

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE COBRE COMERCIALMENTE PURO EN
MEZCLAS DE BIOETANOL AL 5, 10, 15, 20, Y 100% DE ETANOL MEDIANTE
PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS**

MARÍA DEL PILAR JAIMES SILVA

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

2011

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE COBRE COMERCIALMENTE PURO EN
MEZCLAS DE BIOETANOL AL 5, 10, 15, 20, Y 100% DE ETANOL MEDIANTE
PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS**

MARÍA DEL PILAR JAIMES SILVA

*Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Metalúrgica*

Director:

Ph.D DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A ti Dios por darme la oportunidad de existir, siendo mi amparo y mi fortaleza, levantándome de mis fracasos y aprendiendo de ellos, gracias por permitirme realizar mi sueño y cumplir mis objetivos.

A mi madre, porque sin ti no sería lo que soy, por apoyarme en cada una de mis decisiones, por tu motivación constante, por consentirme tanto, pero mas que nada por tu inmenso e incondicional amor. Te amo mami.

A mi padre; tú siempre has sido un ejemplo de honestidad y bondad a seguir, eres la persona mas noble y comprensiva que conozco.

A mis compañeros de la universidad y ahora amigos, por los momentos vividos, alegrías y dificultades compartidas, de todos tengo muchas enseñanzas, los quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por tantas bendiciones recibidas y por la fuerza para alcanzar mis metas.

Al profesor Darío Yesid Peña por su orientación, apoyo y confianza en mi trabajo, sobre todo porque ha sabido entenderme y aconsejarme en este proceso.

Al profesor Custodio Vásquez mi mayor admiración, gracias por ser un excelente maestro, por su enseñanza y asesoría.

A los técnicos de la escuela de metalúrgica en especial a Ambrosio Carrillo por su asesoría brindada en su experiencia.

A mis profesores, que hoy pueden ver un reflejo de lo que han formado y que sin duda han dejado un recuerdo muy grande en mi vida, por el amor que he visto expresado en el desarrollo de su profesión.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión – GIC, por la capacitación, colaboración y apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros y amigos de universidad: Dora, que fuiste como mi compañerita de tesis y siempre conté con tu apoyo y tus consejos. Henry, amiguito desde el principio de este sueño que hoy hacemos realidad juntos, Francy con tus locuras y buenos apuntes me divertí mucho contigo, Giovanni que siempre has sido incondicional conmigo, Maye y Laurita que pasamos tantos momentos alegres, Vivi, Ed y Dianita son geniales, Johncito (gordis) te molesté mucho pero fuiste un muy buen compañero, Reynaldo, Manuelito y William gracias por su amistad y por tantas tardes de UNO que me divertieron y extrañaré mucho, Dany gracias por ayudarme tanto en excel, Javi por ser mi amiguito siempre y en todo momento, a Chein y Sinteck por su compañerismo y amabilidad, Diego (diablito) por divertirme tanto y hacerme hasta enojar. A todos quienes pueda nombrar porque sería una gran lista, sólo les digo que: “En todo tiempo se quiere a los amigos, porque son como hermanos en tiempo de angustias”, y en mi desarrollo como profesional ha sido una realidad.

TABLA DE CONTENIDO

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. ESTADO DEL ARTE.....	19
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1 CORROSIÓN DEL COBRE	22
3.1.1 Generalidades.	22
3.1.2 Comportamiento químico y electroquímico del cobre.	22
3.1.3 Mecanismo de la corrosión del cobre	25
3.1.4 Formas de corrosión del cobre.	26
3.2 BIOETANOL.....	28
3.2.1 Bioetanol como combustible vehicular.....	30
3.2.2 Compatibilidad de materiales.....	30
3.2.3 Efecto corrosivo del agua en las mezclas etanol-gasolina.....	32
3.3. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE CORROSIÓN.....	33
3.3.1. Método gravimétrico o pérdida de peso	33
3.3.2 Técnicas electroquímicas de medición de velocidad de corrosión	34
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	37
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES	37
4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES.....	38
4.3.1 Preparación de los cupones de trabajo	38
4.3.2 Caracterización del material de trabajo	39
4.3.3 Preparación de las soluciones	41
4.3.4 Equipos, materiales y reactivos utilizados.....	41
4.4 DESCRIPCIÓN DE LOS MONTAJES PARA LAS PRUEBAS.....	41

4.4.1 Montaje del ensayo gravimétrico	41
4.4.2 Montaje de los ensayos electroquímicos.....	42
4.5 PRUEBAS REALIZADAS.....	43
4.5.1 Ensayo gravimétrico.	43
4.5.2 Análisis de Imagen.....	43
4.5.3 Ensayos electroquímicos.	44
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS	45
5.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	47
5.2.1 Observación microestructural.....	47
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	53
5.3.1 Extrapolación Tafel.	53
5.3.2 Curva de polarización potenciodinámica.....	58
5.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	59
6. CONCLUSIONES	66
7. RECOMENDACIONES.....	67
8. BIBLIOGRAFÍA.....	68
9. ANEXOS.....	73

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Diferentes formas de curvas de disolución del cobre en función del tiempo.	23
Figura2.	Ataque local bajo productos de corrosión depositados.	27
Figura 3.	Proceso de obtención del bioetanol.	29
Figura 4.	Pieza del motor con partes fabricadas de cobre.	32
Figura 5.	Desarrollo metodológico de la investigación.	36
Figura 6.	Gravimetría del Cobre.	46
Figura 7.	Curvas Tafel en mezclas de etanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión. a) E15, b) E20.	54
Figura 8.	Diagrama de estabilidad de óxidos	55
Figura 9.	Curvas Tafel en bioetanol 100% a diferentes tiempos de inmersión.	56
Figura 10.	Curva potenciodinámica para la concentración E20 a un tiempo de 28 días.	58
Figura 11.	Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de inmersión. a) E5, b) E20.	60
Figura 12.	Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de	61

bioetanol a 0 días.

Figura 13.	Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol a 28 días.	62
Figura 14.	Diagrama de Nyquist en etanol puro (E100) a diferentes tiempos de inmersión.	63
Figura 15.	Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-etanol)	64
Figura 16.	Curvas Tafel a diferentes tiempos de inmersión. a) 14 días b) 21 días c) 28 días.	82
Figura 17.	Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de exposición. a) E5, b) E10	83
Figura 18.	Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol. a) 7 días, b) 14 días c) 21 días.	84
Figura 19.	E100 a 0 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados.	85
Figura 20.	E15 a 21 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados.	86
Figura 21.	E10 a 7 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados.	87

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

		Pág.
Fotografía 1.	Cupón utilizado para las pruebas.	38
Fotografía 2	Microestructura de cobre atacada.	39
Fotografía 3.	Probeta sin atacar (100x).	40
Fotografía 4.	Montaje de ensayo gravimétrico.	42
Fotografía 5.	Montaje de los ensayos electroquímicos.	42
Fotografía 6.	Metalografía del cobre a diferentes tiempos de inmersión en mezcla E20.	48
Fotografía 7.	Metalografía del cobre a diferentes tiempos de inmersión en mezcla E100.	49
Fotografía 8.	Morfología obtenida por MEB de la superficie del cobre, inmerso en mezcla de bioetanol E20 con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.	51
Fotografía 9.	Morfología obtenida por MEB de la superficie del cobre, inmerso en mezcla de bioetanol E100 con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.	52
Fotografía 10.	Análisis EDX del cobre en mezcla de E100, en 28 días de inmersión.	53

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Determinación de variables.	37
Tabla 2.	Datos de Gravimetría obtenidos.	45
Tabla 3.	Datos obtenidos de la técnica extrapolación Tafel.	57
Tabla 4.	Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol) y E100.	64

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo A.	Materiales y Equipos utilizados.	73
Anexo B.	Caracterización del cobre.	77
ANEXO C.	Especificaciones técnicas de la gasolina.	78
ANEXO D.	Especificaciones técnicas del etanol.	79
ANEXO E.	Método para calcular las pendientes anódicas y catódicas y la densidad de corrosión a partir de la curva de Tafel.	80
ANEXO F.	Curvas de polarización Tafel.	82
ANEXO G.	Diagramas de Nyquist para las mezclas bioetanol-gasolina.	83
ANEXO H.	Valores obtenidos mediante la simulación de los circuitos equivalentes.	85

RESUMEN

TITULO : EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE COBRE COMERCIALMENTE PURO EN MEZCLAS DE BIOETANOL AL 5, 10, 15, 20, Y 100% DE ETANOL MEDIANTE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS.*

AUTOR: JAIMES SILVA María del Pilar.**

PALABRAS CLAVES: Bioetanol, cobre, velocidad de corrosión, técnicas gravimétricas, técnicas electroquímicas.

En la exploración de nuevas fuentes de energía que reemplacen el uso de carburantes fósiles se encuentra como opción el bioetanol. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes es la corrosión de los metales que se presenta en las mezclas etanol-gasolina.

Este estudio se hizo con el fin de evaluar la corrosión y el comportamiento del cobre utilizado para fabricar algunas piezas del sistema de combustible en los automóviles. La determinación de la velocidad de corrosión de cobre expuesto en bioetanol, se realizó mediante ensayos de gravimetría y técnicas electroquímicas de extrapolación Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los ensayos estáticos de inmersión se realizaron en mezclas de etanol-gasolina al 5, 10, 15, 20 y 100% de bioetanol, a una temperatura promedio de 24°C, mediante cupones inmersos a tiempos de exposición de 7, 14, 21 y 28 días.

A partir de la pérdida de peso se determinó la velocidad de corrosión, y a su vez, se determinó que la morfología de daño fue corrosión uniforme, y algunos eventos de corrosión localizada. Las curvas de polarización indicaron que la reacción del sistema se encuentra bajo control mixto. En general se observó que la velocidad de corrosión del cobre aumentó con el tiempo de exposición y con el aumento de la concentración de etanol en las mezclas, atribuido a la formación de una capa de óxido porosa, no adherente y no estable sobre la superficie metálica.

*Proyecto de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF COMMERCIALY PURE COPPER CORROSION IN BIOETHANOL MIXTURES AT 5, 10, 15, 20, AND 100% ETHANOL BY GRAVIMETRIC AND ELECTROCHEMICAL TESTS.*

AUTHOR: JAIMES SILVA María del Pilar.**

KEY WORDS: Bioethanol, copper, corrosion rate, gravimetric techniques, electrochemical techniques.

In the exploration of new energy sources that replace fossil fuel use, bioethanol has emerged as an option. However, one of its main drawbacks is the corrosion of metals present in the ethanol-gasoline mixtures.

This study was done to evaluate the corrosion behavior of copper used to manufacture some parts of the fuel system in cars. The determination of the corrosion rate of copper exposed to bioethanol was performed by gravimetry tests and electrochemical techniques, Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy. The immersion static tests were performed in ethanol-gasoline mixtures at 5, 10, 15, 20 and 100% bioethanol, at average temperature of 24°C, by immersed coupons at exposure times of 7, 14, 21 and 28 days. From weight loss, the corrosion rate was determined and also the morphology of damage under described conditions, which showed uniform corrosion and some localized corrosion events.

The polarization curves indicated that the reaction of the system is under mixed control. In general it was observed that the corrosion rate of copper increased with exposure time and with increasing concentration of ethanol in the mixtures, attributed to the formation of a porous oxide layer non-stick and unstable on the metallic surface.

* Graduation Project

** Faculty Physical Chemistry of Engineering. School of Metallurgical Engineering. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

INTRODUCCIÓN

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

En la exploración de nuevas fuentes de energía que reemplacen el uso de los carburantes fósiles, se encuentra como opción el bioetanol, un excelente sustituto de la gasolina, el combustible más utilizado en los automóviles del mundo.

Uno de los principales desafíos con respecto al Bioetanol o también llamado Gasohol; es aumentar su disponibilidad en el mercado de manera eficiente y económica, sin causar graves efectos a los vehículos. Sin embargo, en el motor del automóvil, el combustible entra en contacto con una gran variedad de partes metálicas que están siempre sujetas a corrosión; degradación que se ve influenciada usualmente por la formación de óxidos. Se ha sugerido que la adición de etanol a la gasolina acelera la corrosividad del combustible. [2]

La preocupación surge del factor que el bioetanol se degrada a través de oxidación, absorción de humedad, etc., durante su uso o almacenamiento volviéndose más corrosivo. [3]

Debido a la absorción de humedad, la posibilidad de una separación de fases en una mezcla acuosa de bioetanol-gasolina es mencionada a menudo como un problema para la adopción del etanol como combustible. Mientras que la gasolina

sola, prácticamente no absorbe el agua, el etanol anhidro tiene afinidad completa para el agua, haciendo que la mezcla de gasolina - etanol muestre una capacidad de disolver el agua directamente proporcional al contenido de alcohol. El temor a que se introduzca el agua con el etanol o se condense dentro del tanque de combustible y se acumule en su fondo, se debe a que podría causar problemas en el funcionamiento normal del vehículo, y a su vez una disminución en la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos, por la agresividad del etanol que se asocia particularmente con la presencia de agua, ácidos orgánicos y contaminantes. [1]

En Colombia se conoce la iniciativa del Gobierno Nacional de oxigenar las gasolinas desde el año 1995, y desde ahí se han venido estableciendo parámetros para el uso del bioetanol. Por último, se estableció que para el año 2012 los automóviles y aparatos con motor que requieran gasolina para su funcionamiento, deberán estar acondicionados para utilizar 80% de gasolina de origen fósil y 20% de alcohol carburante.[4] Esto conlleva a una necesidad mayor de conocer la forma y daño que este tipo de mezclas causa en las partes metálicas de uso común en la industria automotriz, y estar preparados para este cambio inminente en los combustibles del mercado, debido a la creciente producción de etanol que se presenta en el país.

Con base en lo expuesto anteriormente, en este proyecto de investigación, se pretende esencialmente determinar la influencia del contenido de bioetanol en la velocidad de corrosión del cobre comercialmente puro utilizado en partes del motor de los automóviles, mediante pruebas gravimétricas y electroquímicas.

Este trabajo hace parte de un proyecto interno de la Vicerrectoría de investigación y extensión V.I.E: Evaluación de la corrosión de materiales para la fabricación para partes de vehículos en contacto con mezclas de gasolina y etanol (5% - 20%), código 5436.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la corrosión de cobre comercialmente puro en mezclas de Gasolina-bioetanol, al 5, 10, 15, 20% de etanol y 100% de etanol, mediante técnicas gravimétricas y electroquímicas.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la velocidad de corrosión, para cobre comercialmente puro, expuesto en un medio de Gasolina-bioetanol al 5, 10, 15, 20 y 100% de etanol, por medio de pérdida de peso y pruebas electroquímicas EIE, Tafel.
- Determinar la morfología de los productos de corrosión en superficies de cobre en contacto con las mezclas de bioetanol.
- Establecer el circuito equivalente de la interfase metal-mezcla gasolina y bioetanol.

