el cual fue colocado en un baño ultrasónico durante un tiempo de 10 min, luego se llevaron al horno a una temperatura aproximadamente entre 110 y 120 °C con el fin de eliminar restos de humedad del baño con acetona. Posteriormente se dejaron en un desecador durante 30 minutos para finalmente tomar registro del peso en la balanza analítica.

4.5.2 Adecuación de la solución de Gasolina Bioetanol.

Se preparó la mezcla según las especificaciones de la norma ASTM D 4806 -09 [31] en concentraciones de 5, 10, 15 y 20% en volumen etanol gasolina; posteriormente se depositaron en recipientes de vidrio de 300 ml y se dejaron bajo campana extractora durante todo el desarrollo de la investigación.

4.5.3 Equipos utilizados en los ensayos.

En la tabla 4, se observan cada uno de los equipos utilizados para la realización de cada una de las pruebas.

Tabla 4. Equipos utilizados en los ensayos

<p>BALANZA ANALITICA (METTLER)</p> 	<p>BAÑO ULTRASONICO (LC 30H ELMA)</p> 
<p>HORNO (WTC BINDER)</p> 	<p>CAMPANA EXTRACTORA</p> 



Fuente: El autor

4.5.4 Determinación de velocidad de corrosión por cupones de pérdida de peso. (ASTM 31 – 72). [32]

En el ensayo de gravimetría las probetas fueron distribuidas de la siguiente manera: Se sumergieron en un recipiente de vidrio contenedor del electrolito en diferentes concentraciones 5, 10, 15 y 20 % por cada recipiente sellado herméticamente se tenían 4 muestras pertenecientes a los tiempos de exposición (7, 14, 21 y 28 días) para los cuales fueron monitoreadas las muestras y así registrar la pérdida de peso; el montaje utilizado se muestra en la figura 4 donde el volumen dentro de cada recipiente era de 300 ml para cada mezcla.

Fotografía 4. Distribución de las probetas en ensayo gravimétrico.



Fuente: El autor

Estas muestras fueron monitoreadas durante 7, 14 21 y 28 días en los cuales se retiraban del recipiente; se les realizó una limpieza en vaso de precipitado con acetona y se les sometió a un baño ultrasónico por 10 min ; posteriormente se les introdujo en el horno a una temperatura de 110°C , seguidamente se llevaron a un desecador para retirar exceso de humedad y luego de 30 min se pesaron en la misma balanza analítica que se usó para las pesadas iniciales utilizando cuatro cifras significativas. Finalmente luego de este registro, se realizó su respectivo análisis.

4.5.5 Pruebas electroquímicas

Estas pruebas se realizaron en el laboratorio del Grupo de investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará; se usó el equipo Potenciostato /Galvanostato marca ACM GILL que a su vez fue conectado a una computadora con software ACM versión 5.0.

Fotografía 5. Montaje para ensayo electroquímico



Fuente: El autor

4.5.5.1 Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Este ensayo se realizó bajo especificaciones de la norma G3 – 89 [33] mediante el uso de una señal de corriente alterna aplicada al electrodo de trabajo el principal objetivo es analizar los espectros de impedancia. En este ensayo todos los cupones de trabajo fueron evaluados en un rango de frecuencia de barrido de 30.000 Hz a 0.1 Hz, con una amplitud de 50 mV y un tiempo de estabilización de 300 segundos. Para obtener unos resultados confiables y asegurar repetitividad en los datos, cada prueba se realizó tres veces.

4.5.5.2 Curvas de extrapolación Tafel.

Se realizó posteriormente al análisis de espectroscopia de impedancias; en un barrido de -250 a 250 mV en relación al E_{corr} con una velocidad de 60 mV/min y un tiempo de estabilización de 300 segundos, iniciando la curva su recorrido en la zona catódica. En esta curva se graficó el potencial de barrido en función del logaritmo de la densidad de corriente. De aquí se obtuvieron los segmentos lineales cerca al potencial de corrosión y a su vez las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, permitiendo la extrapolación Tafel determinar la densidad de corriente de corrosión.

4.5.6 Morfología de daño mediante micrografía electrónica (SEM) y óptica.

El análisis de la superficie de las probetas para determinar la morfología de daño por corrosión se realizó en un microscopio marca Olympus serie BX51 (anexo J) y análisis con microscopio electrónico de barrido SEM - EDX con un voltaje de aceleración aproximado de 2.119 keV, llevado a cabo en el laboratorio de microscopia de la Universidad de Antioquia.

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de masa, se realizaron bajo la norma ASTM G1-90 mediante la siguiente ecuación:

$$mpy = \frac{W * K}{A * t * \rho}$$

Dónde:

K: 3,45*10⁶ (mpy h/cm)

W: Pérdida de peso del material [g]

A: Área del material [cm²]=1,227 cm²

t: Tiempo de exposición del material [horas]

ρ: Densidad del material [g/cm³]= 7,93 g/cm³

Los datos obtenidos para el cálculo de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico se encuentran en la tabla 7.

TABLA 5. Datos obtenidos en la gravimetría del acero inoxidable AISI –SAE 304 expuesto en mezclas de 5,10,15 y 20% en volumen de bioetanol - gasolina.

PROBETAS	TIEMPO [h]	W_i [g]	W_f [g]	ΔW [g]	Mpy
E5	168	2.0049	2.0049	0	0
	336	2,0050	2,0050	0	0
	504	2,0049	2,0049	0	0
	672	2,0048	2,0048	0	0
E10	168	2,0282	2,0822	0	0
	336	2,0414	2.0413	0,0001	0.0400
	504	2.0333	2.0332	0,0001	0.0267
	672	2.0540	2.0539	0,0001	0.0200
E15	168	2.0355	2.0355	0	0
	336	2.0412	2.0410	0,0002	0.0801
	504	2,0358	2,0356	0,0002	0.0534
	672	2.0411	2.0409	0,0002	0.0401
E20	168	2,0714	2,0711	0	0
	336	2,0715	2,0712	0,0003	0.1202
	504	2,0377	2,0374	0,0003	0.0801
	672	2.0377	2,0374	0,0003	0.0600
E100	168	2,0358	2,0357	0,0001	0.0801
	336	2,0377	2,0371	0,0006	0.2403
	504	2,0715	2,0695	0,0020	0.5342
	672	2,0413	2.0401	0,0012	0.2403

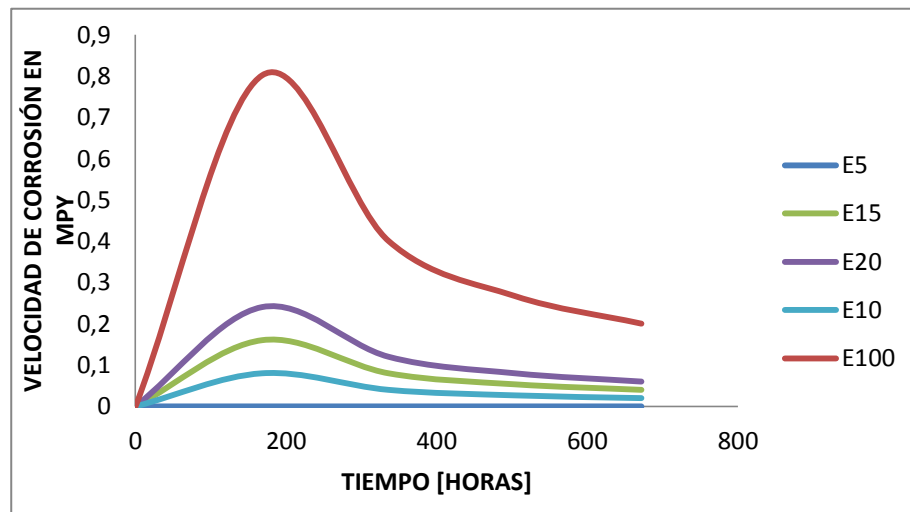
Fuente: El Autor

En la figura 4, muestra los resultados obtenidos de la prueba de gravimetría, donde se observa la pérdida de masa del acero inoxidable AISI 304 cuando se encuentra en contacto con la mezcla de etanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión, las curvas mostradas en la gráfica de gravimetría del acero, muestran claramente el incremento en la pérdida de masa del material de trabajo al aumentar el contenido de etanol en el electrolito, es decir, se aumenta la velocidad de corrosión debido al aumentar la concentración de etanol en la mezcla, dejando claro un comportamiento más agresivo del electrolito sobre la superficie del acero.

Se calculó el valor del error relativo promedio de la velocidad de corrosión a las 672 horas para la mezclas E10 ,E15 y E20 puesto que presentan un comportamiento similar; encontrándose así, para la mezcla E10 un error relativo promedio de 0.5%, para E15 un valor de 0,0025% y para E20 un valor de 0,5%.

A su vez la gráfica muestra una tendencia para todas las concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100), donde al inicio de la prueba se ve un aumento en la pérdida de masa del material representada por un incremento en la velocidad de corrosión presente en el material, alcanzando un máximo valor en un tiempo estimado de 200 horas para todas las muestras, después de este tiempo se observó una disminución en la velocidad de corrosión hasta un tiempo de inmersión de 400 horas, después de este tiempo la curva tiende a estabilizarse, representando de esta manera que el deterioro del material se detiene.

Figura 4. Velocidad de corrosión del acero AISI 304 mediante Gravimetría.



Fuente: El Autor

Al analizar los resultados descritos en la figura 4, se atribuyen los cambios de pendiente a la posible formación de una película de carácter protector sobre la superficie del acero, la formación de esta película hace que el ataque del electrolito sobre la superficie del acero vaya en disminución y después sea casi nulo, mostrando de esta manera la estabilidad de la capa protectora, y a su vez la posible presencia del fenómeno de pasivación en el material.

5.2 ANÁLISIS MICRO ESTRUCTURAL

Las micrografías 6 y 7 muestran los cambios presentados en el acero AISI 304, ocasionados por el ataque del electrolito sobre la superficie del material, se puede observar que el daño ocasionado en el material no es de consideración, lo que se corrobora con la poca pérdida de material presente en la prueba de gravimetría.

Fotografía 6. Micrografías del acero inoxidable AISI SAE a diferentes tiempos de inmersión en una mezcla de E20, observadas a 50 aumentos en el Microscopio Olympus. Bx51 del GIC.

(6a) 7 días de inmersión



(6b) 14 días de inmersión



(6c) 21 días de inmersión



(6d) 28 días de inmersión



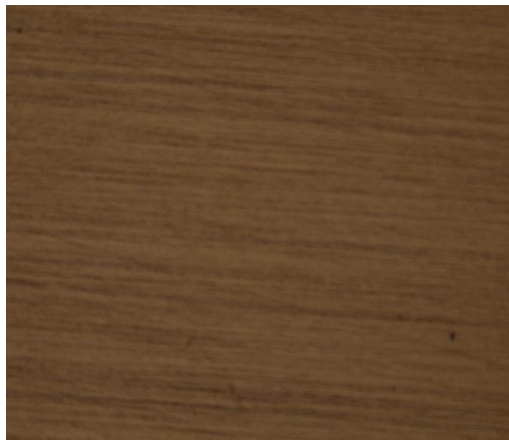
Fuente: El autor.