2. ESTADO DEL ARTE

La gran motivación de utilizar un combustible en los automóviles que disminuya las emisiones de gases contaminantes, como el bioetanol, ha llevado al desarrollo de diversos estudios que engloban los beneficios y limitaciones de su uso en la industria automotriz.

La mayoría de estos estudios han sido basados en los problemas de corrosión que se presentan cuando el biocombustible entra en contacto con partes metálicas, evaluando la degradación de estas.

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 2008, A. AlbísturGoñi, 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. [5]

En 2008, JayaRawat, P.V.C.Rao, N.V.Choudary, realizaron un estudio del efecto de las mezclas de etanol-gasolina sobre la velocidad de corrosión en presencia de diversos materiales de construcción utilizados para el transporte, almacenamiento y depósitos de combustible, llegando a la conclusión que la velocidad de corrosión de los materiales en contacto con mezclas de etanol-gasolina, aumenta a medida que aumenta la concentración de etanol, debido a que se incrementa también la susceptibilidad a la humedad que además puede conducir una separación de fases. [6]

En 2009, H. Jafari, M. H. Idris, A. Ourdjini, H. Rahimi y B. G Hobadian llevaron a cabo una investigación, sobre el efecto del etanol como aditivo de la gasolina, en la corrosión de los metales, presente en un sistema de suministro de combustible. Realizaron diferentes pruebas para evaluar la corrosión del metal en mezclas de gasolina y etanol con distintos porcentajes de etanol. Los procedimientos realizados fueron; pérdida de peso (prueba de inmersión) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La superficie de las probetas fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) después de 144 días de inmersión en cada solución de ensayo. Los productos de corrosión se analizaron mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los resultados de las pruebas demostraron, que se presenta mayor corrosión al aumentar el porcentaje de etanol y el contenido de agua en la gasolina. Los resultados mostraron que entre los diferentes materiales del sistema de suministro de combustible, las aleaciones de aluminio y aleaciones duras de soldadura tienen menos corrosión que los otros. También es claro que los cloruros y sulfuros 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 futuro próximo.[7]

En el año 2009 Gutemberg Souza Pimenta, Adriano Aparecido García Bernal, Vanessa YumiNagayassu y ZehbourPanossian en su investigación del mejoramiento de la prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de la gasolina y combustibles destilados, atribuyen como un agente importante el agua para la evaluación de corrosividad de los productos derivados del petróleo, ya que está se origina en el proceso de refinado y de la que se incorpora durante el almacenamiento, es por ello que en su implementación para las pruebas agregan un porcentaje de agua para dicho desarrollo.[8]

En 2009, Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh, investigaron la función del agua, el ácido acético, el cloruro y el nivel de oxígeno en el comportamiento a la corrosión y las picaduras de acero al carbono en combustible en mezclas de etanol. Llevando a cabo una medición electroquímica en soluciones de etanol de baja conductividad. Los resultados mostraron que el agua en el combustible interviene principalmente en la estabilidad de la película superficial y la electroquímica de la interfaz metal-mezcla de etanol. El aumento de la concentración de agua induce a las picaduras y la pérdida de metal. Además la presencia de cloruros disueltos y una mayor acidez de la mezcla promueven la apertura de fosas y el crecimiento de la picadura, es por esto que a condiciones alcalinas de la mezcla, se inhibe la corrosión localizada y uniforme. [9]

En 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. [3]

3. MARCO TEÓRICO

3.1 CORROSIÓN DEL COBRE

3.1.1 Generalidades.

El cobre es susceptible a diversas formas de corrosión, dependiendo principalmente de las condiciones ambientales.

El cobre es más noble que el hidrógeno en la serie de potenciales normales y es termodinámicamente estable, sin tendencia a corroerse en agua y en ácidos no oxidantes libres de oxígeno disuelto. Así para el cobre, la reacción catódica predominante es la reducción del oxígeno para formar iones hidróxido. La mayoría de los productos de corrosión formados en el cobre y en sus aleaciones producen capas impermeables con baja solubilidad que protegen de la corrosión.

La resistencia a la corrosión del cobre es dependiente de la capa de óxido que se forma en la superficie. Para que la corrosión continúe, el oxígeno debe difundir a través de esta capa. Por otro lado, el cobre puro es inmune a la corrosión bajo tensión. [10]

3.1.2 Comportamiento químico y electroquímico del cobre.

El cobre podría considerarse como un metal noble y resistente si no se presentasen otras reacciones, tales como la de despolarización producida por el oxígeno disuelto en el medio corrosivo o por otros agentes oxidantes, entre los cuales hay que contar también a los iones cúpricos (divalentes).

Los dos grados de oxidación del cobre (monovalente y divalente) y la tendencia que en ambos grados presenta a la formación de combinaciones complejas tienen su papel en la velocidad de corrosión. El cobre monovalente se oxida a divalente

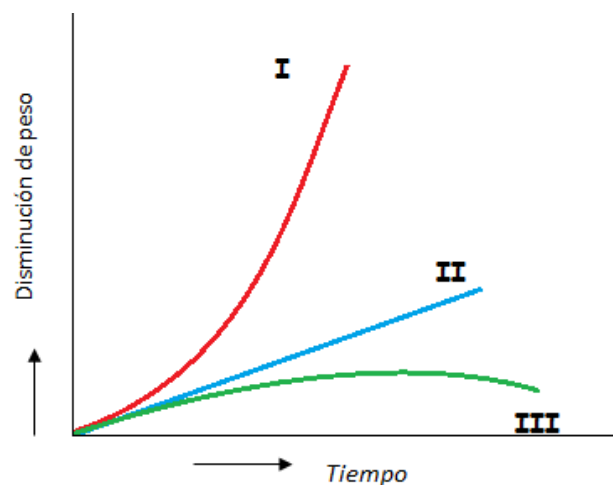
por la acción del oxígeno del aire disuelto y en esa forma divalente puede actuar como oxidante. Ambos grados de oxidación se relacionan por la reacción:



Los potenciales en soluciones exentas de cobre y aireadas son fundamentalmente menos nobles e incluso pueden ser negativos respecto al electrodo de hidrógeno. Además el efecto de los iones cúpricos formados durante la corrosión es más intenso que el del oxígeno.

- **Velocidad de disolución:** Además de una forma de disolución con velocidad constante y que puede disminuir por la formación de capas protectoras, se observa en el cobre otra forma notable de disolución acelerada que no se encuentra en otros metales; es así que de acuerdo a la figura 1 se representan esquemáticamente las curvas de pérdida total de peso en función del tiempo correspondiente a las tres formas características que se encuentran en el cobre.

Figura 1. Diferentes formas de curvas de disolución del cobre en función del tiempo:



Fuente: El autor

- I. Disminución acelerada del peso.
- II. Disminución constante del peso.
- III. Disminución cada vez menor del peso.

Forma I: Pérdida de peso acelerada que predomina en los ácidos inorgánicos y algunos orgánicos y también en soluciones de cloruros amortiguadas débilmente ácidas. La aceleración se produce en condiciones en las cuales se forman productos de corrosión solubles y aumenta la concentración de iones cobre. No se presenta cuando se precipitan los productos de la corrosión, se forma capas protectoras o están presentes oxidantes más fuertes que los iones Cu^{++} .

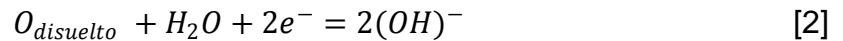
Forma II: Estas curvas con velocidad constante se encuentran con ácidos inorgánicos como el sulfúrico, el nítrico y el fosfórico, en presencia de un oxidante enérgico, con los ácidos orgánicos fórmico, acético y propiónico. La ley de velocidad corresponde a la de un proceso de difusión en el que se mantenga constante la concentración del oxígeno disuelto o los iones cobre. La velocidad se mantiene independientemente de la cantidad de cobre disuelto porque se precipitan productos de corrosión sólidos o porque se forman complejos.

Forma III: Las soluciones de fosfato sódico ($\text{pH}=4,5$) muestran el ejemplo más típico de curvas del tipo III, con velocidad de disolución decreciente como consecuencia de la formación de capas protectoras eficaces.

- **Disolución en ácidos:** La magnitud del ataque por los ácidos orgánicos e inorgánicos depende decisivamente de la presencia de oxidantes y de su concentración; las soluciones de ácidos no oxidantes, que contienen poco o ningún oxígeno, tienen una acción muy pequeña sea cual sea su concentración. En presencia del aire la disolución es proporcional a la solubilidad del oxígeno, y en soluciones en reposo, depende de la cantidad de oxígeno suministrado a través de la superficie del líquido. [11]

3.1.3 Mecanismo de la corrosión del cobre

La reacción decisiva para la corrosión de la mayoría de los metales es la que se produce con el oxígeno disuelto como proceso de despolarización por consumo de electrones en el cátodo, la cual se formula de la siguiente manera:



Esta formulación corresponde al proceso más frecuente. En el cobre, con velocidad de reacción regulada catódicamente, en cuyo caso las curvas de disolución son de las formas II y III, es también este proceso el determinante, por lo que la velocidad depende de la cantidad de oxígeno acumulado ante la superficie. Para la forma I, no cabe la explicación de una acción directa del oxígeno, sino a través de un proceso que transcurre más rápidamente y por el que se descarga de electrones el cátodo por efecto de los iones de cobre divalentes a monovalentes



Con respecto al mecanismo se aceptan los siguientes procesos sucesivos que tienen lugar en las regiones anódicas y catódicas o en el seno de la solución:

- Ánodo:
1. Formación de iones cuprosos a partir de la superficie del metal.
 2. Desorción de la zona o capa límite.
- Cátodo:
3. Difusión de iones cúpricos desde la solución a la superficie metálica.
 4. Penetración o adsorción en la zona o capa límite
 5. Despolarización: descarga de iones cúpricos sobre la superficie con formación de iones cuprosos
 6. Desorción de iones Cu^{++} que pasan a la solución

Solución: 7. Oxidación de los iones cuprosos que proceden del ánodo y del cátodo por el oxígeno del aire disuelto

El esquema anterior solo sirve para las curvas de la forma I, que corresponden a una reacción acelerada, mientras que en todos los casos en que se observa constancia o disminución de velocidad debe también intervenir un proceso de despolarización por el oxígeno. [11]

3.1.4 Formas de corrosión del cobre.

El cobre es un material muy resistente en muchos aspectos, su forma de daño más frecuente es un desgaste superficial uniforme y un ataque por formación de picaduras y aun perforaciones. No hay una metodología segura que permita hacer predicciones sobre la manera en que el cobre se comportará frente a una solución determinada porque hay varios factores tanto metalúrgicos, mecánicos como electroquímicos que interactúan, y además, son dependientes de la solución y de las condiciones externas de la corrosión.

3.1.4.1. Corrosión general

La corrosión general se presenta como un ataque bien distribuido en la superficie entera del material y resulta de un contacto prolongado en el medio, es la menos perjudicial de las formas de ataque. Este tipo de corrosión permite evaluar fácilmente la pérdida de espesor del material.

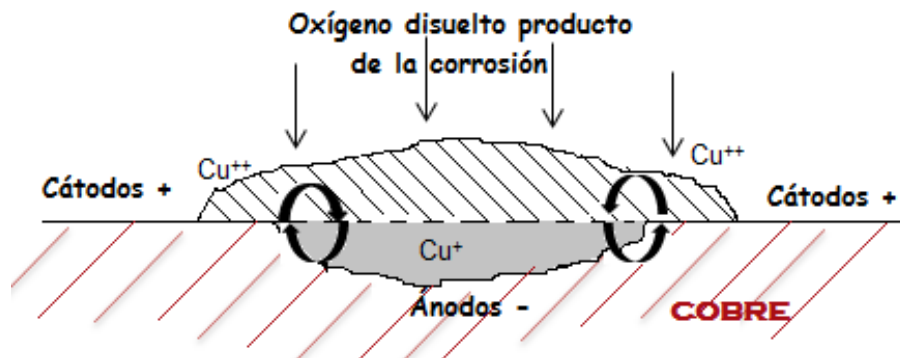
El cobre presenta una velocidad de corrosión general baja a la exposición atmosférica, en el agua marina, agua dulce, muchos tipos de suelos neutros y alcalinos y ácidos orgánicos siempre desaireados. Sin embargo, otras sustancias

causan corrosión uniforme a un ritmo más rápido que incluyen ácidos oxidantes, compuestos sulfurados, NH_3 , y cianuros. [12]

3.1.4.2. Picaduras

Las diferentes formas de aireación originan la corrosión localizada. En las regiones de menos aireación, se producen ánodos locales en los que se intensifica el ataque y se forman picaduras, mientras que las regiones más aireadas actúan como cátodos. El efecto catódico se intensifica por las condiciones de enriquecimiento en iones cúpricos en las zonas más aireadas, mientras que las menos aireadas aparecen concentraciones de iones cuprosos que protegen a la superficie contra el acceso del oxígeno.[11] Este proceso se muestra en la figura 2

Figura2. Ataque local bajo productos de corrosión depositados. Las flechas indican direcciones de movimiento de electrones en el metal y en la solución.



Fuente: Corrosión y Protección [11]

El cobre puede presentar picado bajo ciertas condiciones, y puede dar como resultado un ataque de toda la superficie dando al metal una apariencia irregular y rugosa, mientras que en otros casos las picaduras se concentran en áreas específicas y son de diferentes tamaños y formas. [12]

3.2 BIOETANOL

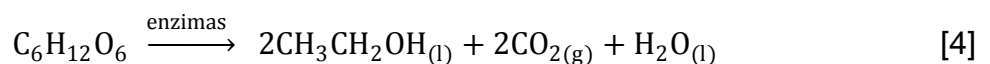
El bioetanol es un biocombustible líquido, producido a partir de la fermentación de productos renovables como: maíz, caña de azúcar, remolacha, etc. El proceso químico de producción de bioetanol se basa simplemente en una fermentación, que es un cambio químico en las sustancias de naturaleza orgánica llevado a cabo por la acción de enzimas. Lo que ocurre en una fermentación es que las sustancias orgánicas complejas se transforman en otras simples. El proceso de obtención de bioetanol se muestra en la figura 3.