La micrografía 6, muestra lo que está ocurriendo sobre la superficie del material, las fotografías 6c y 6d son las de mayores tiempos de exposición y donde se observa el mayor daño ocasionado en el acero, se ve claramente los pequeños poros dejados sobre la superficie, en forma de pequeñas picaduras confirmando que al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla y al aumentar el tiempo de inmersión del material en el electrolito el daño es mayor.

Al aumentar el contenido de bioetanol, también aumenta la presencia de agua en la solución, y por tanto hay mayor oxígeno presente en la mezcla que es el que origina la formación de óxidos cuando este se reduce e interactúa con los iones de Cr y Ni presentes en el material.

Fotografía 7. Micrografías del acero a diferentes tiempos de inmersión en bioetanol puro (E100), observadas a 50X en el Microscopio Olympus Bx51 del GIC

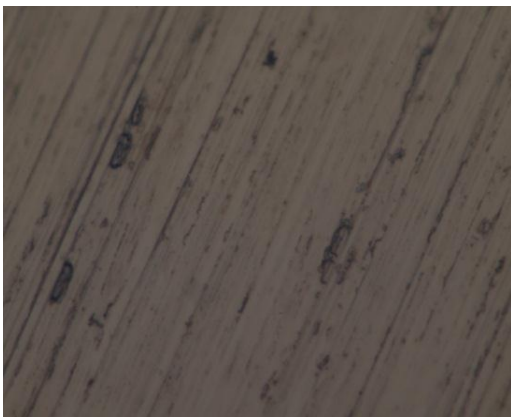
(7a) 7 días.



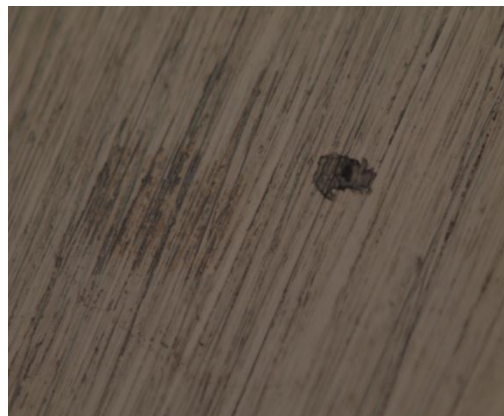
(7b) 14 días



(7c) 21 días



(7) 28 días



Fuente: El autor

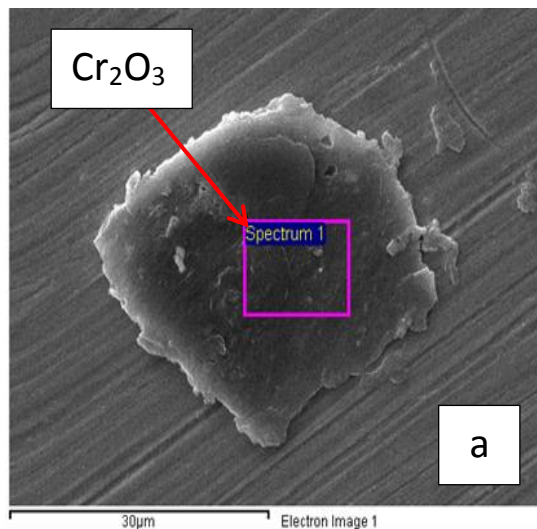
La superficie del acero no se vio afectada en gran manera, por la formación de la capa protectora, que impidió que el ataque del electrolito siguiera deteriorando el material.

Se realizó la micrografía SEM - EDX a varias zonas de una muestra expuesta a E100 durante 28 días ya que esta evidenció una mayor tendencia al daño por corrosión al ser expuesta a un ambiente agresivo como el etanol 100%.

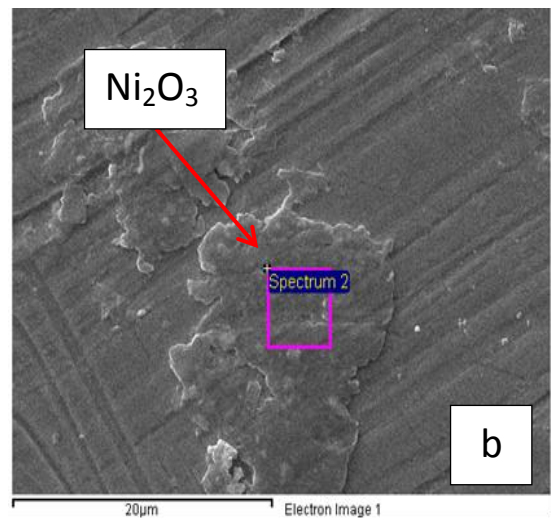
En la fotografía 8 se presenta la morfología superficial de los óxidos formados como aglomerados de partículas predominando una morfología globular, dentro los resultados obtenidos según el reconocimiento de los picos espectros se identificó la formación de óxidos de cromo (Cr_2O_3) y níquel (Ni_2O_3), estos óxidos ambos de carácter protector y estables, son los responsables de la formación de la capa pasiva sobre la superficie del material y a su vez de la disminución en la velocidad de corrosión que se observó en el ensayo de gravimetría.

Fotografía 8. Morfología obtenida por MEB de la superficie del acero inoxidable AISI 304, inmerso en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.

a) Óxido de Cromo



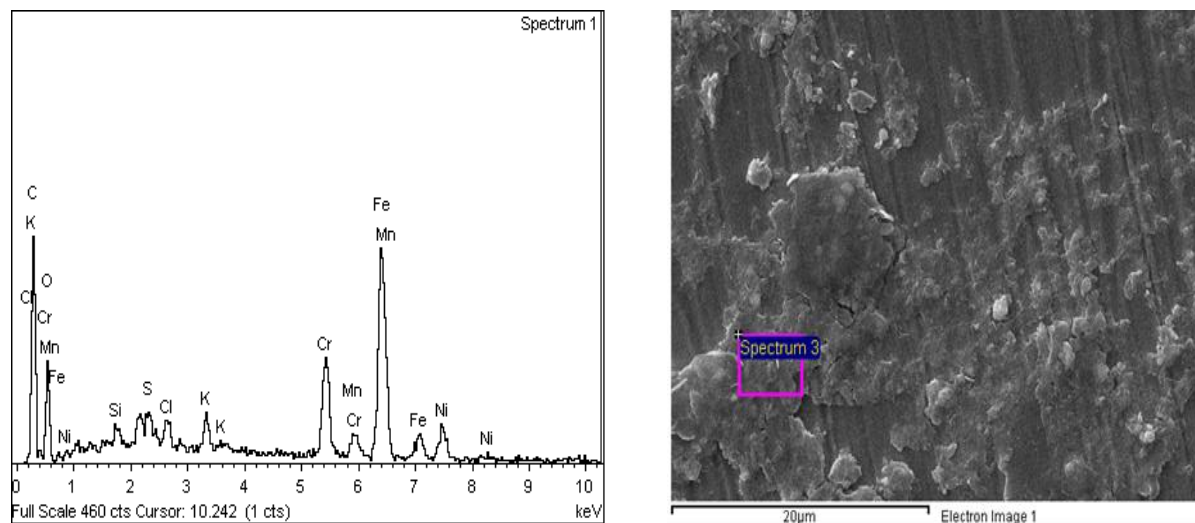
b) Óxido de Níquel



Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

Los espectros de EDX de la fotografía 9 mostraron que el mayor elemento presente en el acero es el Fe, Cr, Ni, pero también muestra presencia de Oxígeno necesario para la formación de los óxidos mencionados, pero también hay otros elementos tales como el C, K, Mn, estos elementos no interactúan en la formación de los óxidos, así como tampoco influencia la pérdida de masa del material, y su procedencia puede estar asociada con una contaminación de la muestra.

Fotografía 9. Análisis EDX del acero inoxidable AISI 304 en etanol puro (E100), en 28 días de inmersión.



Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

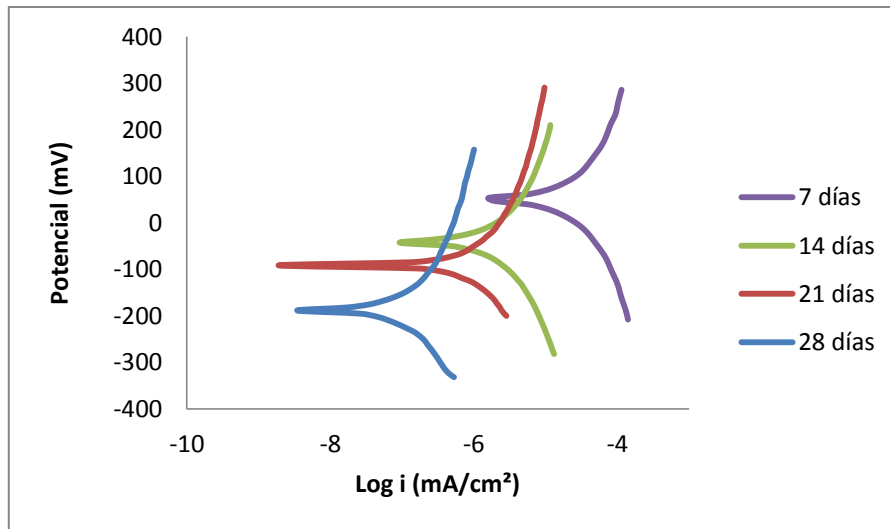
5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

5.3.1 Extrapolación Tafel.

En las figuras 5 y 6, se muestran las curvas Tafel obtenidas para las concentraciones E15 y E20 a los diferentes tiempos de inmersión en el electrolito.

La figura 5 muestra que los valores de densidad de corriente disminuyeron a través del tiempo (desplazamiento hacia la izquierda) lo que indica que la velocidad de corrosión es menor posiblemente por los componentes orgánicos del electrolito que actúan como tensoactivos y hacen que el sistema resultante conlleve a una disminución de la corriente.

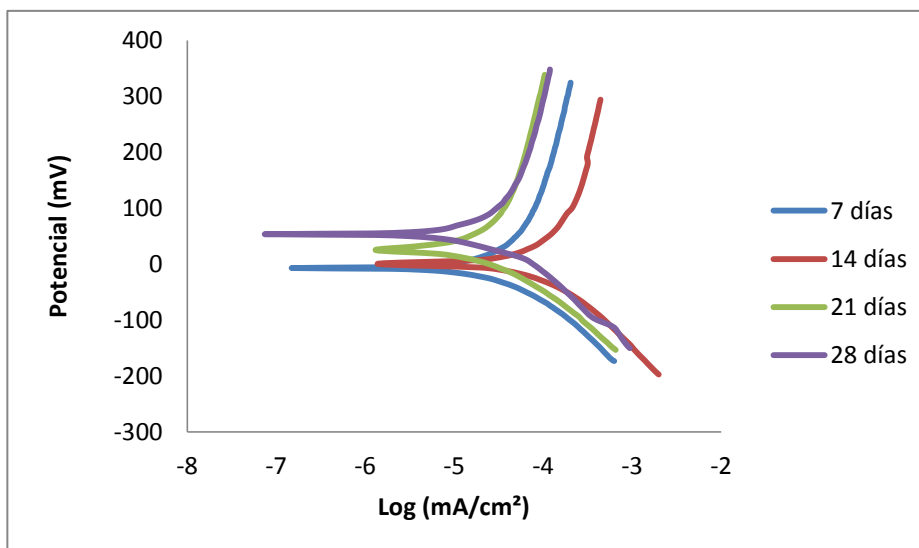
Figura 5. Curvas Tafel mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: El autor

En la figura 6, igualmente se observó una disminución en los valores de densidad de corriente, pero a su vez el potencial de corrosión se desplazó hacia la zona de potenciales menos activos, lo que indica la posible estabilización de los productos de corrosión formados, favoreciendo al acero inoxidable 304.

Figura 6. Curvas Tafel mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.

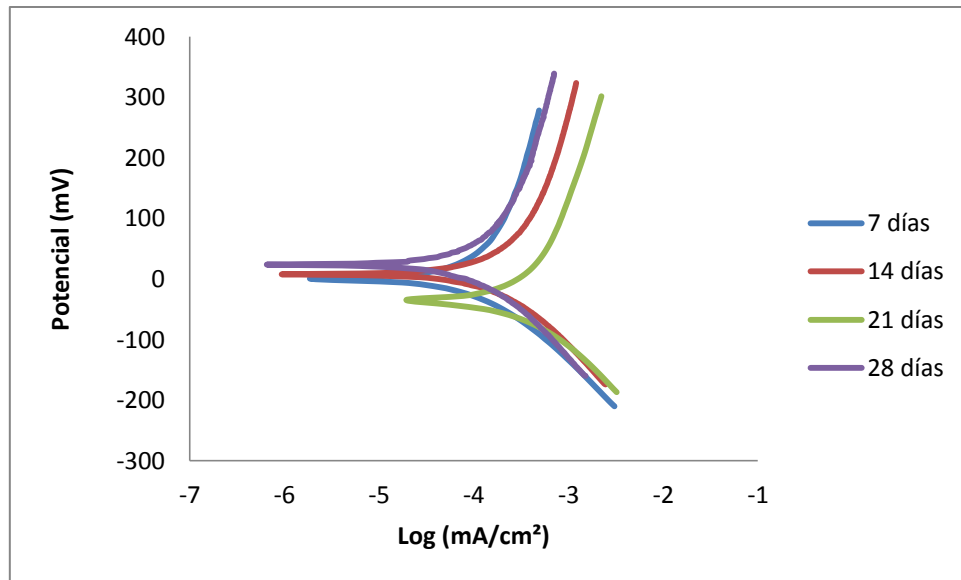


Fuente: El autor

En la figura 7, se muestra la curva de Tafel para la mezcla E100 a los diferentes tiempos de inmersión en el electrolito; cuyo comportamiento es similar al presentando en las curvas Tafel para las mezclas E15 y E20.

Para la probeta expuesta a la mezcla E15 (figura 5), se observó aumentos en la densidad de corriente, los cuales fueron menores en magnitud, en comparación a los de la mezcla E20 (figura 6). Sin embargo, para la mezcla E100 (figura 7) los valores de la densidad de corriente a los diferentes tiempos, fueron mayores. En comparación de las otras mezclas, lo cual indica que la concentración del bioetanol en la mezcla afecta el acero inoxidable 304.

Figura 7. Curvas Tafel en bioetanol puro E100 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: El autor

Para la muestra de 100% de bioetanol (figura 7) se observó que la densidad de corriente disminuye de 7 a 14 días de exposición pero nuevamente aumentó a los 21 días y decae a los 28 días; a su vez el potencial pasa a valores más positivos de los 7 a los 14 días, hacia los 21 días disminuye y para un tiempo de 28 días vuelve a potenciales más positivos. Este comportamiento es propio del material debido a la formación y estabilización de los productos de corrosión (óxidos de cromo y fina película de óxidos de níquel) que pasivan el material.

En general se puede observar que para todas las mezclas (ver anexo G) se presenta una disminución en la densidad de corriente y aumento del potencial en comparación con la muestra de 100% etanol; lo que indica que la concentración de etanol en las muestras afecta el material pero no en su totalidad debido a la formación de óxidos que actúan como pasivadores.

Las gráficas de extrapolación de Tafel permitieron determinar las pendientes anódicas y catódicas para cada curva, cuyos valores se muestran en la tabla 6.

El cálculo de estos valores, se realizó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G-102 (ver anexo E). A partir de estos valores se calculó el valor de la constante de proporcionalidad B, mediante la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{(\beta_a * \beta_c)}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad [4]$$

β_a : Valor de la pendiente anódica

β_c : Valor de la pendiente catódica

Las pruebas de Tafel realizadas en el acero inoxidable AISI 304, también permitió realizar un cálculo de los valores velocidad de corrosión (CR) correspondientes a la prueba electroquímica se utilizó la siguiente ecuación:

$$CR = k_1 * \frac{I_{corr}}{\rho} * EW \quad [5]$$

K_1 : 0.1288 (mpy * g / $\mu A * cm$)

ρ : 7,93 [g/cm³]

EW: 25,12 (peso equivalente)

Tabla 6. Datos obtenidos de la técnica extrapolación Tafel.

MEZCLA (%bioetanol)	TIEMPO (días)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Bc	Ba	B (V)	Mpy
E10	7	4,72E-03	-160,66	167,63	-1677,77	1,92E-03
	14	4,74E-02	-201,06	207,18	-2955,48	1,93E-02
	21	3,02E-03	-114,43	119,77	-1114,43	1,23E-03
	28	3,11E-03	-116,63	121,54	-1253,59	1,27E-03
E15	7	1,27E-01	-142,89	133,92	926,3197	5,17E-02
	14	1,16E-02	-142,37	140,83	5653,261	4,72E-03
	21	6,54E-03	-159,11	143	613,2591	2,67E-03
	28	7,06E-04	-139,46	153,37	-667,681	2,88E-04
E20	7	1,61E-01	-92,811	87,988	735,2105	6,57E-02
	14	6,75E-01	-112,19	137,82	-261,953	2,75E-01
	21	2,60E-01	-113,33	137,19	-282,946	1,06E-01
	28	1,78E-01	-97,294	76,88	159,1026	7,25E-02
E100	7	7,94E-01	-85,681	87,511	-1779,11	3,24E-01
	14	5,84E-01	-96,98	96,636	11829,56	2,38E-01
	21	2,46E+00	-125,39	126,72	-5187,55	1,00E+00
	28	4,01E-01	-71,888	84,772	-205,383	1,63E-01

Fuente: El autor

De la tabla anterior, es posible observar, que la variable tiempo, muestra una fuerte influencia en la formación de la película de óxido que protege la superficie del acero haciéndolo más resistente a la corrosión. Se puede decir que la reacción del sistema para todas las mezclas, se encuentra bajo un control mixto, ya que la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, lo cual se puede comprobar con el análisis de la pendiente de la linealidad de Tafel que tiende a tener valores muy cercanos.

Comparación de los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión calculada mediante pérdida de peso y técnica electroquímica de extrapolación de tafel.

Tabla 7. Velocidad de corrosión mediante pérdida de peso y técnica extrapolación Tafel.

MEZCLA	TIEMPO	MPY	
(%bioetanol)	(días)	Gravimetría	Tafel
E10	7	0	1,92E-03
	14	0,04008705	1,93E-02
	21	0,0267247	1,23E-03
	28	0,02004353	1,27E-03
E15	7	0	5,17E-02
	14	0,0801741	4,72E-03
	21	0,0534494	2,67E-03
	28	0,04008705	2,88E-04
E20	7	0	6,57E-02
	14	0,12026115	2,75E-01
	21	0,0801741	1,06E-01
	28	0,06013058	7,25E-02
E100	7	0,0801741	3,24E-01
	14	0,24052231	2,38E-01
	21	0,53449401	1,00E+00
	28	0,24052231	1,63E-01

Fuente: El autor

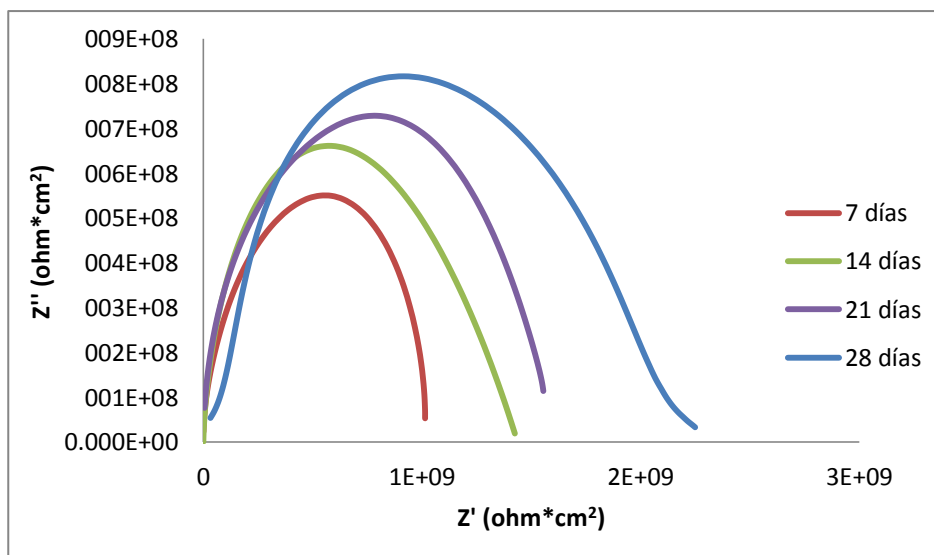
Se encontró que las velocidades de corrosión encontradas por pérdida de masa y por técnica de extrapolación de tafel difieren en un valor apreciable, debido a que las técnicas electroquímicas son métodos acelerados mientras que la técnica de gravimetría mide la velocidad de corrosión en condiciones más reales.

5.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las figuras 8 y 9, muestran los diagramas de Nyquist, para las concentraciones E15 y E20 a diferentes tiempos de inmersión.

Las gráficas muestran que para ambas concentraciones (E15 y E20), se presenta el mismo comportamiento electroquímico; al transcurrir el tiempo de inmersión. Todos los espectros aumentan la altura del semicírculo, es decir, a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero en la mezcla, los valores de impedancia se hacen cada vez más positivos, dejando claro que la actividad superficial del acero inoxidable 304 empieza a disminuir, este comportamiento se atribuye a la estabilidad que adquiere el óxido al aumentar el tiempo de inmersión.

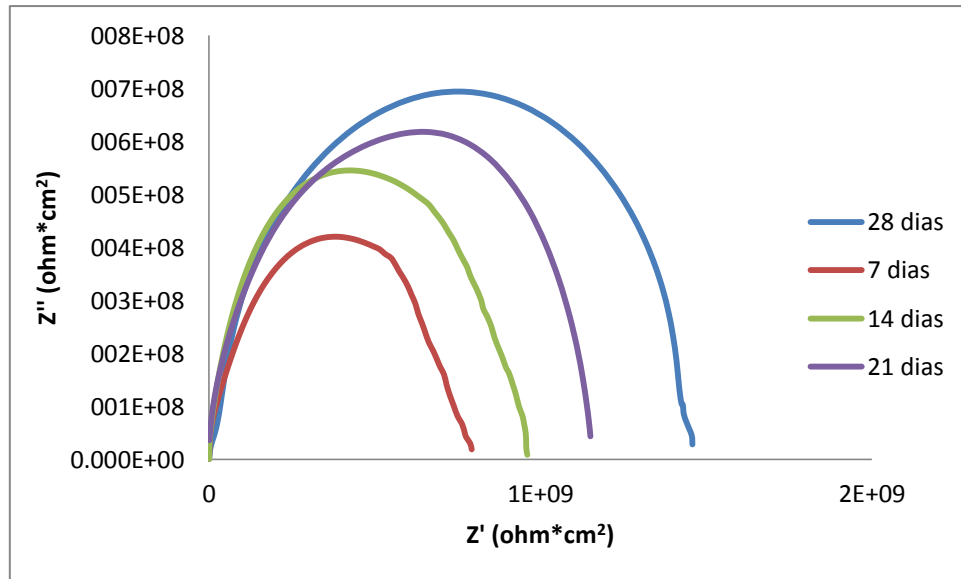
Figura 8. Diagrama de Nyquist en bioetanol E15 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: El autor

A su vez se puede observar que todas las curvas aumentan el diámetro del domo, al aumentar el tiempo de inmersión del acero, debido a que la película formada sobre la superficie del acero es de carácter protector, e impide que el daño ocasionado por el electrolito continúe aumentando, el aumento del diámetro del semicírculo está directamente relacionado con el aumento de la resistencia a la transferencia de carga del acero, y por tanto una disminución en la velocidad de corrosión, es decir, el óxido formado disminuye el intercambio de especie desde el electrolito al material.