Existen 3 vías posibles para la producción del bioetanol:

- a) Directamente a partir de biomasa azucarada, es decir, productos agrícolas ricos en azúcares, tales como la remolacha y la caña de azúcar.
- b) Mediante hidrólisis convencional (moderada y enzimática) de biomasa amilácea, productos agrícolas ricos en almidón, tales como los cereales y la patata. Mediante el proceso de hidrólisis se consigue aflorar los azúcares, glucosa y /o fructosa, que formaran parte del mosto azucarado.
- c) Mediante hidrólisis fuerte (ácida o enzimática) de biomasa lignocelulósica, productos agrícolas que contienen celulosa, como las materias de origen leñoso.

Las dos primeras vías son las más empleadas en la actualidad pues son procesos perfectamente conocidos por las industrias agrarias. Por el contrario, la tercera está aún en fase de desarrollo presentándose, no obstante, como la gran alternativa de producción de bioetanol en el futuro, dado el bajo precio de la biomasa lignocelulósica en relación a la biomasa azucarada y amilácea.

La reacción de fermentación que tiene lugar es la siguiente:



Es decir, a través de la acción de enzimas, sustancias orgánicas de naturaleza compleja (como la glucosa que contiene el mosto) se convierten en otras más simples (etanol, dióxido de carbono y agua).

Los “vinos” obtenidos como resultado de la fermentación de los mostos son de grado alcohólico variable, entre el 10% y 15%; para enriquecer este contenido alcohólico se someten a destilación, proceso mediante el cual se separan las vinazas (restos de materia prima vegetal no convertidos en alcohol) de lo que se denomina “etanol hidratado”, cuyo contenido de agua oscila entre el 4% y 5%. El bioetanol así obtenido no puede mezclarse con la gasolina dado que, la presencia de agua en la mezcla causaría la separación de las dos fases, por lo que ha de someterse antes de su utilización a una deshidratación específica. [13]

Figura 3. Proceso de obtención del bioetanol



Fuente: <http://www.alibio.com.ar/alibio/bioetanol.htm> [13]

3.2.1 Bioetanol como combustible vehicular

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

En comparación a la gasolina pura, un análisis detallado de los aspectos más relevantes del uso de las mezclas gasolina/etanol, como octanaje, volatilidad, desempeño, separación de fases, compatibilidad de materiales (elastómeros y metales) y emisiones de gases de escape (incluyendo monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, de azufre y aldehídos), muestra como este biocombustible puede ser utilizado sin problemas de orden técnico y ambiental, en mezclas de un contenido hasta de 10% de etanol. (Ver anexo 1)

Para mezclas con un porcentaje mayor al 10% se requiere una serie de adaptaciones al vehículo que permitan utilizar el combustible sin mayores inconvenientes. En los motores flexibles (*Flex-fuel vehicle*– FFV), con gran penetración en el mercado brasileño, se pueden utilizar mezclas con cualquier concentración de etanol. [14]

3.2.2 Compatibilidad de materiales

Algunos materiales plásticos utilizados en los sellos antiguos, mangueras y filtros, como el caucho natural y butilo caucho sintético, tienden a degradarse más rápidamente en presencia de etanol.

Con respecto a los metales, en condiciones normales de uso, estos materiales están siempre sujetos a la corrosión, lo que requiere una adecuada selección y, posiblemente, el uso de recubrimientos de protección. Los metales considerados de baja resistencia al etanol y sus mezclas son las aleaciones de fundición a presión (tipo Zamak) y algunas aleaciones de aluminio [Owen y Coley (1995)].

La agresividad de bioetanol depende del contenido de alcohol en la gasolina y se asocia particularmente con la presencia de agua, ácidos y contaminantes orgánicos. Para las mezclas de gasolina con 10% de etanol, el desgaste de los componentes de metal ha sido ampliamente estudiado y se considera irrelevante, en comparación con la gasolina normal. En niveles más altos, hay un temor real de los problemas de compatibilidad y la corrosión. Esto explica por qué, durante la década de 1970, cuando el gas comenzó a incorporar el etanol brasileño en los niveles superiores, se ha introducido poco a poco, muchas modificaciones en los sistemas de combustible de los vehículos. [1]

Uno de los problemas más significativos en compatibilidad de materiales con mezclas oxigenadas es la corrosión del latón y el cobre, ya que algunos de los componentes fabricados a partir de estos materiales normalmente hacen parte del sistema eléctrico del vehículo. Se han evidenciado conexiones eléctricas muy deterioradas mostrando de manera significativa aumento de corrosión al entrar en contacto con la mezcla E20.

La corrosión en estos materiales afecta el buen desempeño eléctrico de los componentes ya que puede causar cambios en la resistencia eléctrica en las bombas de gasolina que se encuentran sumergidas en los tanques de combustible de los vehículos. [15]

Figura 4. Pieza del motor con partes fabricadas de cobre.



Fuente: Market Barriers to the Uptake of Biofuels Study [16]

3.2.3 Efecto corrosivo del agua en las mezclas etanol-gasolina

El alcohol etílico puro y la gasolina corriente son miscibles en todas proporciones. Una mezcla de etanol y gasolina resiste una cierta cantidad de agua sin separarse en dos fases, dependiendo de la temperatura.

De acuerdo a investigaciones previas, se ha establecido lo siguiente:

Las mezclas gasolina-etanol puro tienen un comportamiento corrosivo similar al de la gasolina sola. Las mezclas gasolina-etanol para licores del 95%, pasan los requisitos de norma para una gasolina aunque las velocidades de corrosión son ligeramente más altas. Las mezclas anteriormente citadas no son electroquímicamente activas al igual que la gasolina pura. Las mezclas gasolina-etanol impuro del 95% son electroquímicamente activas y ocasionan un rápido deterioro de los materiales, especialmente si las impurezas son compuestos orgánicos oxigenados. Algunos materiales no metálicos se deterioran más rápidamente en las mezclas que en gasolina sola.

Desde el punto de vista de corrosión, las mezclas alcoholes-gasolina tiene igual comportamiento que la gasolina pura, siempre y cuando la calidad del alcohol sea

buena (reactivo o para licores). Se recomienda no permitir la oxidación de la mezcla; esta oxidación puede ocurrir si se prepara la mezcla con muchos días de anticipación a su aplicación y no se toman las precauciones para evitar la acción del aire. [17]

3.3. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE CORROSIÓN

3.3.1. 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.

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. [18]

El promedio de la velocidad de corrosión se puede obtener de la siguiente ecuación [19].

$$Velocidad\ de\ corrosión = \frac{K*W}{A*T*D} \quad [5]$$

Donde:

- K: Constante; define las unidades para expresar la velocidad de corrosión (mpy, ipy, ipm, mm/y, μ m/y, pm/s, mdd)
- T: Tiempo de exposición en horas

- A: Área en cm^2 .
W: Pérdida de masa en gramos
D: Densidad en g/cm^3 .

3.3.2 Técnicas electroquímicas de medición de velocidad de corrosión

3.3.2.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy interesante para estudiar sistemas y procesos electroquímicos. Frente a otras técnicas presenta la ventaja de que no es destructiva y puede ser usada para investigar procesos tanto en el seno de la disolución como en la interfase con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos. Los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud, permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. [20]

Los procesos de medición del equipo se hacen mediante medidas de corriente - tiempo y voltaje – tiempo; usualmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide su respuesta en corriente, para proporcionar la impedancia a diferentes frecuencias; es decir un Espectro de Impedancias. [21]

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar de dos formas; mediante los llamados diagramas de Nyquist o Bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real. Los diagramas de Nyquist son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que presenta no es completa puesto que no se puede saber la frecuencia a la que se midió el valor de impedancia. Por su parte el diagrama de Bode suele representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, aunque a veces se representa el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al

logaritmo de la frecuencia, en cualquier caso el diagrama de Bode si representa toda la información obtenida mediante las medidas de impedancia. [20]

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por elementos 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. [22]

3.3.2.2 *Extrapolación Tafel.*

La técnica electroquímica de extrapolación Tafel, se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se lleva a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total, es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones. [23]

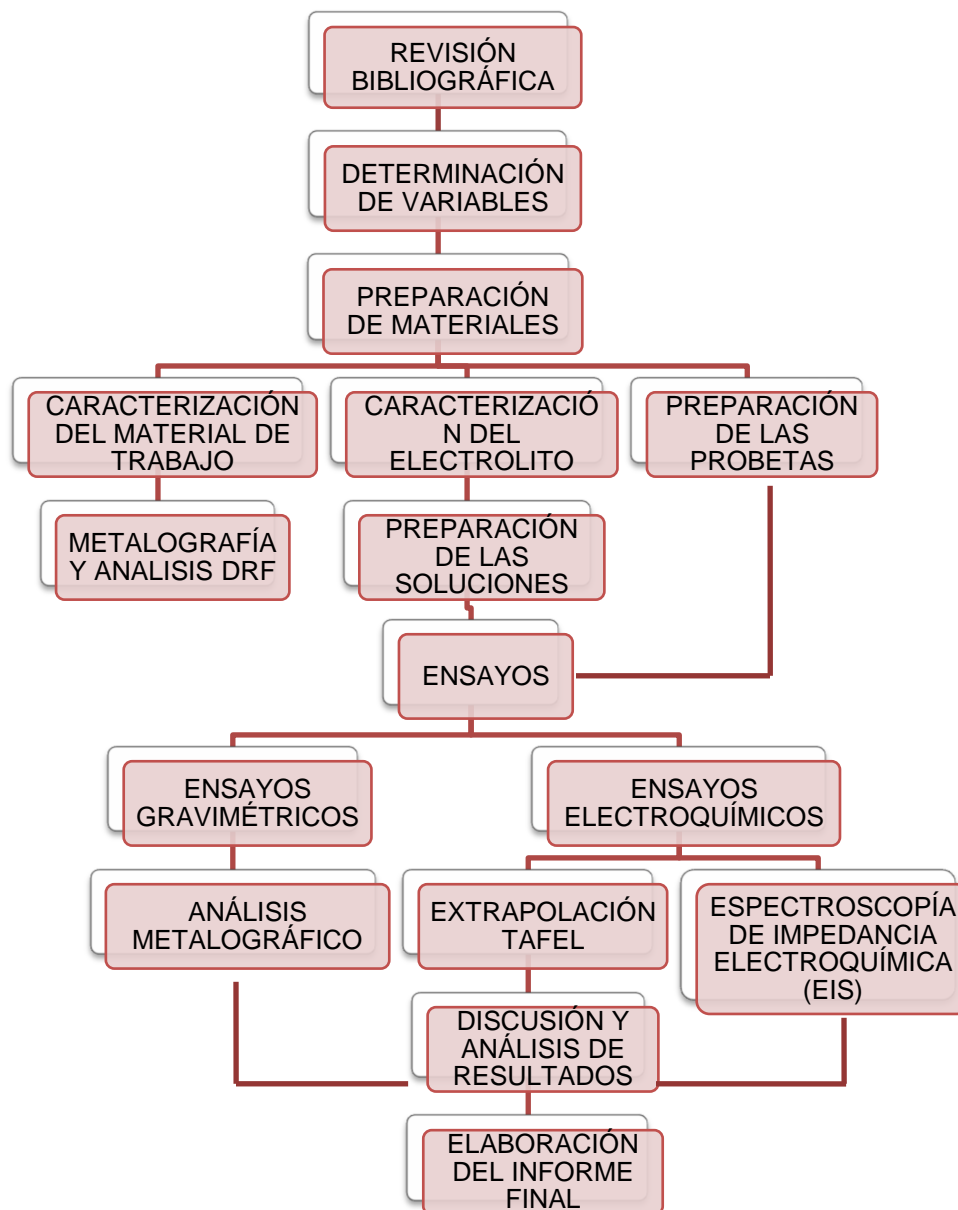
En este sistema, se aplica un barrido de potencial entre -250 mV y +250 mV con respecto al potencial de corrosión. El barrido se empieza en la zona catódica y el logaritmo de la densidad de corriente obtenida se grafica en función del barrido de potencial. [24]

A las partes lineales de las curvas catódica y anódica, se les conoce como pendientes de Tafel. La intersección de las pendientes de Tafel les corresponde un punto en el eje del potencial denominado potencial libre o de corrosión E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes I_{corr} que es la denominada corriente de corrosión o velocidad de corrosión que dividida por el área del metal da la densidad de corriente de corrosión. La velocidad de corrosión puede ser convertida a pérdida de peso utilizando las leyes de Faraday. [23]

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

La metodología (figura 5) que se presenta a continuación se utilizó para la realización de las pruebas y ejecución del proyecto con el fin de obtener resultados confiables y alcanzar los objetivos propuestos.

Figura 5. Desarrollo metodológico de la investigación.



Fuente: El autor.

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A lo largo de la investigación se llevó a cabo una recopilación bibliográfica, basada en libros, artículos, revistas, páginas web, normas técnicas y trabajos de grado de los cuales se extrajo valiosa información acerca de los temas relacionados con el proyecto, como los lineamientos de los ensayos experimentales a seguir, tanto gravimétricos como electroquímicos,

el mecanismo de corrosión del cobre, las generalidades sobre el bioetanol y el efecto corrosivo del agua en las mezclas bioetanol-gasolina. Siendo esto de gran ayuda al desarrollo de investigación, ya que permitió la interpretación de los resultados y el aporte de las conclusiones finales.

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Pueden encontrarse diversas variables que afectan la corrosión en el cobre, pero se han propuesto en esta investigación solo dos variables en el sistema, que permitan evaluar la corrosión del material en estudio para nuestro interés. Teniendo en cuenta esto, el deterioro del material trabajado (cobre comercialmente puro) fue evaluado mediante técnicas gravimétricas y electroquímicas, variando la concentración de la solución, en mezclas de bioetanol del 5-20% de bioetanol y 100% bioetanol y el tiempo de inmersión del material en cada solución.

De acuerdo a lo anterior, las variables del sistema fueron las siguientes:

Tabla 1. Determinación de variables.

VARIABLE	NIVEL
CONCENTRACIÓN	VARIABLE
TEMPERATURA	CONSTANTE
TIEMPO	VARIABLE

Fuente: El autor

4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES

La preparación, calibración e instrucción del uso de los materiales y equipos se realizaron de acuerdo a los lineamientos establecidos por las norma ASTM G1, y de esta manera se logró obtener datos confiables y exactos de las pruebas realizadas. Para cada ensayo experimental; tanto para la determinación de la pérdida de peso, así como para las técnicas electroquímicas se utilizaron electrodos y mezclas de etanol similares.