Figura 9. Diagrama de Nyquist en bioetanol E20 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: El autor.

El comportamiento anterior, se ve reflejado igualmente para las demás concentraciones (ver anexo H). Además se observa que los espectros de Nyquist para las concentraciones (E15 y E20), tienden a formar un solo arco capacitivo, indicio del estado activo del acero inoxidable 304 y muestra de que el proceso se encuentra controlado por transferencia de carga.

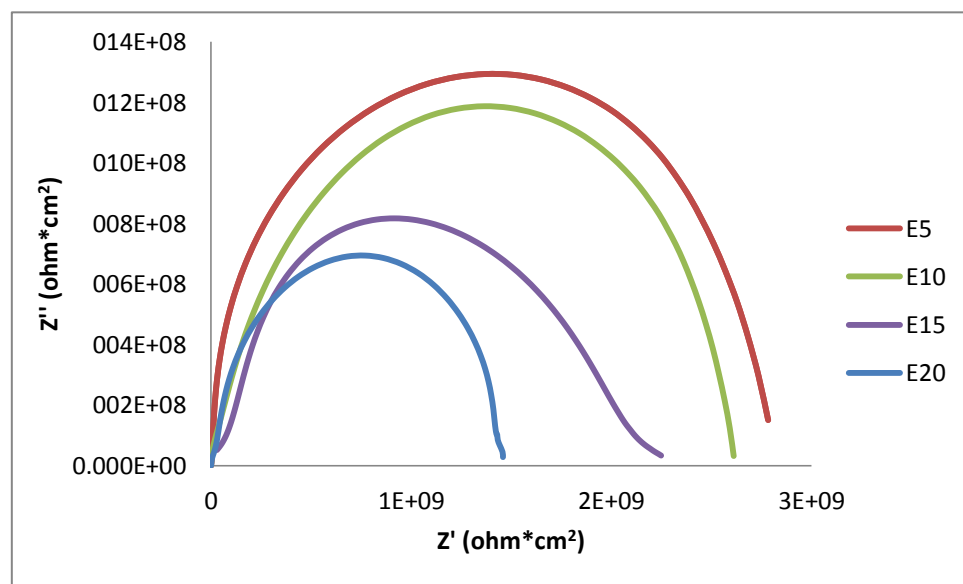
Aunque todas las curvas presentan el mismo comportamiento, se observó que los valores de impedancia disminuyen cuando se aumenta el contenido de bioetanol en la mezcla, es decir, si se comparan los valores de impedancia de las curvas de la mezcla de E15 con los valores de impedancia de la mezcla de E20, los valores de impedancia de la curva de E20 son menores. (Ver figura 10).

En las condiciones dadas, se observa como a medida que se aumenta la concentración de bioetanol en la mezcla, el diagrama de Nyquist tiene la

tendencia a cerrar un semicírculo en la región de bajas frecuencias, disminuyendo su resistencia a la polarización y a su vez la resistividad de la solución.

Este comportamiento se da, porque a mayor contenido de bioetanol mayor contenido de agua y a su vez mayor reducción de oxígeno, y por tanto existe una mayor facilidad para la formación de los óxidos de cromo y de níquel, ambos estables, compactos y de baja conductividad iónica.

Figura 10. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 304 en mezclas de bioetanol a 28 días.

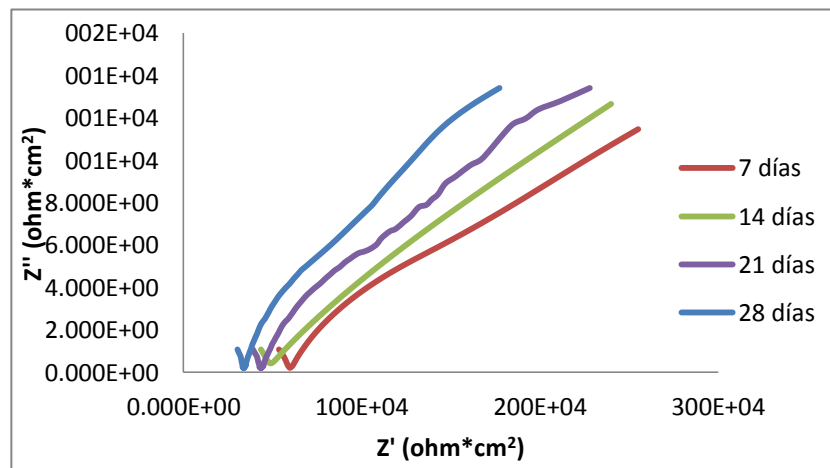


Fuente: El autor.

Al analizar la figura 11, que representa el diagrama de Nyquist para la mezcla E100, se observa un cambio en la forma de los diagramas de Nyquist. En primer lugar se presenta la formación de la mitad de un semicírculo a altas frecuencias y luego una línea recta con tendencia a bajas frecuencias. A altas frecuencias este comportamiento puede atribuirse a una transferencia de carga a través del óxido y no es determinante para la velocidad del proceso; la formación de óxido sobre la

superficie del metal se da por la transferencia de iones a través de la capa, es decir, esta curva describe un comportamiento controlado por difusión, donde se ve la formación de una capa protectora sobre la superficie del material, que disminuye el proceso de corrosión del material

Figura 11. Diagrama de Nyquist en bioetanol E100 a diferentes tiempos de inmersión



Fuente: El autor

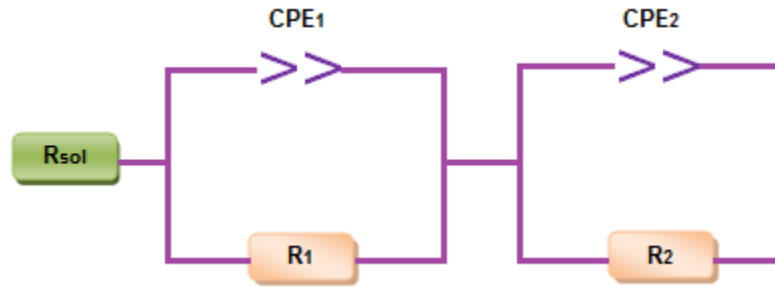
La formación de los óxidos de cromo y de níquel se logra de una manera más fácil en el sistema donde el electrolito presenta una mayor concentración de etanol, es decir en las curvas donde el acero se encontraba inmerso en bioetanol puro, esto porque el contenido de agua aumenta permitiendo la formación de la capa de óxidos protectora, como lo demostró el SEM realizado.

Además de los comportamientos anteriormente mencionados, todas las curvas muestran la presencia de dos elementos de fase constantes, cada elemento de fase está representando por un cambio de pendiente asociados a comportamientos diferentes que ocurren en la superficie del material.

5.3.2.1. Descripción del circuito equivalente propuesto.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas de EIS, se propone un modelo de circuito equivalente, con el fin de interpretar el comportamiento electroquímico presente en todas las mezclas, para el máximo tiempo de inmersión (28 días). válido para todos los diagramas de impedancia, el cual se muestra en la figura 12

Figura 12. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) y E100



Fuente: El autor.

El circuito consta de un primer elemento, una resistencia (R_s) que corresponde a la resistencia óhmica del sistema o resistencia de la solución, un elemento de fase constante, CPE_1 , que representa la capacitancia de la doble capa dieléctrica, en paralelo con la resistencia R_1 que constituye la resistencia a la transferencia de carga de la oxidación del acero, y un segundo subsistema corresponde a la resistencia R_2 y la segunda constante de fase presente en el circuito, CPE_2 , relacionada con la capacitancia de los óxidos formados (óxido de cromo y níquel) sobre la superficie metálica.

Los diferentes elementos fueron Q evaluados por un procedimiento de ajuste, y los datos obtenidos tomados como ejemplo se muestran en la tabla 7.

Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol).

% Bioetanol	Rs (Ohm*cm ²)	CPE1 (F)		R1 (Ohm*cm ²)	CPE2 (F)		R2 (Ohm*cm ²)
		CPE1-T	CPE1-P		CPE2-T	CPE2-P	
		E5	40262		1,0154E-10	0,98	
E10	59506	2,794E-11	0,72	1,893E08	5,958E-12	0,66	2,695E09
E15	48652	2,4963E-10	0,83	2,1504E08	3,619E-13	0,25	3,7081E09
E20	8961	1,9156E-10	0,86	1,5321E07	2,803E-11	0,95	1,4456E09

Fuente: El autor

Los valores del circuito equivalente en el sistema acero inoxidable 304 – mezclas de bioetanol gasolina se pueden interpretar así: CPE1, representa elemento de fase constante que corresponde a la capacitancia de la doble capa electroquímica. CPE2, representa un elemento de fase constante que corresponde a la capacitancia de óxidos formada; para el caso de la mezcla E15 tiene un valor bajo que representa un capacitor con algunas imperfecciones como rugosidad y porosidad.

La resistencia R_1 corresponde a la oxidación del metal, después de esta oxidación se forma la película de óxido; esta película tiene una alta resistencia propia de características pasivas, la cual indica que disminuye la penetración del electrolito.

Tomando los valores de las resistencias R_1 y R_2 es posible estimar el efecto protector de la película de óxido formada. La segunda resistencia es la resistencia de la fase óxido- metal, que es superior al valor de la primera resistencia, este aumento puede atribuirse a una buena adherencia del óxido sobre la superficie del metal.