4.3.1 Preparación de los cupones de trabajo

El material se trabajó utilizando cupones con las siguientes dimensiones:

- Diámetro : 19,05 mm
- Espesor: 3 mm
- Área : 285,02 mm²

Fotografía 1. Cupón utilizado para las pruebas



Fuente: El autor.

En la Fotografía 1 se muestra el tipo de probetas utilizadas, las cuales fueron preparadas siguiendo los procedimientos que se describen en la norma ASTM E3-01; como se describe a continuación:

- **Corte:** El proceso de corte fue realizado, a baja velocidad y con líquido refrigerante para evitar cambios microestructurales en el material. Las probetas se

obtuvieron de una barra de cobre comercialmente puro, seccionadas con un diámetro aproximado de 20 mm y un espesor de 3 mm.

- **Desbaste:** las muestras se sometieron a un desbaste utilizando papel de lija 600 y 1200, siendo las partículas abrasivas del papel normalmente, carburo de silicio (SiC). Posteriormente se llevaron a dos paños para metales no ferrosos utilizando abrasivo de alúmina de $1\mu\text{m}$ y $0,05\mu\text{m}$. finalmente fueron lavadas con agua destilada y llevadas a un baño ultrasónico, inmersas en acetona por 10 minutos y luego sometidas a un secado en la mufla a una temperatura igual a 110°C , por un tiempo aproximado de 10 minutos.

- **Ataque químico:** Para la revelación de la estructura de cobre, se utilizó una solución de cloruro férrico FeCl_3 . Este procedimiento se llevó a cabo sumergiendo la probeta en la solución en un tiempo de 60 segundos

4.3.2 Caracterización del material de trabajo

4.3.2.1 Análisis Metalográfico. Posterior a la preparación metalográfica del material de trabajo, la probeta se observó en el microscopio Olympus BX 51 del GIC (Grupo de Investigaciones en Corrosión) de la Universidad Industrial de Santander, para observar la microestructura de la probeta. Los resultados se muestran en la fotografía 2.

Fotografía 2. Microestructura de cobre atacada con cloruro férrico a 100x.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Por medio de la observación metalográfica se busca determinar las fases presentes, distribución de fases, granos, tamaño promedio de grano, forma de grano.

Al tratarse de un material de cobre comercialmente puro solamente se observa la presencia de una fase continua de cobre. Por esto mismo, no se evidencian fácilmente granos individuales del material al aumento utilizado.

La fotografía 3 fue tomada de la muestra de cobre lijada pero sin ataque químico. En la imagen también se observan unas líneas oscuras marcadas todas con una misma orientación, resultado del proceso de pulido de la superficie del cobre (material muy blando, dureza Mohs de 2,8. 50 - 80 HBN), el cual es muy agresivo causando estas impresiones superficiales muy fácilmente. [25]

Fotografía 3. Probeta sin atacar (100x)

↑ Orientación de granos en el cobre en dirección de laminado



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

4.3.2.2 Análisis FRX. El análisis de composición se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X de energía dispersa (FRX), del centro de desarrollo productivo (C.D.P) de joyería para determinar su composición química. (Ver anexo B).

4.3.3 Preparación de las soluciones

Las soluciones se prepararon siguiendo los lineamientos estipulados según la norma ASTM D4806-09, que describe las mezclas de combustibles que son comercializadas a nivel mundial. A lo largo de la investigación se trabajaron soluciones con un volumen de 300 ml, para cada concentración en estudio. Las especificaciones técnicas tanto de la gasolina como del bioetanol utilizados, se describen en los anexos C y D respectivamente.

4.3.4 Equipos, materiales y reactivos utilizados

Las herramientas necesarias para llevar a cabo la investigación se resumen cada uno en la tabla del anexo A con su respectivo uso en el transcurso del proyecto. Las pruebas se realizaron en las instalaciones del grupo de investigaciones en corrosión GIC, ubicado en la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

4.4 DESCRIPCIÓN DE LOS MONTAJES PARA LAS PRUEBAS

4.4.1 Montaje del ensayo gravimétrico

Este montaje se realizó como se indica en la fotografía 4, y de acuerdo a la norma ASTM G-31-90 “Practica Estándar para Pruebas de Corrosión por Inmersión de Metales en Laboratorio”; llevado a cabo en un tiempo de inmersión de 28 días, con toma de muestras cada 7 días y evaluación de la pérdida en masa a este tiempo.

Se controló el nivel de evaporación del bioetanol para evitar cambios en las condiciones del mismo.

Fotografía 4. Montaje de ensayo gravimétrico



Fuente: el autor

4.4.2 Montaje de los ensayos electroquímicos

La fotografía 5 muestra el modelo del montaje utilizado para las pruebas electroquímicas. Se hizo uso de una celda electrolítica plana conectada a un Potenciostato-Galvanostato ACM GILL, que a su vez fue conectado a una computadora con software ACM versión 5.0. Se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl, además de dos contraelectrodos de platino; una lamina de platino y una varilla con punta de platino de alta pureza (99.9%), esto debido a que el platino muestra un comportamiento muy estable que asegura con la prueba resultados confiables. El electrodo de trabajo, en este caso el cobre, contaba con un área de exposición al electrolito de 1 cm^2 .

Fotografía 5. Montaje de los ensayos electroquímicos



Fuente. El autor

4.5 PRUEBAS REALIZADAS

4.5.1 Ensayo gravimétrico.

Este ensayo se realizó de acuerdo a la norma ASTM G-31 la cual indica la preparación tanto de los especímenes como de los aparatos a utilizar, además de las condiciones del ensayo, los métodos de limpieza, la evaluación de los resultados, y el cálculo de la velocidad de corrosión.

Una vez preparados los cupones del material, estos se pesaron inicialmente en una balanza analítica, tomando 4 cifras significativas y se organizaron en un orden establecido dentro del montaje para el ensayo gravimétrico. Las probetas se dejaron inmersas en el electrolito por un periodo de 28 días, haciendo un análisis del proceso de corrosión cada 7 días; a este tiempo las probetas eran retiradas y expuestas a un proceso de limpieza mediante un baño ultrasónico con acetona por 10 minutos para retirar cualquier tipo de grasa, procedido de un secado en una mufla con una temperatura de 110°C por 15 minutos, finalmente las probetas limpias y secas, se llevaron a un desecador por un tiempo de 15 minutos. Las muestras nuevamente fueron pesadas en la misma balanza analítica y a las mismas condiciones, para de esta manera establecer la diferencia en masa del cobre comercialmente puro, como resultado del contacto con mezclas de bioetanol a diferentes concentraciones. El último cupón de trabajo fue llevado a un microscopio a fin de realizar un análisis morfológico del material después de la exposición al electrolito.

4.5.2 Análisis de Imagen.

Este examen se hizo con el fin de determinar la morfología de la estructura del cobre comercialmente puro, una vez expuesto con mezclas de bioetanol a determinado tiempo, mediante análisis metalográfico realizado en las instalaciones del GIC (Grupo de Investigaciones en Corrosión) de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará utilizando un microscopio marca Olympus BX51 y

microscopia electrónica de barrido SEM, llevado a cabo en el laboratorio de microscopia de la Universidad de Antioquia.

4.5.3 Ensayos electroquímicos.

4.5.3.1 Curvas de Extrapolación Tafel.

Para graficar las curvas de polarización Tafel, se aplicó como condición de entrada en el software ACM 5.0, un potencial de barrido de -250 mV a 250 mV con respecto al potencial de corrosión y una velocidad de barrido de 50 mV/min a 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.

4.5.3.2. Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En este ensayo todos los cupones de trabajo fueron evaluados en un rango de frecuencia de barrido de 30.000 Hz a 1 Hz, con una amplitud de 70 mV y un tiempo de estabilización de 300 segundos. Para obtener unos resultados confiables y asegurar repetitividad en los datos, cada prueba se realizó dos veces. Este método se hizo con base en la norma ASTM G3-99 "Practica estándar de los convenios aplicables en las pruebas de medición de corrosión electroquímica".

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

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

5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Las muestras se trataron de acuerdo a la norma ASTM G1; donde el promedio de velocidad de corrosión se obtuvo según la ecuación 5.

En la tabla 2 se presentan los datos obtenidos en la prueba gravimétrica, y a partir de éstos, se cálculo la velocidad de corrosión utilizando la ecuación anteriormente mencionada.

Área de las probetas: $2,85 \text{ cms}^2$

Densidad del material (cobre): $8,94 \text{ g/ cm}^3$.

K: $3.45 \cdot 10^6$

Tabla 2. Datos de Gravimetría obtenidos.

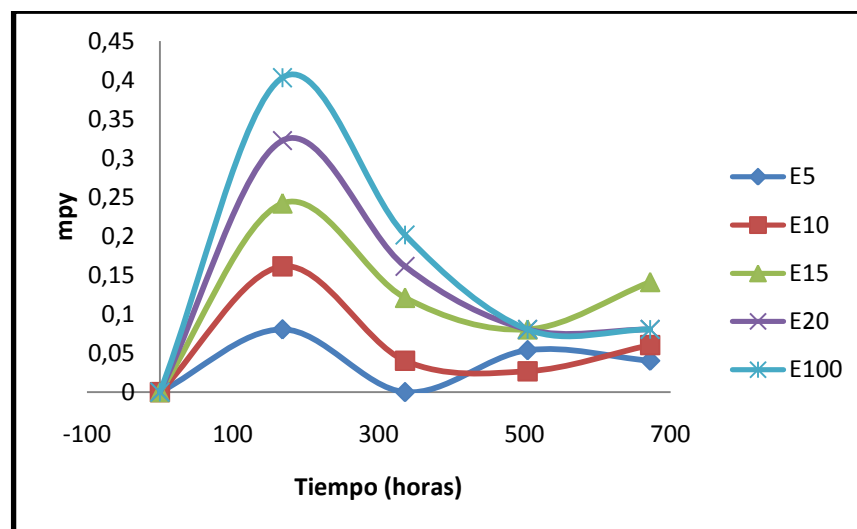
CONCENTRACIÓN DE LA MEZCLA (% BIOETANOL)	DIAS	PESO INICIAL (Gramos)	PESO FINAL (Gramos)	PÉRDIDA EN MASA (Gramos)	TIEMPO (Horas)	mpy
5%	7	7,4717	7,4716	0,0001	168	0,0806
	14	7,3975	7,3975	0	336	0
	21	7,6645	7,6643	0,0002	504	0,0537
	28	7,6878	7,6876	0,0002	672	0,0403
10%	7	7,8584	7,8582	0,0002	168	0,1612

	14	7,3576	7,3575	1E-04	336	0,0403
	21	7,7509	7,7508	1E-04	504	0,0268
	28	7,5893	7,5890	0,0003	672	0,0604
15%	7	7,4992	7,4989	0,0003	168	0,2418
	14	7,6559	7,6556	0,0003	336	0,1209
	21	7,7235	7,7232	0,0003	504	0,0806
	28	7,5996	7,5989	0,0007	672	0,1410
20%	7	7,586	7,5856	0,0004	168	0,3224
	14	7,5706	7,5702	0,0004	336	0,1612
	21	7,8051	7,8048	0,0003	504	0,0806
	28	7,6164	7,6160	0,0004	672	0,0806
100%	7	7,7376	7,7371	0,0005	168	0,4030
	14	7,5881	7,5876	0,0005	336	0,2015
	21	7,7784	7,7781	0,0003	504	0,0806
	28	7,9451	7,9447	0,0004	672	0,0806

Fuente: el autor.

En la figura 6 es posible observar, que a medida que aumenta la concentración de bioetanol en la mezcla, también aumenta la velocidad de corrosión que se traduce en una pérdida de masa en la muestra expuesta al electrolito.

Figura 6. Gravimetría del Cobre



Fuente: el autor.

Además se observó que al transcurrir el tiempo, se reduce considerablemente la pérdida de masa en el cobre. La gráfica permite ver también que todas las concentraciones presentan un comportamiento similar hasta un tiempo de 300 horas aproximadamente; donde para la concentración E5, la velocidad de corrosión empezó a aumentar, y hacia un tiempo de 500 horas, inició nuevamente su comportamiento decreciente, esto igualmente sucedió para las concentraciones E10 y E15, donde estos comportamientos se iniciaron a un tiempo de 500. Finalmente para las concentraciones más altas E20 y E100, la velocidad de disolución fue disminuyendo para todos los tiempos.

Lo anteriormente mencionado, se atribuye a la formación de una película protectora sobre la superficie del material donde la reacción catódica es la reducción del oxígeno para formar iones hidróxido. A pesar de esto, la corrosión continúa su proceso, lentamente, a causa posiblemente que la película formada es no adherente y conductora permitiendo el paso de electrones.

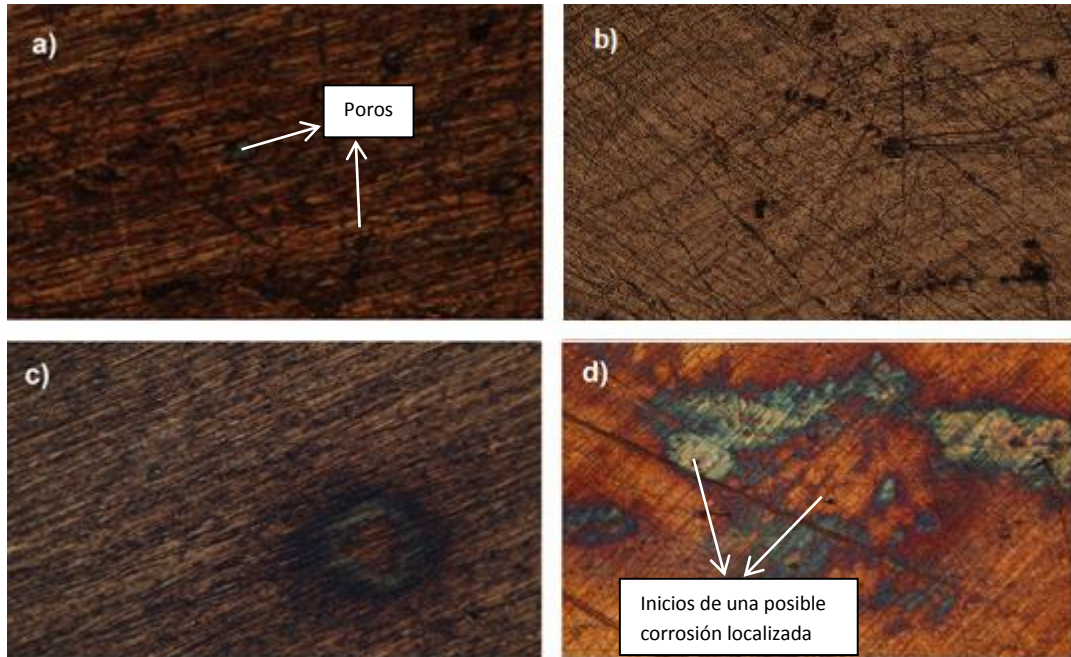
Aunque el ensayo gravimétrico es de gran utilidad, ya que proporciona el cálculo aproximado de la velocidad de disolución del metal, este no muestra el daño morfológico producido en el material, es por esto que se hace necesario realizar un estudio microestructural para observar los fenómenos producidos en la muestra por el agente corrosivo.