6. CONCLUSIONES

- Se corrobora el efecto de la concentración de bioetanol sobre las mezclas utilizadas, debido a que el ataque corrosivo aumenta al incrementar la cantidad de bioetanol en la gasolina.
- Las velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica gravimétrica y las técnicas electroquímicas, pueden variar en sus valores, debido a que las técnicas electroquímicas son técnicas perturbativas donde se aplican corrientes alterna y directa a la celda de corrosión que dan una estimación de la corriente de corrosión y se miden resistencias o impedancias de la celda de corrosión, mientras que la prueba gravimétrica da un valor de corrosión más real pero es difícil establecer el comportamiento electroquímico de la reacción.
- Un factor importante en la corrosión del acero inoxidable en este ambiente es la naturaleza higroscópica del bioetanol, debido a que la presencia de agua en la solución causa un aumento en la interacción del metal con la mezcla, esto también permite la formación de la película pasiva y adherente.
- El tiempo de inmersión influye en el comportamiento del acero AISI 304 en mezclas de bioetanol-gasolina, debido a que a mayor tiempo de exposición, la capa de óxido se hace más protectora y estable, con propiedades pasivas, presentando menor velocidad de corrosión.
- La morfología de daño sobre la superficie del acero inoxidable 304 presenta corrosión uniforme y eventos de corrosión localizada, además, los

productos de corrosión son principalmente óxidos de cromo (Cr_2O_3) y níquel (Ni_2O_3)

- Las pendientes Tafel (anódica y catódica) mostraron influencia con la densidad de corriente y por ende con la velocidad de corrosión, en este caso, las pendientes de Tafel calculadas, no muestran un comportamiento ordenado de acuerdo al contenido de etanol en las mezclas, ya que la relevancia sobre la velocidad de corrosión calculada se centra en las variaciones de la resistencia a la polarización, los valores de las pendientes solo muestran la porción de una línea recta de la curva de polarización para cada concentración de etanol
- El comportamiento electroquímico del sistema acero inoxidable 304- mezclas de bioetanol gasolina, se ajustó a un circuito equivalente de dos elementos de fase constante representados en una doble capa electroquímica y los óxidos formados en la superficie del acero.
- El acero inoxidable como material para la fabricación de autopartes en contacto con las mezclas de bioetanol, es compatible con las mezclas gasolina-bioetanol a temperatura ambiente de acuerdo al comportamiento presentado en gravimetría y técnicas electroquímicas (velocidades de corrosión bajas).

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar ensayos del material en las mezclas de bioetanol a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, con el fin de evaluar la corrosión a estas condiciones
- Evaluar el comportamiento del acero inoxidable en las diferentes concentraciones de bioetanol, aumentando el contenido de etanol en la solución.
- Se recomienda tener en cuenta la disposición de los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar para efectos del diseño de la celda.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Bioetanol de caña de azúcar, energía para el desarrollo sostenible [en línea]. Rio de Janeiro: banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión e estudios estratégicos, 2008 [consultado julio de 2010]. Disponible en internet: <http://www.bioetanoldecanadeazucar.org/>

[2] HORTA, L. Aspectos complementarios para la definición de un programa de bioetanol en América Central. [en línea] México: Naciones Unidas-Comisión económica para América Latina y el Caribe, 2004 [consultado julio de 2010]. Disponible en internet: <http://www.agrocombustibles.org/conceptos/CepalBioetanolLac2004.pdf>

[3] J.P.Souza, O.R.Mattos, L.Sathler y H.Takenouti. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. Mayo, 2003, Vol. 27, p 1351-1364.

[4] Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh, Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. Octubre, 2009, [consultado junio del 2010]. Disponible en internet: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X10001848>

[5] Especificación acero AISI-SAE 304 [consultado mayo de 2010]. Disponible en internet: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3891/14/34039-14.pdf>

[6] HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI H.H.; ANN L.J.; FAZAL, M.A.; Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel; Fuel Processing Technology; Elsevier B.V. , 2009.

[7] H. Jafari, M. H. Idris, A. Ourdjini, H. Rahimi and B. Ghobadian, Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion, *Materials and Corrosion* 2009, [consultado mayo del 2010]. Disponible en internet: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200905459/abstract>.

[8] Petra Spitzer, Paola Fisicaro, Steffen Seitz, Rachel Champion, pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize. Abril, 2009, [consultado enero del 2010]. Disponible en internet: <http://www.springerlink.com/content/508663p810j58q7t/>

[9] Estrategia del desarrollo de Biocombustibles; Ministerio de Agricultura y desarrollo Rural, Republica de Colombia [Consultado en Junio de 2009] Disponible en:

<http://www.corpoica.org.co/SitioWeb/Convenio/Documentos/EstrategiaDesarrolloBiocombustiblesColombia.pdf>

[10] Políticas y programas misionales, Empresarización de actividades agropecuarias; Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Republica de Colombia [consultado en septiembre de 2010] Disponible en: <http://www.minagricultura.gov.co/02componentes/05biocombustible.aspx>

[11] Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) Republica de Colombia, Ministerio de Minas y Energía. [Consultado en Junio de 2009] Disponible en: <http://campetrol.org/files/cadenapetroleo2009.pdf>

[12] <http://www.4alternatives.net/conocimientos/index.php/espanol/biocarburantes/2157-etanol-combustible>

[13] R. Reynolds, Fuel specifications and fuel property issues and their potential impact on the use of ethanol as a transportation fuel. Oak Ridge National Laboratory, Downstream Alternatives Inc., South Bend (2002).

[14] Miliarium Ingeniería y Medio Ambiente, disponible en http://www.miliarium.com/monografias/Biocombustibles/Bioetanol/AplicacionesBioetanol.asp#El_bioetanol_como_aditivo_de_las_gasolinas:_ETBE

[15] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. Disponible en <http://www.fidebiocombustibles.com>

[16] BLACK, F. An overview of the technical implications of methanol and ethanol as highway motor vehicle fuels. SAE 912413

[17] OWEN, K y COLEY, T. Op Pág 23

[18] BIRRELL, J.S. Op. Pág 20.

[19] X. Nie, X. Li, D. Northwood, "Corrosion behaviour of metallic materials in ethanol-gasoline alternative fuels", Materials Science Forum 546-549, Pág. 1093-1100, 2007.

[20] Melike Kabasakalo, kram Kalyoncu, Tülin Kiyak "Polarization behaviour of mild steel in ethanol/water/sulphuric acid system" Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, University of Gazi, Ankara, Turkey.

[21] S.M Traldi, Isolda Costa, J.L Rossi; “Corrosion of spray formed Al-Si-Cu alloys in ethanol automobile fuels” Key Engineering Materials Vol 189-191 Pág 352-357.

[22] Sorg Matthias, Ladwein Thomas, “INVESTIGATION OF THE PITTING CORROSION BEHAVIOUR OF STAINLESS STEELS IN ETHANOL CONTAINING FUELS”, NACE INTERNATIONAL CORROSION 2009 CONFERENCE & EXPO. Paper No 09535.

[23] “CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO EN MEZCLAS DE BIOETANOL Y GASOLINA”, Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales, ETSII y de Telecomunicaciones (Universidad Pública de Navarra), Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 1 2008.

[24] Mendoza Flores, Juan; Duran Romero, Rubén; Genesca Llongueras, Joan; Facultad de Química UNAM. Instituto Mexicano del Petróleo; NOTAS Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión.

[25] J. Genescá. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión Dpto. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM. Ciudad Universitaria. 04510 México D.F.

[26] Metal Samples Corrosion Monitoring Systems, Division of Alabama Specialty Products, Inc. disponible en: [http://www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20\(spanish\).pdf](http://www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20(spanish).pdf)

[27] Dr Jahnke, Dr Schönborn "Electrochemical corrosion measurements in motor fuels based on methanol and ethanol" Materials and Corrosion Vol 36 Pag 561-566.

[28] Ficha Técnica Acero Inoxidable 304 Compañía General de Acero disponible en:http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=41&&Itemid=186

[29] ASTM G1-90(1999) e1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

[30] Electrodo de referencia, biblioteca digital ilce, disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm

[31] ASTM D 4806-09 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel

[32] ASTM G 31 – 72 (Reapproved 1999) Standard Practice for Laboratory Immersion corrosion Testing of Metals.

[33] ASTM G3 - 89(2010) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

[34] Matthias Sorg Aalen University of Applied Sciences Beethovenstr. 1 D-73430 Aalen Thomas Ladwein Aalen University of Applied Sciences Beethovenstr. 1 D-73430 Aalen "Investigation of the pitting corrosion behavior of stainless steels in

ethanol containing fuels” paper No. 0935 NACE international Corrosion 2009 conference & expo.

[35] V. Singh, and V. Singh, Corrosion Behaviour of Stainless Steel (AISI 321) in Alcoholic-H₂SO₄ Mixtures, BANARAS HINDU UNIV VARANASI (INDIA)*, 1991.

[36] I. Sekine, M. Yuasa, and K. Kohara, The corrosion behavior of stainless steel in aqueous ethanol solution containing sulfuric acid. Corrosion Science 31 (1990) 579-584.

9. ANEXOS

ANEXO A. PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE 304

PROPIEDADES FISICAS:

Densidad a 20°C kg/dm ³	Conductividad Térmica 20 °C W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	Calor Especifico 20°C J·kg ⁻¹ K ⁻¹	Resistencia Eléctrica 20°C Ω·mm ² /m
7,9	15	500	0,73

Fuente: Thyssen Krupp Aceros y Servicios S.A

Módulo de Elasticidad:

20°C	100° C	200°C	300° C	400°C	500° C
200	194	186	179	172	165

Fuente: Thyssen Krupp Aceros y Servicios S.A

Coefficiente de Expansión Térmica in 10⁻⁶ * k⁻¹ entre 20°C y:

	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
	16	17	17	18	18

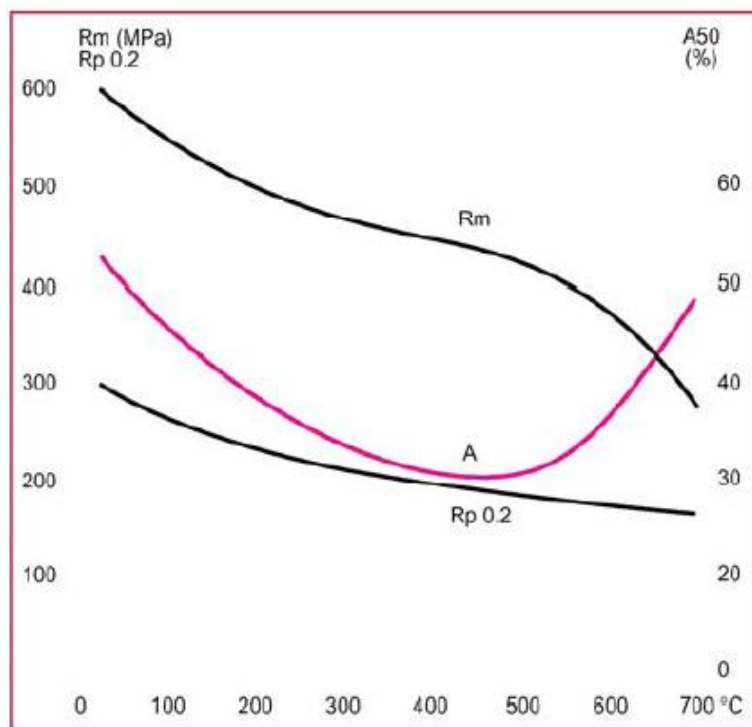
Fuente: Thyssen Krupp Aceros y Servicios S.A

PROPIEDADES MECANICAS:

Tipo Acero	Rango de dimensiones	Límite Elástico 0,2% ($R_{p0,2}$) min. N/mm ²	Resistencia a la tracción (R_m) N/mm ²	Elongación (A_5) min. %
304	Laminado en frío e ≤ 6 mm.	≥ 230	540 - 750	≥ 45
	Laminado en caliente e ≤ 6 mm.	≥ 210	520 - 720	≥ 45

Fuente: Thyssen Krupp Aceros y Servicios S.A

Figura 15.Efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas



Fuente: Thyssen Krupp Aceros y Servicios S.A

ANEXO B. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA GASOLINA

Propiedades del Combustible		
Propiedad	Gasolina	Etanol
Fórmula Química	C_4 a C_{12}	C_2H_5OH o CH_3-CH_2OH
Peso Molecular (g)	100 - 105	46,07
<i>Composición en peso (%)</i>		
Carbono	85 - 88	52,2
Hidrógeno	12 - 15,0	13,1
Oxígeno	0	34,7
Densidad específica @ 15,5° C	0,72 - 0,78	0,796
Densidad @ 15,5° C, kg / m ³	721,5 - 781,6	794,9
Temperatura de ebullición (° C)	26,6 - 225	77,7
Presión de vapor (kPa)	55,1 - 103,4	15,9
<i>Octanos</i>		
Teóricos (RON)	90 - 100	108
Pruebas de motor (MON)	81 - 90	92
(R+M)/2	86 - 94	100
<i>Solubilidad en agua @ 21,1°C</i>		
Combustible en agua, % vol	Insignificante	100
Agua en combustible, % vol	Insignificante	100
Punto de solidificación °C	-40	-173,2
Viscosidad @ 15,5° C, kg / m.s	3,7 - 4,4	11,9
Punto de inflamación °C	-42,7	12,7
Temperatura de autoencendido °C	257	422,8
Combustible vaporizado en la mezcla estequiométrica (% vol)	2	6,5
<i>Limites de inflamabilidad, % vol</i>		
Bajo	1,4	4,3
Alto	7,6	19
Calor latente de vaporización @ 15,5°C kJ / l	250	662,8
Poder calorífico superior kJ / l	34785,8	23441,3
Poder calorífico inferior kJ / l	31623,5	21310,3
Relación estequiométrica máscica aire/combustible	14,7	9

Fuente: UPME (Unidad de Planeación Minero Energética)

Ministerio de Minas y Energía de Colombia.

ANEXO C.

Promedio para diferentes mezclas de etanol		
Emisiones	10% Etanol	20% Etanol
HC	-14%	-25%
CO	-16%	-27%
NOx	0%	29%

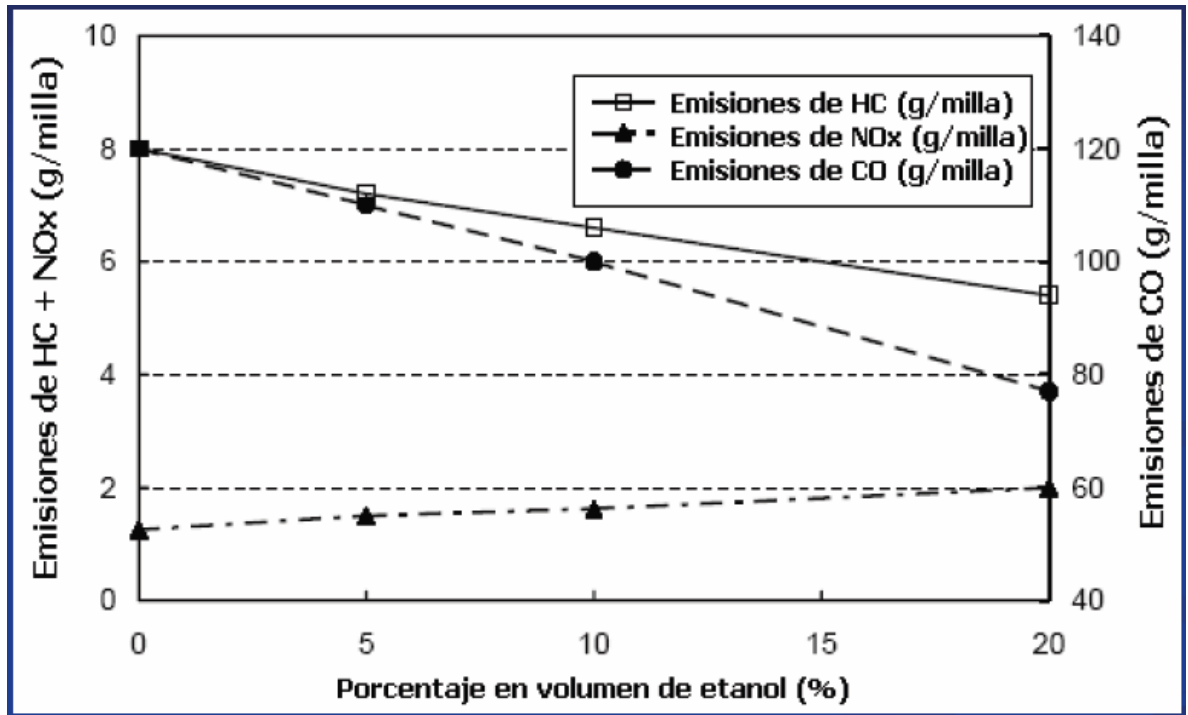
Fuente: GUERRIERI, David. Investigation into the vehicle exhaust emissions of high percentage ethanol blends. SAE 950777

Porcentaje de etanol (%)	Poder Calorifico de la mezcla etanol/gasolina MJ/litro	% reducción de la autonomía	Rendimiento de combustible (km/galón*)
0	32,23	0,00	35,2
10	31,24	-3.4	34
12	30,98	-4,9	33,47
14	30,8	-5	33,44
17	30,6	-6.22	33,01
20	30,26	-6,9	32,77
25	29,7	-8,5	32,21
30	29,22	-9.0	32
35	28,64	-11.93	31,31
40	29,06	-28.92	25,02

Fuente: GUERRIERI, David. Investigation into the vehicle exhaust emissions of high percentage ethanol blends. SAE 950777

ANEXO D. COMPORTAMIENTO DE LAS EMISIONES ANTE EL AUMENTO DE ETANOL EN LA MEZCLA

Figura 16. Emisiones con respecto a la concentraciond etanol



* 1 g / milla= 0.625 g / km

Fuente: FUREY, Robert L. y JACKSON Marvin W. Exhaust and evaporative emissions from a Brazilian Chevrolet fuelled with ethanol-gasoline blends. SAE 779008

**ANEXO E. METALOGRAFÍA DEL ACERO A DIFERENTES TIEMPOS EN
MEZCLAS E5, E10, E15 Y E20**

Metalografía del acero a diferentes, concentraciones a 7 días de inmersión,
observada en el microscopio a 20X

E5



E10



E15



E20



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Metalografía del acero a diferentes, concentraciones a 14 días de inmersión,
observada en el microscopio a 50X

E5



E10



E15



E20



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Metalografía del acero a diferentes, concentraciones a 14 días de inmersión,
observada en el microscopio a 50X.

E5



E10



E15



E20



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Metalografía del acero a diferentes, concentraciones a 28 días de inmersión,
observada en el microscopio a 50X

E5



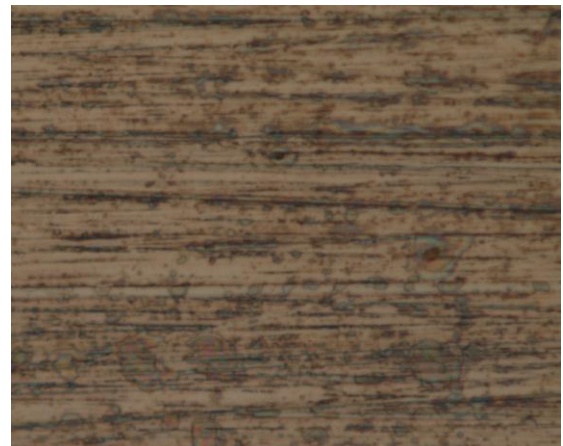
E10



E15



E20



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

ANEXO F. MÉTODO PARA CALCULAR LAS PENDIENTES ANÓDICAS Y CATÓDICAS Y LA DENSIDAD DE CORROSION A PARTIR DE LA CURVA DE TAFEL.

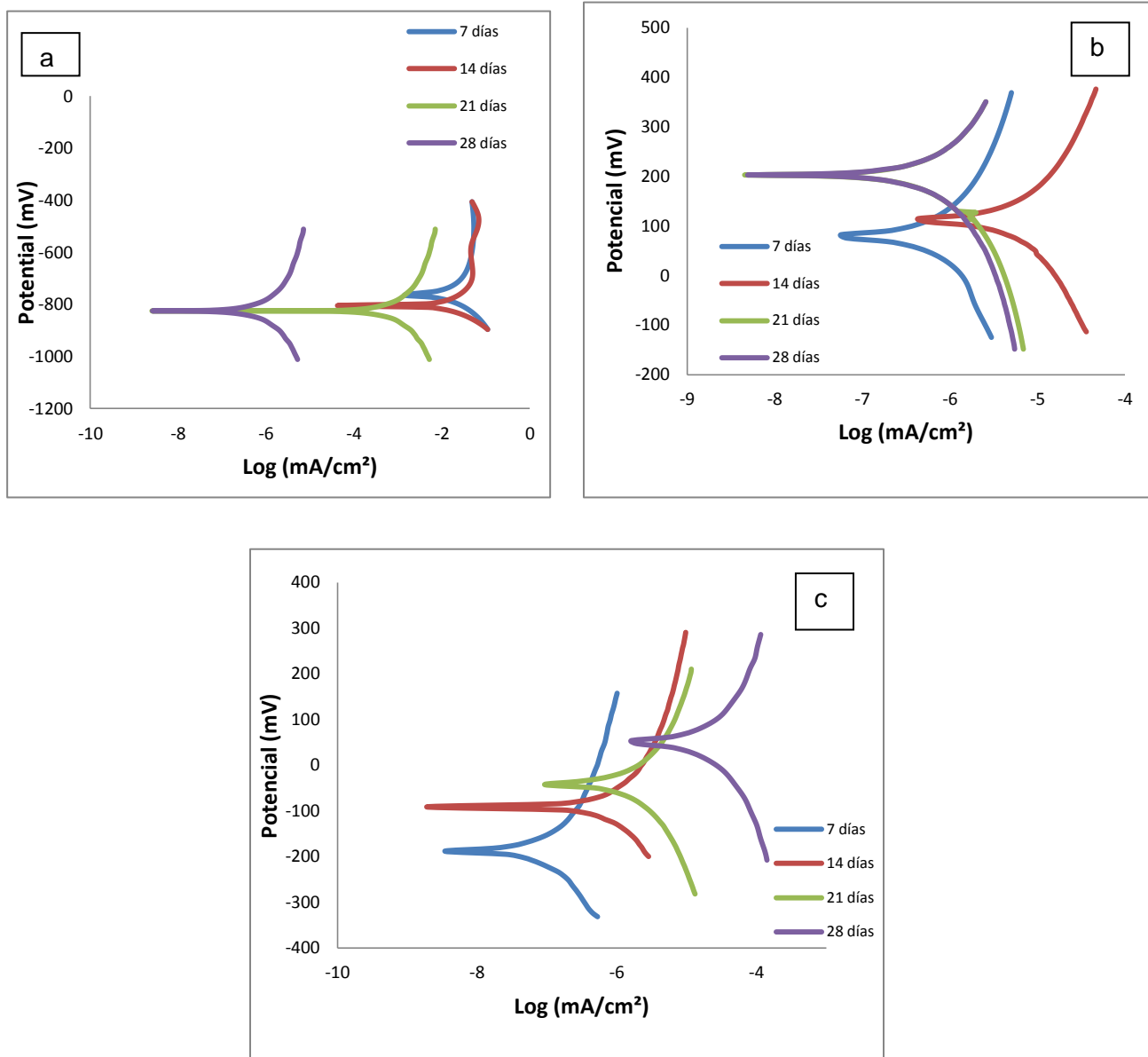
- Inicialmente se calcula el valor del potencial de corrosión, para esto se promedian los valores de los potenciales de corrosión anódicos y catódicos dados en los datos. El cambio de signo en el valor de la de corriente, indica cuales son dichos potenciales.

$$E_{corr}(mV) = \frac{(anódico) + (catódico)}{2}$$

- Una vez conocido el valor del potencial de corrosión, se toman 5 puntos cercanos a este valor, en cada curva (anódica y catódica), y se hace una regresión lineal para obtener las pendientes de Tafel.
- De la regresión lineal, se obtienen la ecuacione de la recta para cada curva, las cuales se utilizan para despejar el valor de la incongnita X; que representa
- Finalmente se toma el antilogaritmo y se conoce el valor de la densidad de corriente de corrosión, necesario para hallar la velocidad de corrosión del sistema.