5.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL

5.2.1 Observación microestructural

A continuación se muestran las fotografías tomadas de las microestructuras correspondientes a cada muestra inmersa en el bioetanol, para cada uno de los tiempos establecidos; 7, 14, 21 y 28 días, en las diferentes concentraciones de la solución.

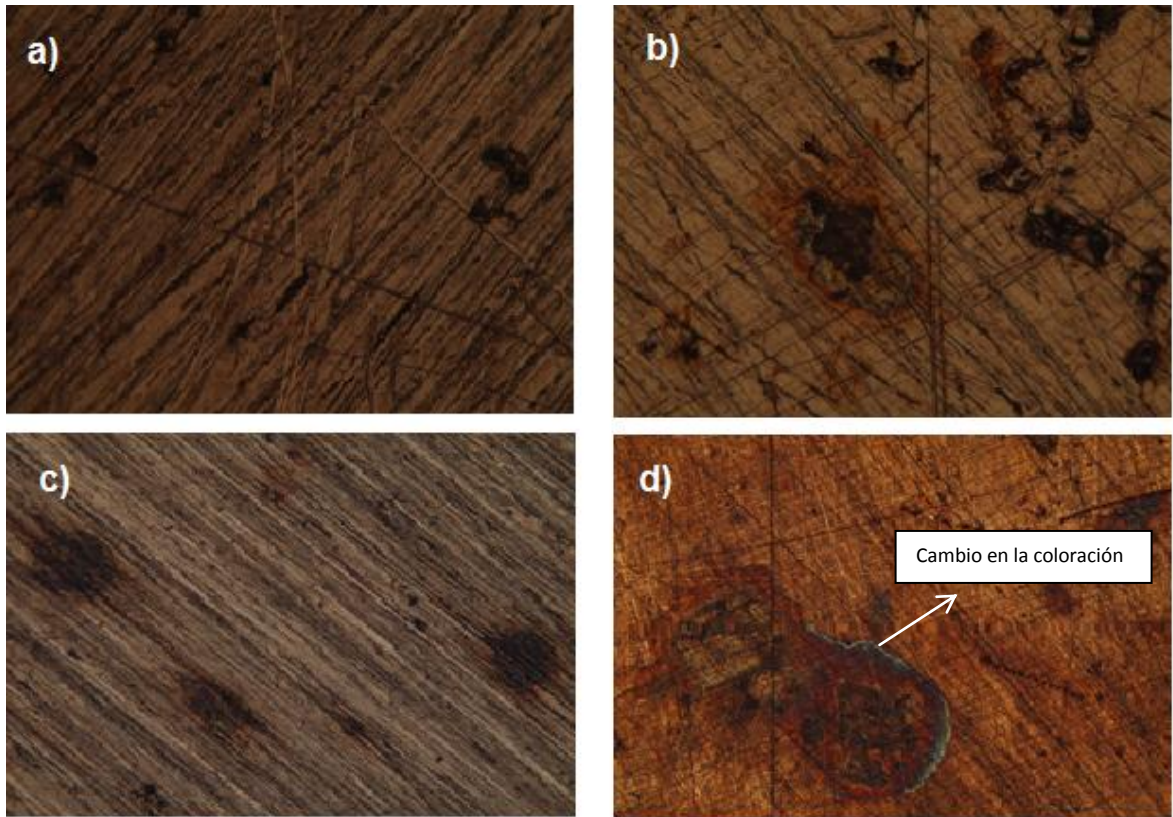
Fotografía 6. Metalografía del cobre a diferentes tiempos de inmersión en mezcla E20 a 100 aumentos. a) 7 días. b) 14 días. c) 21 días. d) 28 días.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

En esta fotografía se puede observar que desde el primer periodo de exposición hubo una pérdida de metal en la muestra estudiada dejando pequeños poros sobre la superficie (fotografía 6a). Este comportamiento se siguió observando a medida que transcurrió el tiempo de contacto con la mezcla, ocasionando eventos de corrosión localizada en forma de pequeñas picaduras que mostraron deterioro en el material.

Fotografía 7. Metalografía del cobre a diferentes tiempos de inmersión en mezcla E100 a 100 aumentos. a) 7 días. b) 14 días. c) 21 días. d) 28 días.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

En la fotografía 7, se muestra que al poner en contacto el cobre con el bioetanol al 100%, se producen inicios de corrosión localizada poco más acentuada que a las menores concentraciones de bioetanol.

Para ambas concentraciones E20 y E100, bajo estas condiciones la corrosión se concentró en áreas específicas, y no en todo el cupón, con diferentes tamaños y formas. Es decir que se generaron ánodos locales donde se inicia la intensificación del ataque y formaron zonas de corrosión localizada. Es posible que en las zonas catódicas más aireadas aparecieran concentraciones de iones cuprosos que protegieron esa superficie contra el acceso del oxígeno.

Además en las fotografías 6d y 7d, se evidencia un cambio en la coloración del metal en ciertas zonas de la muestra, esto puede deberse a los productos sólidos de la corrosión del cobre en el ácido acético presente en el bioetanol denominada “cardenillo”, y son acetatos básicos de color verde o azulado como se muestra en las fotografías, cuya composición corresponde a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o bien $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. [9] Mientras que para el resto del metal base, se presentó una coloración oscura, propia de un óxido de cobre como la cuprita Cu_2O . [12]

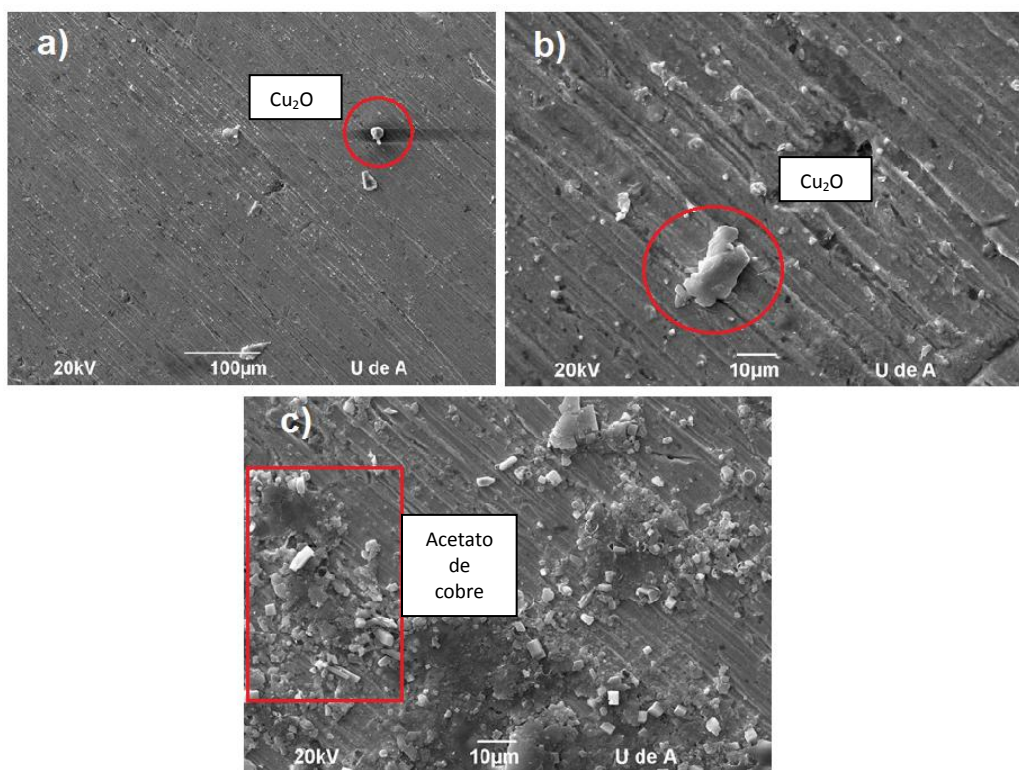
Para tener una clara idea de los productos de corrosión formados sobre la muestra de cobre, es necesario llevar el material a una prueba de microscopia electrónica de barrido (SEM), esto con el fin de obtener información sobre el análisis químico de los productos de corrosión.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM, (fotografías 8 y 9), muestran la morfología de la superficie del cobre a los 28 días de exposición en las mezclas de bioetanol E20 y E100. Este ensayo evidencia la formación de unos productos de corrosión asociados principalmente a la cuprita Cu_2O y acetatos de cobre.

La cuprita (Cu_2O) es el principal producto de corrosión formado durante todos los tiempos de exposición del cobre en las mezclas de bioetanol, destacando que la formación de la cuprita se debe a las reacciones electroquímicas entre el cobre y el agua contenida en el bioetanol; que como ya se ha mencionado el agua es acompañante de las mezclas bioetanol-gasolina debido a que el bioetanol es altamente higroscópico.

Fotografía 8. Morfología obtenida por SEM de la superficie del cobre, inmerso en mezcla de bioetanol E20 con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.



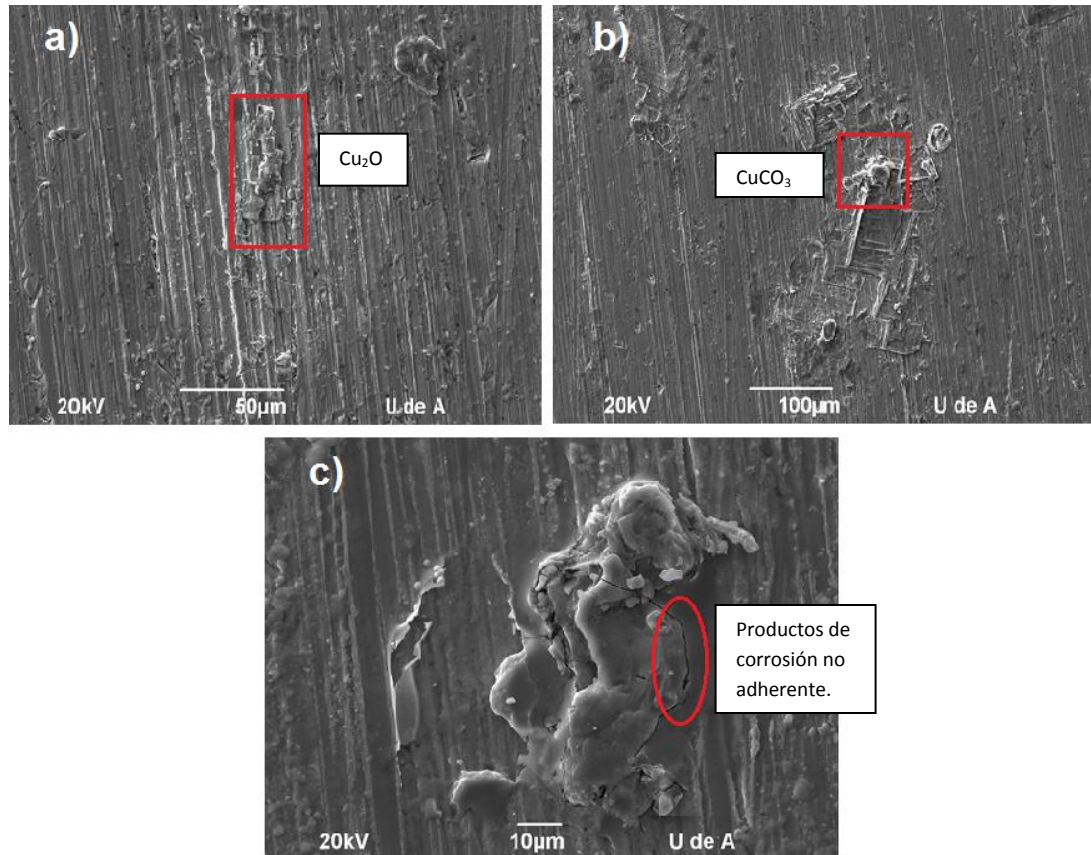
Fuente: Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

Este tipo de óxido es de carácter protector, confiriéndole al cobre una protección anticorrosiva una vez formados, en condiciones no agresivas [15]. Sin embargo, el contenido de agua en el bioetanol es bajo y esto conduce a que las reacciones cobre-agua se vean limitadas y se produzca una baja estabilidad del óxido de cobre formado sobre la superficie de la muestra [9].

En la fotografía 9c, se puede observar que los productos de corrosión formados pueden fácilmente desprenderse de la superficie del material, lo que indica que la película de óxido formada no es fuertemente adherente, desprotegiendo el

material de la acción corrosiva de la solución, además estos productos de corrosión tienen algo de disolución en el electrolito.

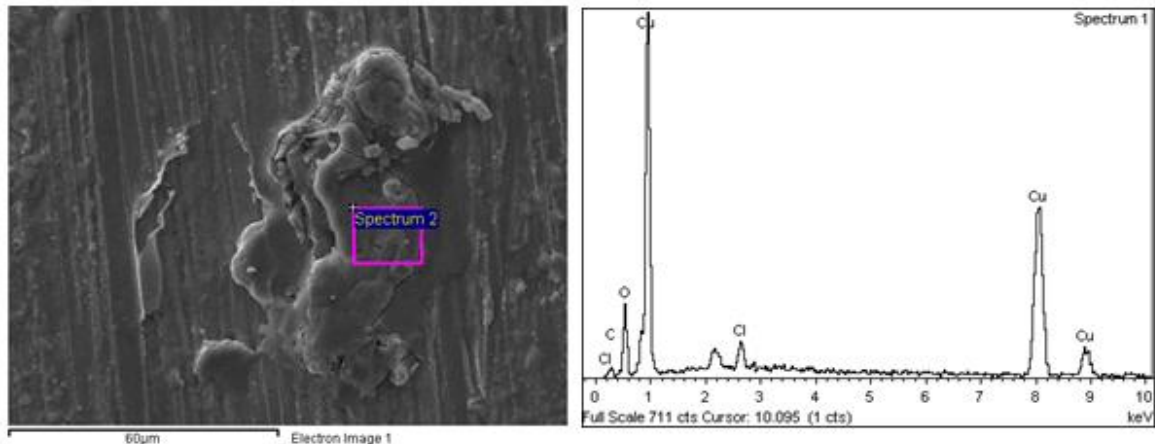
Fotografía 9. Morfología obtenida por SEM de la superficie del cobre, inmerso en mezcla de bioetanol E100 con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.



Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

La fotografía 10 muestra los espectros EDX de las micrografías SEM de las muestras de cobre; este análisis se realizó con el fin de conocer la composición y la cantidad de los elementos presentes en los productos de corrosión sobre la superficie del cobre, indicando que los principales elementos presentes son el Cu y el O. La presencia de oxígeno en los productos de corrosión ratifica la presencia de óxidos sobre la superficie del cobre asociado a la cuprita.

Fotografía 10. Análisis EDX del cobre en mezcla de E100, en 28 días de inmersión.



Fuente: Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

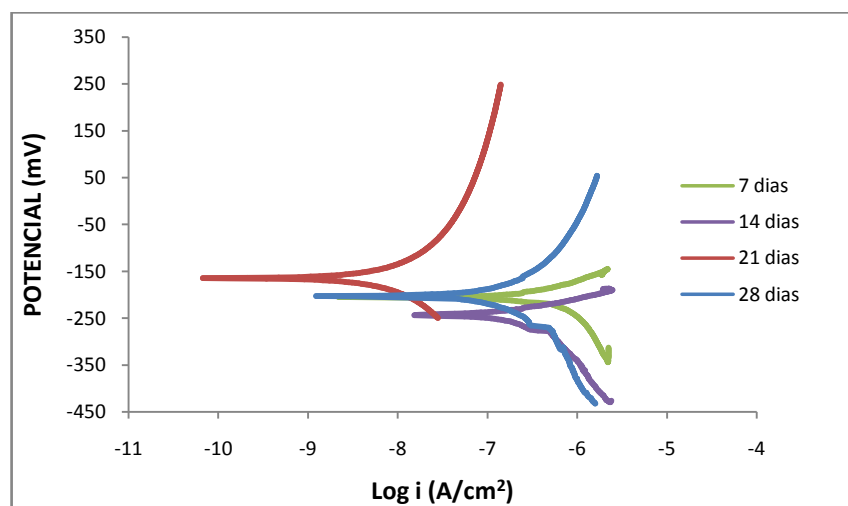
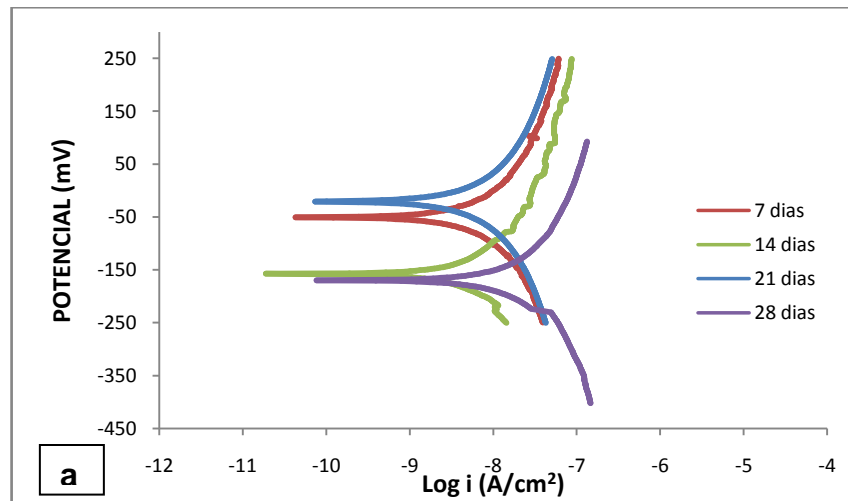
5.3.1 Extrapolación Tafel.

En la figura 7, se muestran las curvas Tafel obtenidas para las concentraciones E15 y E20 a los diferentes tiempos de inmersión en el electrolito. Se puede observar que para las dos concentraciones se presenta el mismo comportamiento para cada tiempo.

A un tiempo de 14 días el potencial de corrosión pasa a valores más negativos y la densidad de corriente aumenta, con respecto al tiempo inicial de medida de 7 días. Este comportamiento indica un aumento en la velocidad de corrosión, es decir, que los productos de corrosión formados se están desplazando a una zona de inestabilidad de óxidos, lo cual hace suponer una disolución de los productos de corrosión. A 21 días se presenta un comportamiento inverso al anterior, pues se da un aumento en el potencial mixto y disminuye la densidad de corriente, lo cual puede atribuirse a que la capa de óxido formada puede ser porosa, que permite el

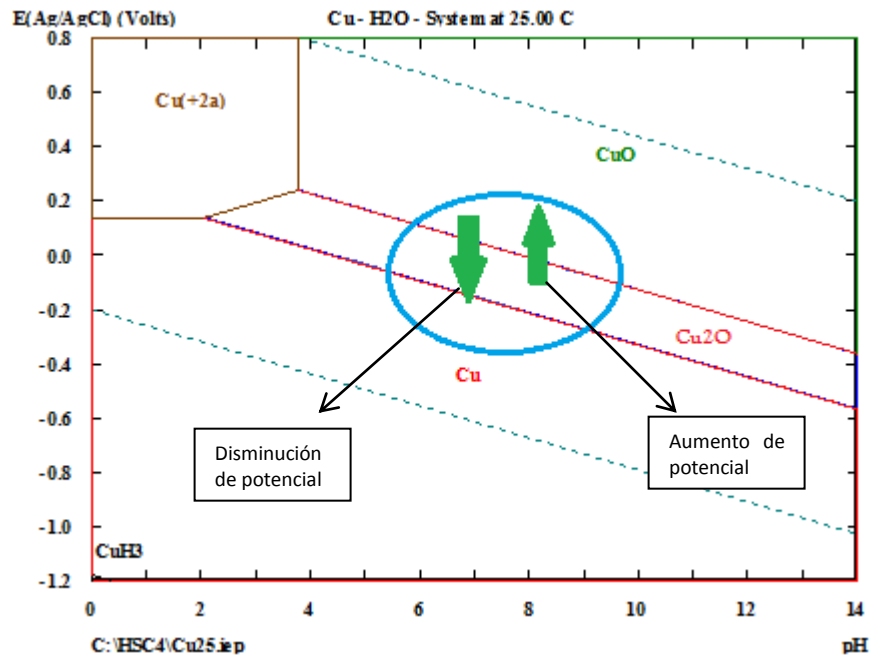
intercambio de electrones, para facilitar la formación de óxidos de cobre. Para 28 días, se muestra que el potencial de corrosión nuevamente decae a la zona de potenciales activos y aumenta la densidad de corriente lo cual indica que la película de óxido formada no es estable a través del tiempo a las condiciones del ensayo, por lo cual esta no protege el material del deterioro (ver figura 8), corroborando de esta manera el análisis SEM.

Figura 7. Curvas Tafel en mezclas de bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión. a) E15, b) E20.



Fuente: El autor

Figura 8. Diagrama de estabilidad de óxidos

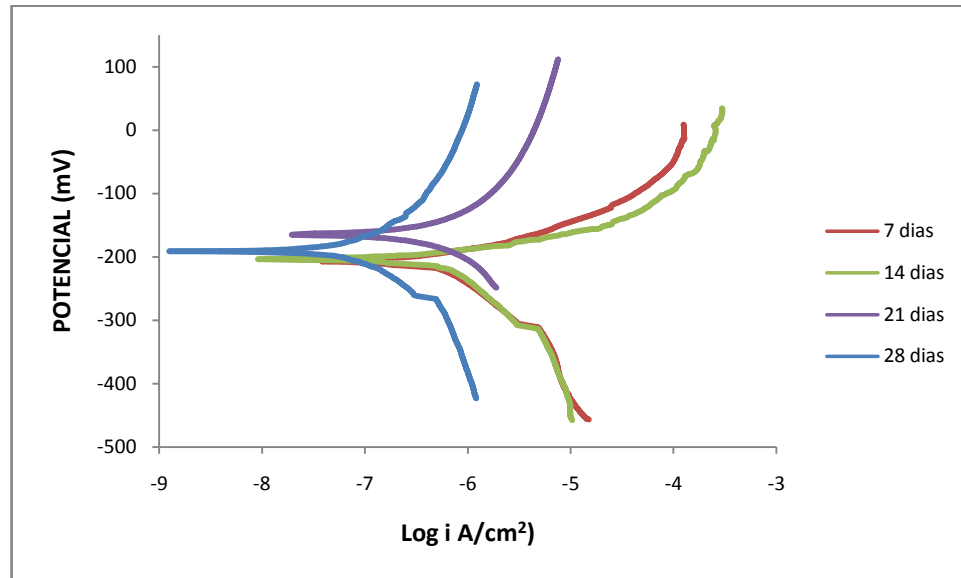


Fuente: Software H.S.C. Universidad Industrial de Santander UIS

En la figura 9, 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 7a), Hubo aumentos en la densidad de corriente, los cuales fueron menores en magnitud, en comparación a los de la mezcla E20 (figura 7b). Sin embargo, para la mezcla E100 (figura 9) 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 material.

Figura 9. Curvas Tafel en bioetanol 100% a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: El autor.

Además, la figura 9 muestra en la curva catódica, que es posible que la etapa controlante para la corrosión en las mezcla E100, sea la transferencia de masa debido a que la corriente catódica se aproxima a la corriente límite de difusión.

La tabla 3 muestra los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidos de las curvas de extrapolación Tafel de cada una de las mezclas a los diferentes tiempos. 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:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad [6]$$

Donde:

b_a : Pendiente de Tafel anódica.

b_c : Pendiente de Tafel catódica.

El cálculo de los valores de la velocidad de corrosión de la prueba de extrapolación Tafel para cada una de las probetas se hizo mediante la expresión:

$$CR = k_1 * \frac{i_{corr}}{\rho} * EW[7]$$

Donde:

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

ρ : 8,94 (g/cm³) densidad del material

EW: 31,77 (peso equivalente)

Tabla 3. Datos obtenidos de la técnica extrapolación Tafel.

MEZCLA (%bioetanol)	TIEMPO (días)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Bc	Ba	B (V)	mpy
E15	7	3,70E-03	-115,4	113,86	3704,78	1,69E-03
	14	3,02E-03	-99,84	113,06	-370,76	1,38E-03
	21	3,09E-03	-104,95	106,73	-2732,47	1,41E-03
	28	8,66E-03	-102,8	104,42	-2877,18	3,96E-03
E20	7	3,43E-01	-74,256	72,137	1097,65	1,57E-01
	14	8,10E-02	-42,32	40,15	339,99	3,71E-02
	21	3,48E-03	-118,67	105,29	405,48	1,59E-03
	28	1,25E-01	-144,7	139,78	1785,06	5,74E-02
E100	7	5,02E-01	-121,3	71,62	75,93	2,30E-01
	14	5,78E-01	-140,5	42,93	26,84	2,65E-01
	21	4,66E-01	-120,9	119	3287,95	2,13E-01
	28	8,21E-02	-114,45	80,04	115,60	3,76E-02

Fuente: El autor.

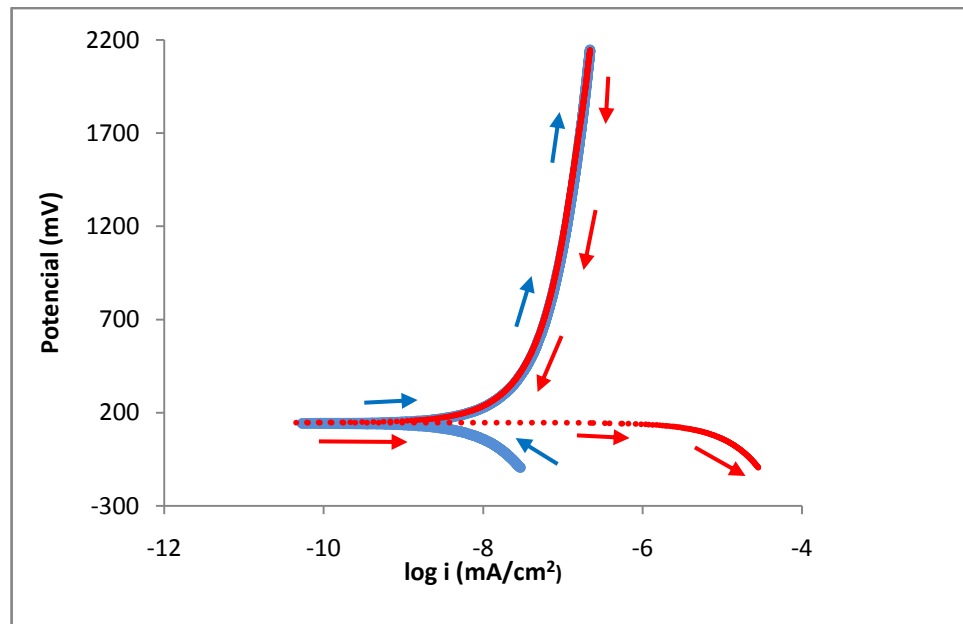
Se puede decir que la reacción del sistema para todas las mezclas, a excepción del bioetanol puro, se encuentra bajo un control mixto ya que la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, lo cual se puede comprobar con el análisis de la pendiente de la linealidad de Tafel que tiende a tener valores muy cercanos.

5.3.2 Curva de polarización potenciodinámica.

Con el fin de verificar la presencia o no de picaduras en el sistema, se realizó una prueba de polarización potenciodinámica, en general, la curva de polarización potenciodinámica permite determinar la presencia de un proceso de picado a través de la determinación del brusco incremento de la corriente anódica que ese proceso produce. A un límite de corriente de unos -50 A/m^2 – se invierte el sentido de la polarización potenciodinámica hasta que la línea de corriente corte la curva de ida formando un ciclo llamado “ciclo de histéresis”.

Los procesos de picado, una vez iniciados, pueden propagarse a potenciales menos nobles que los de iniciación, y el potencial de cierre del ciclo de histéresis suele ser considerado el menor potencial al cual el picado puede aún propagarse.

Figura 10. Curva potenciodinámica para la concentración E20 a un tiempo de 28 días.