ANEXO G. CURVAS DE POLARIZACION TAFEL

Figura 17. Curvas Tafel a diferentes tiempos de inmersión. a) E5 b) E10 c) E15

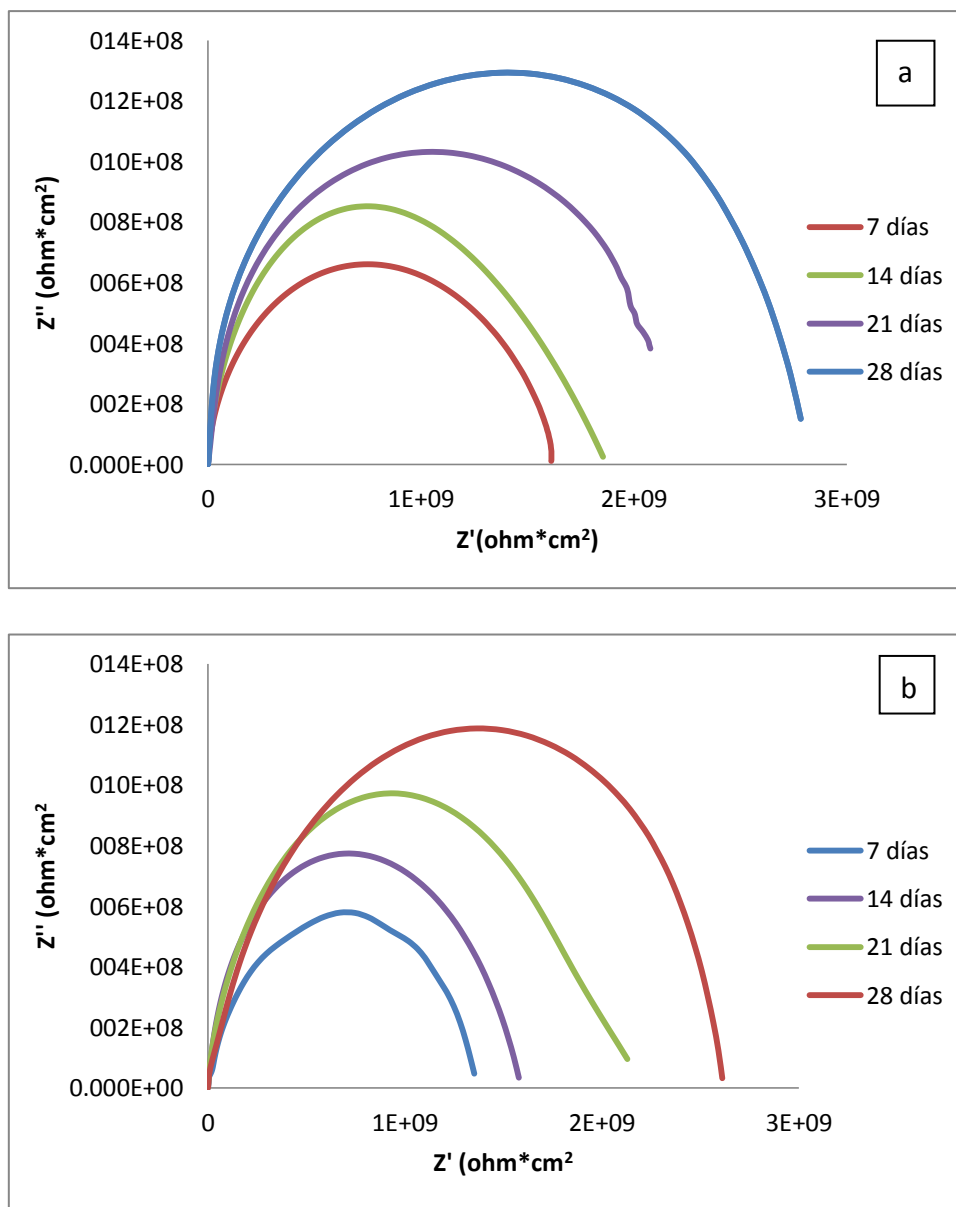


Fuente: El autor

ANEXO H. DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA LAS MEZCLAS BIOETANOL-GASOLINA.

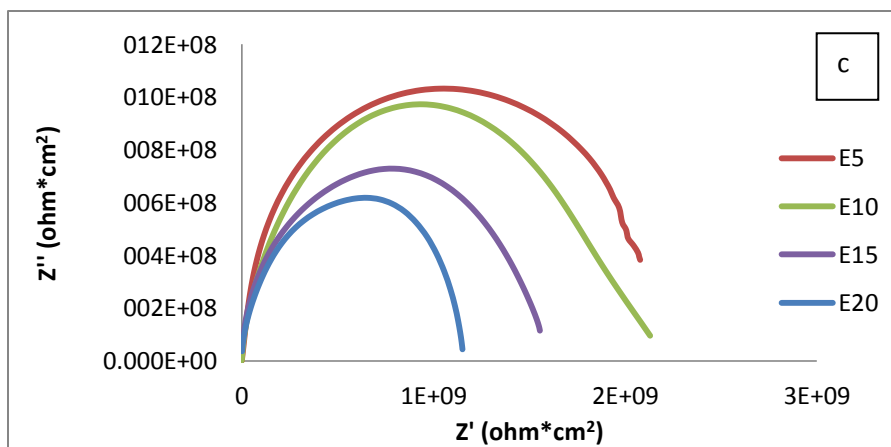
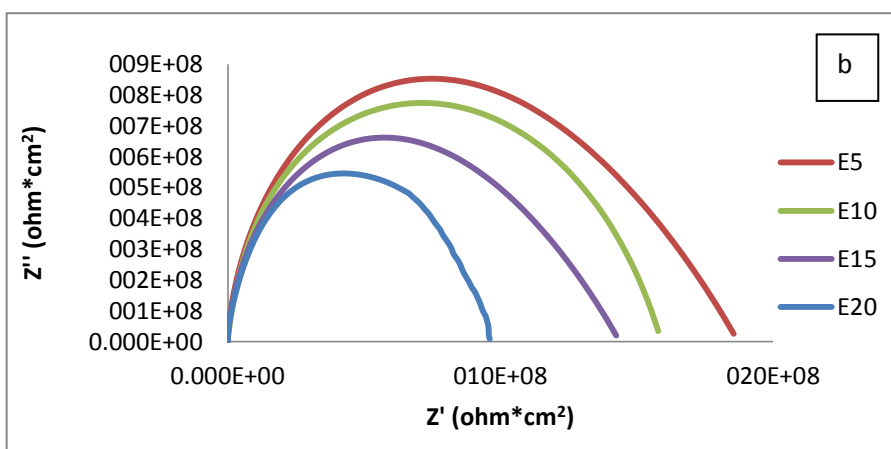
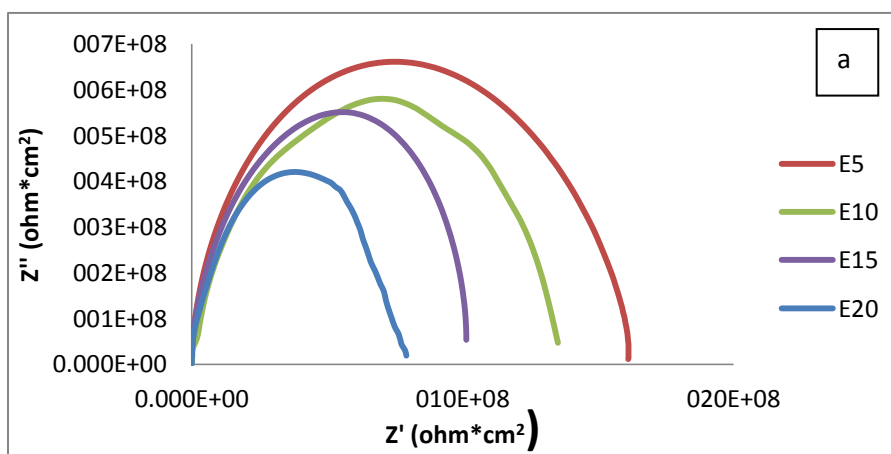
Figura 18. Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de exposición.

a) E5, b) E10



Fuente: El autor.

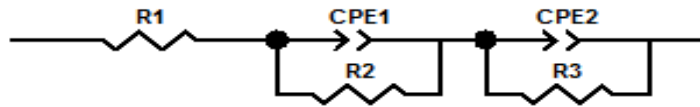
Figura 19. Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol. a) 7 días, b) 14 días c) 21 días.



Fuente: El autor.

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

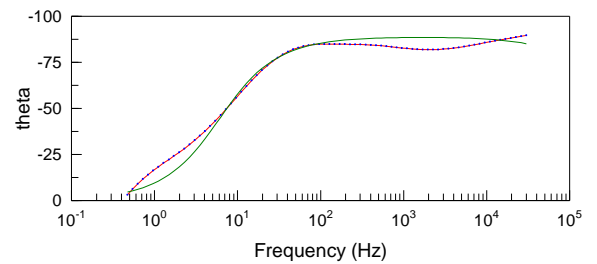
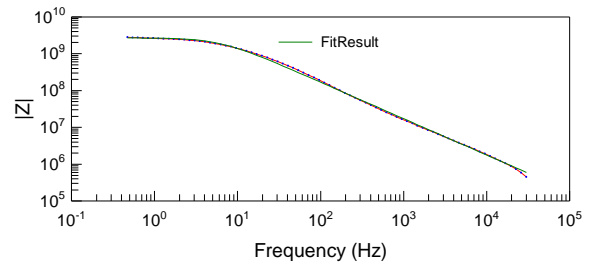
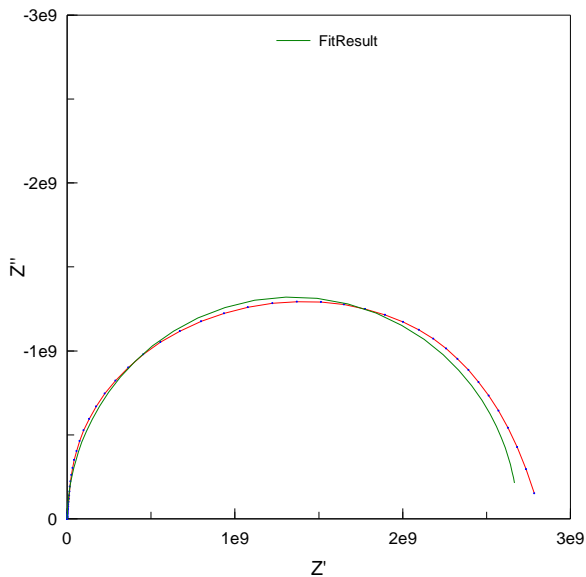
Figura 20. E5 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	40262	6,495
CPE1-T	Free(±)	1,0154E-10	2,7354
CPE1-P	Free(±)	0,98907	0,33469
R2	Free(±)	2,6863E06	1,7437
CPE2-T	Free(±)	6,7287E-11	9,456
CPE2-P	Free(+)	0,94064	3,178
R3	Free(±)	3,5655E09	4,504