Fuente: El autor

En la figura 10 se presenta la curva de polarización obtenida con cobre comercialmente puro en la mezcla E20 a un tiempo de 28 días de exposición. Se observa que en el regreso de potencial no se presenta un fenómeno de histéresis, ni un incremento de corriente significativo, que junto con lo mencionado anteriormente indica que el cobre, en este medio, no es susceptible a la corrosión por picaduras. Para que se presente picado en la muestra se debe llevar el sistema a potenciales difícilmente alcanzables con el agente oxidante que se utiliza en este estudio, corroborándose así lo expuesto en el análisis metalográfico, donde se evidenció eventos de corrosión localizada, pero no presencia de picaduras.

5.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

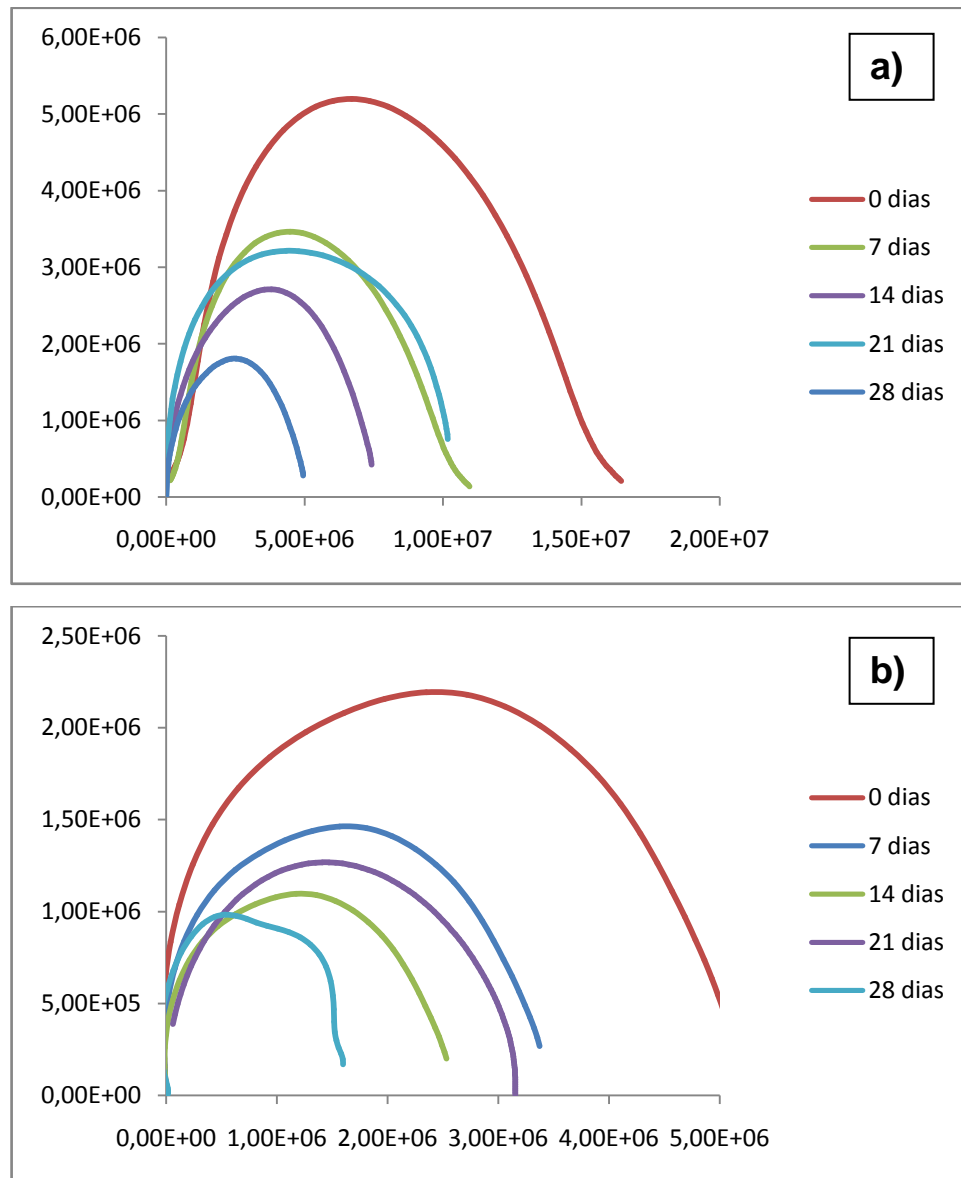
La figura 11 muestra los diagramas de Nyquist del espectro de EIE a diferentes tiempos de inmersión a partir de las superficies del cobre expuestas a las mezclas E15 y E20.

La gráfica muestra que el comportamiento electroquímico de la interface metal-solución, es diferente en función del tiempo de exposición; se observa que para el tiempo de cero días, el espectro que se obtuvo muestra valores de impedancia mayores a los obtenidos en los otros tiempos de inmersión, y que el diámetro del semicírculo, disminuye gradualmente a medida que transcurrieron los días de estudio, donde se presenta una disminución de la resistencia a la transferencia de carga y así un aumento en la velocidad de corrosión.

Sin embargo, a 21 días de inmersión, se presentó un aumento en el valor de la impedancia, pero luego disminuyó a los 28 días nuevamente disminuyó siguiendo el mismo comportamiento corrosivo con el transcurrir del tiempo. Este cambio del comportamiento del material en el tiempo se atribuye a que la capa de óxido formada sobre la superficie del cobre, es de tipo protector, (es un óxido que disminuye el intercambio de especies desde la solución al material), pero en la

condiciones del ensayo, esta película se hace porosa, no estable y con propiedades no pasivas, además se da una disolución de este óxido en la mezcla.

Figura 11. Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de inmersión. a) E5, b) E20.



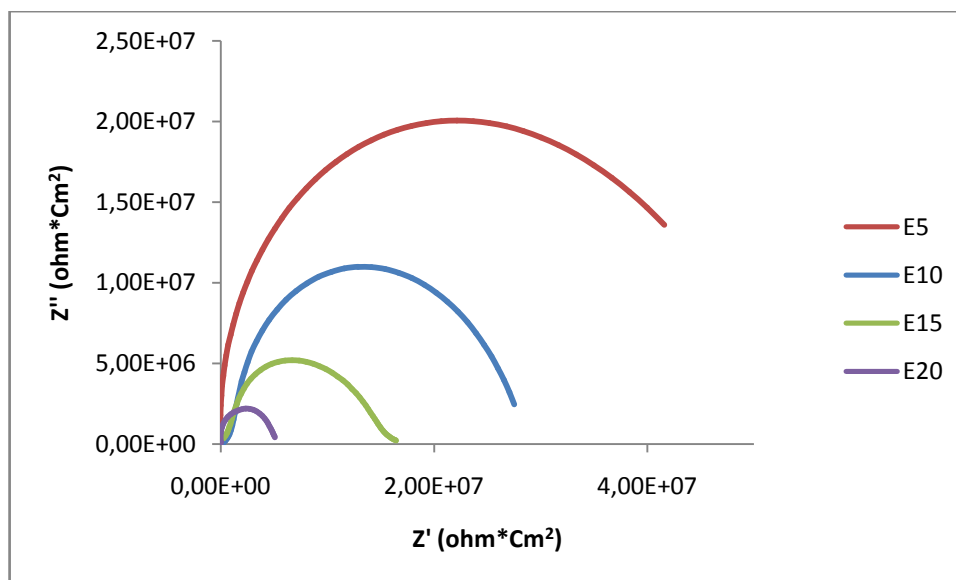
Fuente: El autor

El comportamiento anterior, se ve reflejado igualmente para las demás concentraciones (ver anexo G). 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 material y muestra de que el proceso se encuentra controlado por transferencia de carga.

En la figura 12 se muestra los diagramas de Nyquist a todas las concentraciones, para un tiempo cero de inmersión en las mezclas, que representan el comportamiento del sistema, sin productos de corrosión, a medida que se varía la concentración de bioetanol en la mezcla.

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.

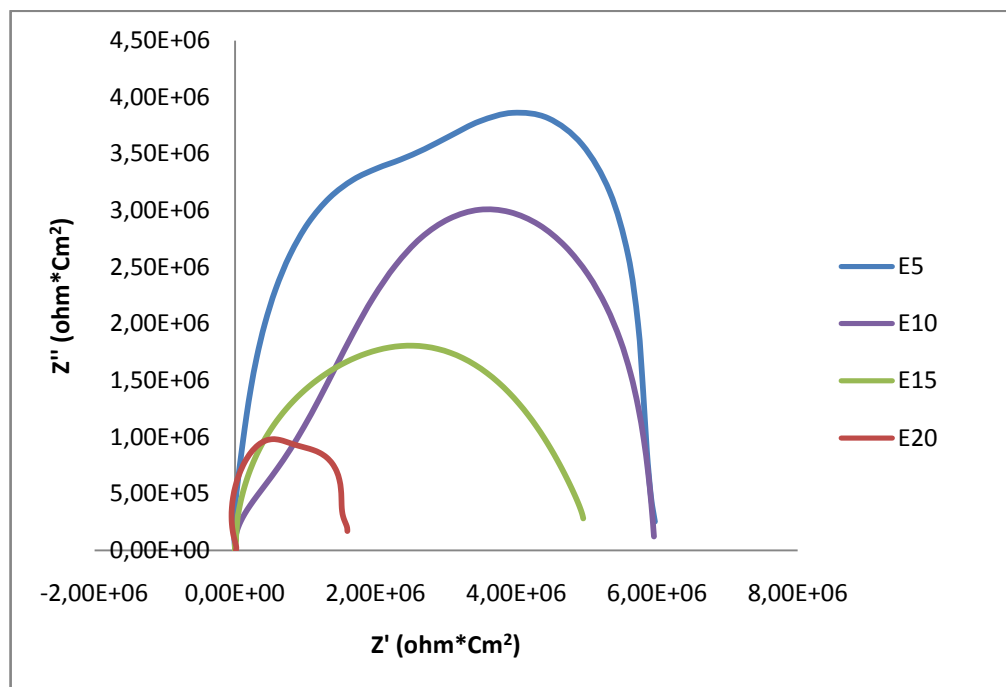
Figura 12. Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol a 0 días.



Fuente: El autor.

Por otro lado, en la figura 13 se observa que a un tiempo mayor de exposición (28 días) el domo capacitivo para la mezcla E5 es más grande comparado con los semicírculos de las demás concentraciones, es decir a esta concentración el cobre presenta menor corrosión, pero aún así, para todas las concentraciones la película formada sobre la superficie del cobre no tiene carácter protector; el incremento de bioetanol en la gasolina hace menos resistiva la mezcla y aumenta la velocidad de corrosión. Esta misma tendencia se refleja para los demás tiempos de evaluación. (Ver anexo G).

Figura 13.Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol a 28 días.

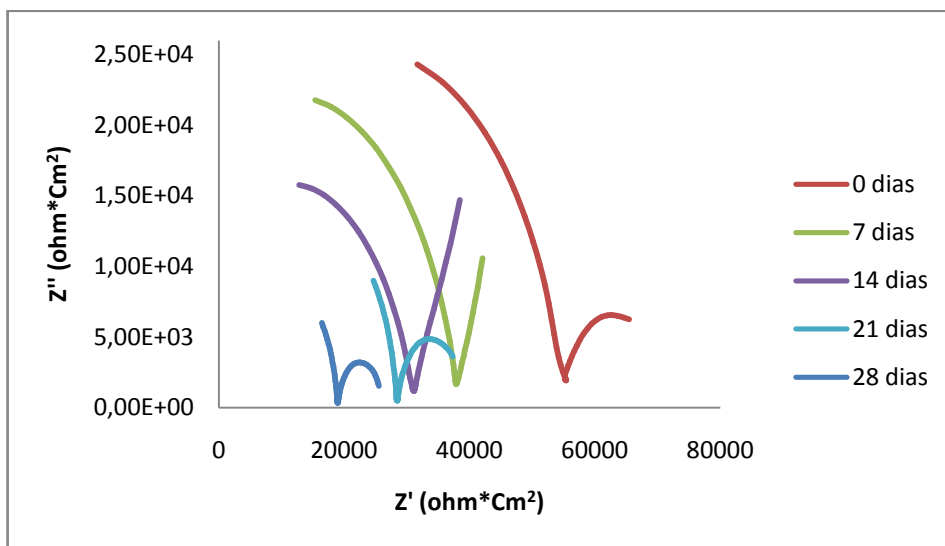


Fuente: El autor

Cuando el electrolito, es bioetanol puro, (ver figura 14) ocurre 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 un pequeño semicírculo a bajas frecuencias.

A altas frecuencias este comportamiento puede atribuirse a que la transferencia de carga, a través del óxido puede ocurrir fácilmente y no determina la velocidad del proceso; el desgaste por corrosión del metal que se da por la transferencia de iones a través de la capa, es controlado por difusión, lo cual comprueba los resultados obtenidos mediante la extrapolación Tafel para la concentración E100, que indica la formación de una capa porosa sobre la superficie metálica donde la corrosión ocurre más rápidamente. [26].

Figura 14. Diagrama de Nyquist en bioetanol puro (E100) a diferentes tiempos de inmersión.



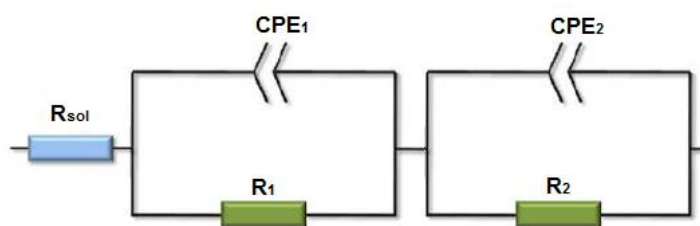
Fuente: El autor.

5.3.2.1. Descripción del circuito equivalente propuesto.

Para esta sección se propuso un circuito equivalente válido para todos los diagramas de impedancia, el cual se muestra en la figura 15; en el cual están involucrados todos los procesos en la respuesta eléctrica del sistema.

Figura 15. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol)

E100



Fuente: El autor.

El primer elemento en el circuito es una resistencia (R_s) que corresponde a la resistencia óhmica del sistema, un elemento de fase constante, CPE_1 , representa la capacitancia de la doble capa, la resistencia R_1 representa la resistencia a la transferencia de carga de la oxidación del metal. El segundo subsistema corresponde a la resistencia R_2 y la capacitancia de la película (óxido de cobre) formada sobre la superficie metálica.

Los diferentes elementos fueron evaluados por un procedimiento de ajuste, y los datos obtenidos tomados como ejemplo se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol) y E100.