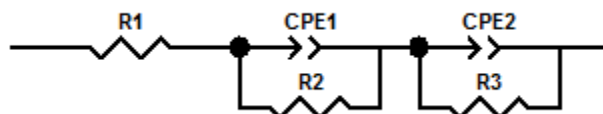
Chi-Squared: 0,001437

Weighted Sum of Squares: 1,2215



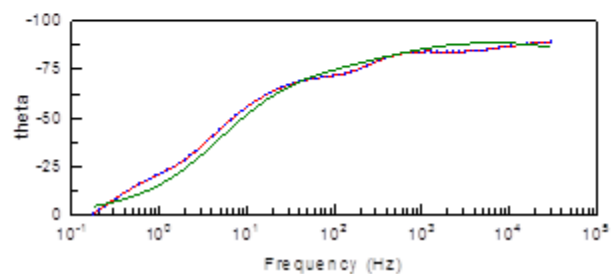
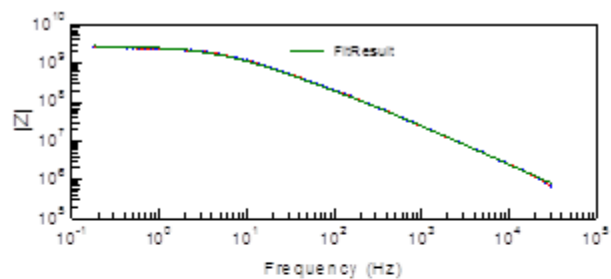
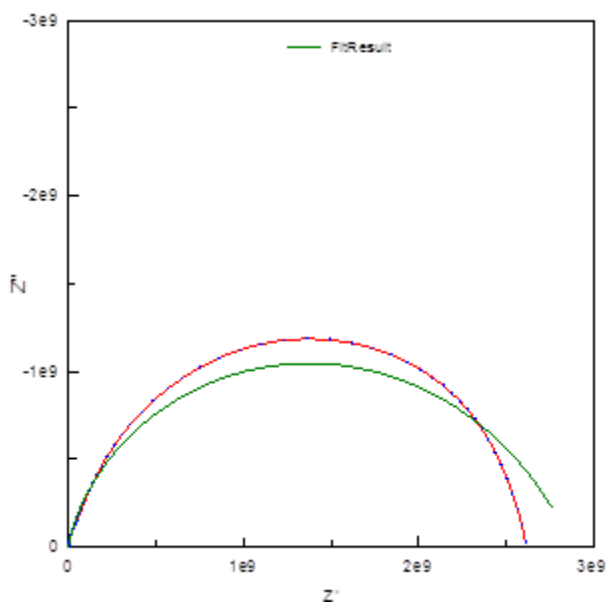
Fuente: El autor

Figura 21. E10 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados



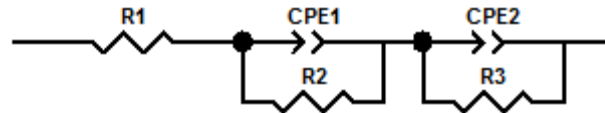
Element	Freedom	Value	Error %
R1	Free(±)	59506	9,461
CPE1-T	Free(±)	2,7945E-11	2,549
CPE1-P	Free(±)	0,72253	1,1556
R2	Free(±)	1,893E08	4,255
CPE2-T	Free(±)	5,9584E-12	8,497
CPE2-P	Free(±)	0,66769	3,2514
R3	Free(±)	2,6945E09	4,1047

Chi-Squared: 0,00017644
 Weighted Sum of Squares: 2,7348



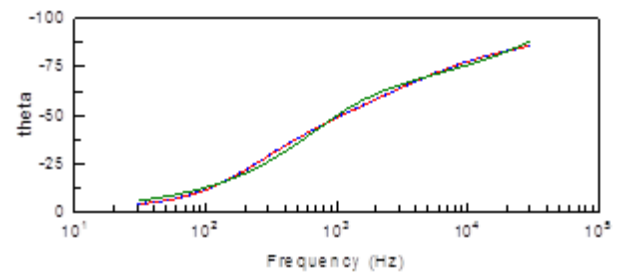
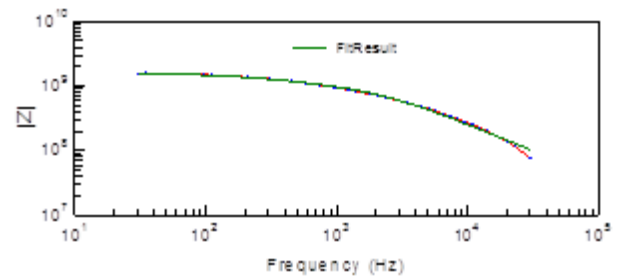
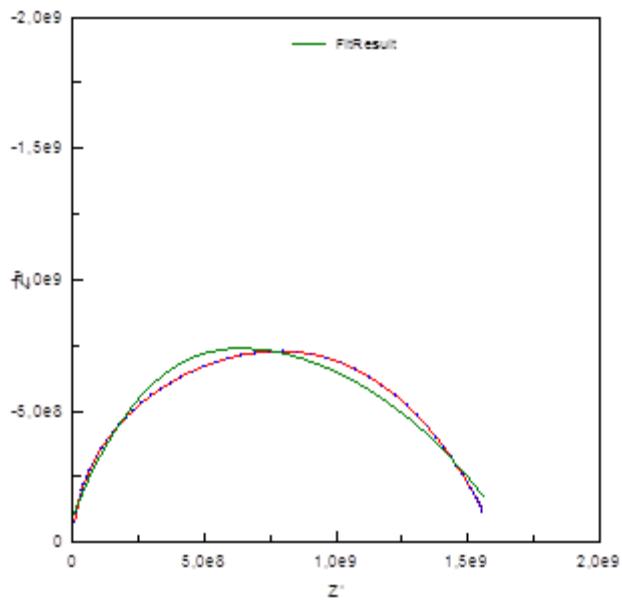
Fuente: El autor

Figura 22. E15 a 21 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados



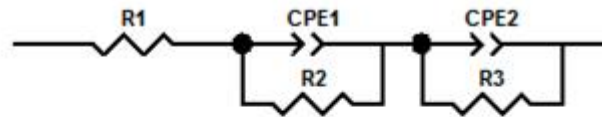
Element	Freedom	Value	Error %
R1	Free(±)	48652	4,906
CPE1-T	Free(±)	2,4963E-10	4,896
CPE1-P	Free(±)	0,83354	1,6666
R2	Free(±)	2,1504E08	16,962
CPE2-T	Free(±)	3,6194E-13	4,186
CPE2-P	Free(±)	0,24674	3,668
R3	Free(±)	3,7081E09	8,954

Chi-Squared: 0,00065331
 Weighted Sum of Squares: 0,65984



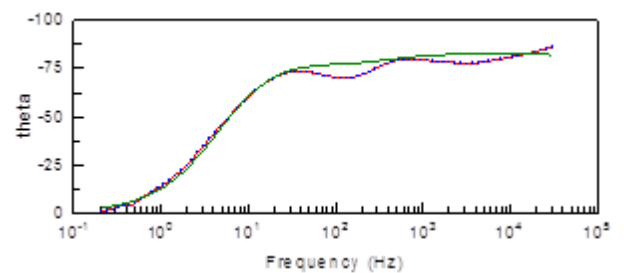
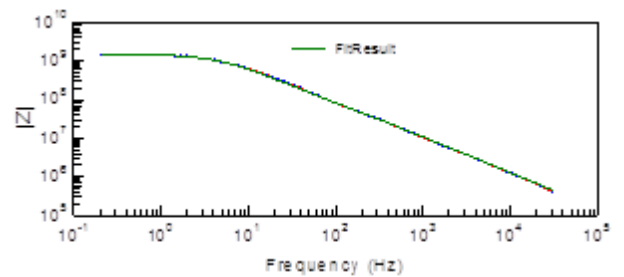
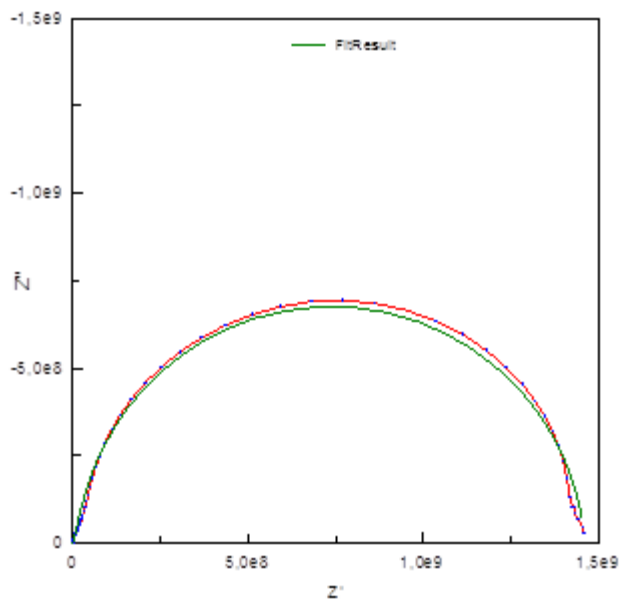
Fuente: El autor.

Figura 23. E20 a 28 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados



Element	Freedom	Value	Error %
R1	Free(±)	8961	6,246
CPE1-T	Free(±)	1,9156E-10	2,586
CPE1-P	Free(±)	0,86142	2,9854
R2	Free(±)	1,5321E07	4,626
CPE2-T	Free(±)	2,8036E-11	4,2617
CPE2-P	Free(±)	0,95724	1,2114
R3	Free(±)	1,4456E09	1,4436

Chi-Squared: 0,00010494
 Weighted Sum of Squares: 1,6055



Fuente: El autor.

ANEXO J. Especificaciones Microscopio polarizable OLYMPUS BX51 .

Iluminación	Luz transmitida 12V100W iluminación halógena Koehler
Tubo de polarización intermedio	Bastidor giratorio enfocable de lentes Bertrand con ranura para analizador giratorio de 360 ° para la observación conoscópica y ortoscópica (U-CPA)
Plate test	1 longitud de onda (1λ), 1 / 4 de longitud de onda ($1/4\lambda$)
Compensadores	Berek, Senarmont, Brace-Koehler, prisma de cuarzo, etc. (6 tipos disponibles)
Enfoque	Coaxial manejable grueso y fino; plena carrera: 25 mm; ajuste fino mínimo: 1 μ m
Tubo de observación	Triocular (F.N. 22)
Revolver	Cuádruple desmontable con función de ajuste centrado
Plataforma	Circular de rotación con función de centrado y plataforma mecánica adjuntable. 360° graduados en incrementos de 1°, bloqueable en cualquier posición.
Condensador	Acromático libre de tensión con construcción en polarizadores rotativos de 360° (N.A. 0.18-0.9)