% Bioetanol	R_s ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	CPE1 (F)		R_1 ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	CPE2 (F)		R_2 ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)
		CPE1-T	CPE1-P		CPE2-T	CPE2-P	
E10	2,956E05	5,18E-12	0,8	9,60E06	1,02E-11	0,68	5,39E06
E15	58652	1,29E-10	0,72	6,10E06	6,72E-10	0,94	3,56E06
E100	6804	1,01E-09	0,9	62258	4,56E-06	0,8	12961

Fuente: El autor.

Los valores del sistema de cobre en el bioetanol pueden ser interpretados de la siguiente manera: la capacitancia de la doble capa simulada con un elemento de fase menor de 1 indica que el comportamiento corresponde a 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 de cobre (Cu_2O), la capacitancia de esta película fue simulada con un elemento de fase con valores igualmente mayores de 0.5 y menores de 1, lo cual indica su naturaleza porosa. La segunda resistencia es la resistencia de la fase óxido- metal, que es inferior al valor de la primera resistencia, esta disminución puede atribuirse a una mala adherencia del óxido sobre la superficie del cobre, y la capacitancia de la interfase óxido-electrolito es menor que la capacitancia de la interface óxido – metal, y esto indica que hay mayor cantidad de electrolito en contacto con el metal.

Además el aumento en los valores de la resistencia a la solución R_s , para las concentraciones de bioetanol, indican que el bioetanol contenido en la gasolina, aumenta su conductividad.

6. CONCLUSIONES

- Los valores de velocidad de corrosión obtenidos por medio de la técnica de pérdida de peso y extrapolación Tafel, confirma el efecto de la concentración de bioetanol sobre las mezclas utilizadas, se observa una tendencia en el aumento de la corrosión con el incremento de la concentración de etanol.
- De acuerdo a los datos obtenidos para los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, se afirma que el tiempo de exposición influye significativamente en el comportamiento del metal, indicando que a mayor tiempo de exposición, la capa de óxido se hace menos protectora y estable, causando mayor corrosión.
- La morfología de daño encontrada sobre la superficie del cobre, muestra la presencia de corrosión uniforme y eventos de corrosión localizada, se evidencia la formación de productos de corrosión asociados principalmente a la cuprita Cu_2O y acetatos de cobre que no fueron de carácter protector para la superficie metálica.
- Se atribuye como componente importante, para la corrosión del cobre en bioetanol, la presencia de ácidos orgánicos contenidos en el etanol como el ácido acético; y la naturaleza higroscópica del bioetanol, permitiendo la presencia de agua en la mezcla; que causan un aumento en la interacción del metal con la mezcla, acelerando la corrosión del cobre.
- No es recomendable utilizar cobre como material para la fabricación de autopartes que estén en contacto con las mezclas de bioetanol, como los contactos eléctricos, que podrían verse afectados y causar mal funcionamiento de la bomba de gasolina.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda llevar a cabo la investigación aumentando el tiempo de exposición del material con el electrolito, con el fin de evaluar con más precisión el comportamiento del metal con el tiempo.
- Evaluar el efecto de la temperatura sobre cobre comercialmente puro en exposición al bioetanol, para determinar el deterioro del material por encima de la temperatura ambiente.
- Evaluar la velocidad de corrosión, en mezclas en movimiento relativo con respecto a la muestra.

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: <http://www.agrocombustibles.org/conceptos/CepalBioetanolLac2004.pdf>
3. 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.
4. Colombia. Ministerio de Minas y Energía. Decreto 2629 de julio de 2007 http://www.minminas.gov.co/minminas/kernel/usuario_externo_normatividad/form_consultar_normas.jsp?parametro=279&site=17
5. AlbísturGoñi A. Berlanga Labari C. Fernández Carrasquilla C. corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de bioetanol y gasolina [en línea] Pamplona. España. Universidad Pública de Navarra, 2008 [consultado julio de 2010]. Disponible en : <http://www.gef.es/Congresos/25/PDF/4-12.pdf>
6. Jaya Rawat, P.V.C.Rao, N.V.Choudary Effect of Ethanol-Gasoline Blends on Corrosion Rate in the Presence of Different Materials of Construction used for Transportation, Storage and Fuel Tanks [en línea] India. Corporate R & D Center, Bharat Petroleum Corporation , 2008 [consultado junio 2010]. Disponible

en:

http://www.saeindia.org/Control/download_file/12~22~2008~12~34~40~PM/129.pdf

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: julio de 2010]. Disponible en internet: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200905459/abstract>
8. SOUZA, PimentaGutemberg; GARCIA, Bernal Adriano Aparecido; NAGAYASSU, Vanessa Yumi; PANOSSIAN, Zehbour; Improvement of the nace test for determination of the corrosive properties of gasoline and distillate fuels; NACE International Publication. Paper No.09578. 2009.
9. Xiaoyuan L. Preet M. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol [en línea] Atlanta,USA, Georgia Institute of Technology, 2010 [consultado Julio 2010]. Disponible en: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4YT6D8Y-4&_user=10&_coverDate=07/31/2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=11e392bf85c134f478fc26218f365278&searchtype=a
10. Peña Andres J. Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas. [en línea] Barcelona, España, Universidad Politécnica de Cataluña, 2000 [consultado mayo 2010]. Disponible en: http://www.tesisexarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0721109-155101//TFJPA1de3.pdf

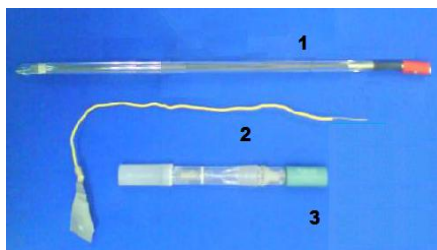
11. TÖDT, Fritz. Corrosión y Protección. Ed Águila S.A. Madrid, 1959, 1034p.
12. ASM Handbook, volumen 12 "CORROSION", 1952.
13. <http://www.alibio.com.ar/alibio/bioetanol.htm>
14. http://www.bioetanoldecana.org/es/download/resumo_executivo.pdf
15. Baena L., Calderón J.A., Gómez M. Prueba de evaluación basado en determinar los impactos de un combustible de gasolina del 20% de etanol en la mezcla de la flota de vehículos de pasajeros de Australia - 2000hrs pruebas de compatibilidad de los materiales bajo ambientes simulados. [en línea]. Orbital Engine Company, 2003 [consultado noviembre 2010]. Disponible en: <http://www.environment.gov.au/atmosphere/fuelquality/publications/2000hours-vehicle-fleet/pubs/2000-hours-vehicles.pdf>
16. Market Barriers to the Uptake of Biofuels Study
17. RETAMOSO, Clemente. Producción de alcohol carburante en Colombia. Bogotá, 1986.
18. [http://www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20\(Spanish\).pdf](http://www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20(Spanish).pdf)
19. ASTM G1-90(1999) e1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
20. http://www.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/12257293308944839432091/028887_0026.pdf

21. COTTIS R., Turgoose S.; Electrochemical Impedance and Noise, serie Corrosion Testing Made Easy; Syrett B.C editor; NACE International; USA; 1999.
22. Mendoza Flórez J. Duran Romero R. GenescáLloregasJ. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión [en línea]. México. Instituto Mexicano del petróleo-Facultad de Química UNAM. [consultado mayo de 2010]. Disponible en: <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
23. Rodríguez L. Genescá J. Uruchurt J. Salvador L. Corrosividad Atmosférica. Ed. Plaza y Valdés S.A. México D.F, 1999,
24. Melgarejo C. Muñoz L. Rey S. Vásquez C. Peña D. Estudio de la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un sistema salmuera-aceite refinado CO₂-H₂S por medio de un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) y un simulador de flujo [en línea]. Pereira, Colombia. Universidad Tecnología de Pereira, 2007 [consultado junio de 2010]. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/html/849/84903629/84903629.html>
25. Duque Jaramillo J. Llano Sánchez L. VillazónAmarís H. Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas, mecánicas y de procesamiento [en línea]. Colombia. Universidad Militar Nueva Granada, 2006. [consultado en octubre de 2010]. Disponible en: http://www.umng.edu.co/www/resources/16-2_9.pdf
26. Baez S. Trisancho J. Peña D. Vásquez C. Anaya H. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. [en línea]. Medellín- Colombia. Universidad Nacional de Colombia, 2004. [consultado en diciembre de 2010]. Disponible en: redalyc.uaemex.mx/pdf49614005.pdf
27. ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens

28. ASTM E112-96(reapproved 2004). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
29. ASTM G1-90 (1999) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
30. ASTM G3-89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing.
31. ASTM G5-94 (Reapproved 2004) Standard Reference Test Method for Making potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
32. ASTM G31-72 (Reapproved 1999) Standard Practice for Laboratory Immersion corrosion testing of Metals.
33. ASTM G59-97 - 2003 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
34. ASTM G102-89 (reapproved 1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
35. ASTM G106-89 (Reapproved 1999) Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
36. ASTM G4806-09 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel

9. ANEXOS

ANEXO A.MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS.

TIPO	USO
REACTIVOS	
Cloruro de Potasio (KCl)	Formación del puente salino
Solución Agar-Agar	Para la realización del Luggin
Acetona	Limpieza de probetas
Cloruro Férrico FeCl₃	Ataque químico de las probetas
Gasolina y etanol	Realización de mezclas de bioetanol a las diferentes concentraciones de estudio.
MATERIALES Y EQUIPOS	
<p>Electrodos utilizados</p> 	<ol style="list-style-type: none">1. Electrodo auxiliar punta de platino.2. Electrodo auxiliar lámina de platino.3. Electrodo de referencia Ag/AgCl

Mesa de desbaste



Utilizada para hacer el desbaste en la preparación metalográfica del cobre para posterior análisis de su microestructura.

Mesa de Paños



Preparación metalográfica del cobre para análisis microestructural.

Balanza analítica



Medición de pesos antes y después de pruebas gravimétricas.

Plancha de Calentamiento



Preparación del agar-agar, requerido en el montaje del Luggin

<p>Baño ultrasónico</p>  <p>ULTRASONIC LC 30 H</p>	<p>Limpieza ultrasónica con acetona de las muestras a ensayar</p>
<p>Estufa - horno</p> 	<p>Secado de las probetas después de hacer el baño ultrasónico</p>
<p>Celda Electrolítica</p> 	<p>Montaje para la realización de pruebas electroquímicas (Tafel-EIS).</p>
<p>Potenciostato - Galvanostato ACM GILL</p> 	<p>Medición electroquímica de corrosión</p>

Cabina extractora de gases



Capturar, contener y expulsar las emisiones generadas por el bioetanol.


Microscopio Electrónico



Ampliación de las imágenes, para hacer análisis de la microestructura del cobre a lo largo de la investigación.

Fuente: El autor

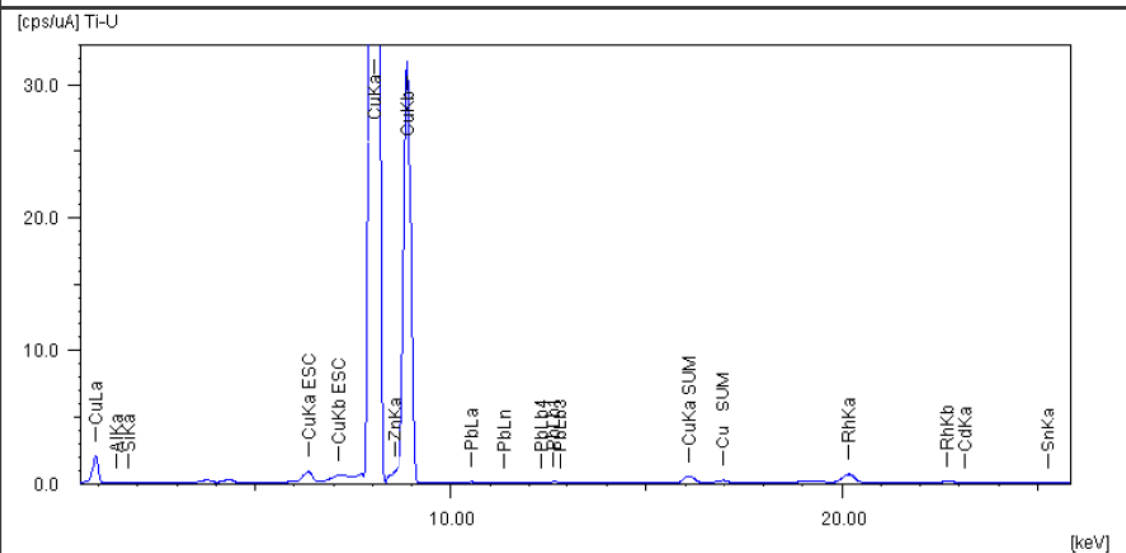
ANEXO B. CARACTERIZACIÓN DEL COBRE

 Corporación Centro De Desarrollo Productivo De Joyería – CDP de Joyería. Laboratorio De Fluorescencia De Rayos-X	INFORME DE RESULTADOS		Código: FR-CV-025
	Versión: 01	Página 2 de 3	

DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS

Nombre de la muestra	1Pilar
Código Interno	M-1117

Espectro de Fluorescencia de Rayos-X



Analito	Resultado	Des. Estándar
Cu (Cobre)	99.433 %	0.124
Zn (Zinc)	0.211 %	0.017
Pb (Plomo)	0.138 %	0.017
Si (Silicio)	0.086 %	0.012
Al (Aluminio)*	0.049 %	0.025
Sn (Estaño)*	0.045 %	0.012
Cd (Cadmio)*	0.038 %	0.010

*Nota: la concentración de los elementos Al, Sn y Cd, se encuentra cercana a los límites de determinación, por ello se observan las desviaciones estándar elevadas.

Fuente: Corporación Centro de Desarrollo Productivo de Joyería CDP.

ANEXO C. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA GASOLINA

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

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

ANEXO D. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DEL ETANOL



Manuelita S.A.
 NT 2013003241
 AREA LABORATORIO PAC

No. 65824

RESULTADO DE ANALISIS

PRODUCTO : ALCOHOL CARBURANTE
CLIENTE : TERPEL S.A.
LOTE No : 0110002711
No. DE DESPACHO : 92409119
PLACAS VEHICULO : TKH018 - REMOLQUE: R37142
FECHA DE PRODUCCION : Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE CERTIFICACIÓN : Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE DESPACHO : Febrero 16 DE 2.010
CANTIDAD : 11,209.292 GALONES A 60 °F

CARACTERISTICA	UNIDAD	RESULTADO DEL ANALISIS	ESPECIFICACION (RESOLUCION 1995 DEL 27 DIC/2004 S.I.C.)		METODO PRUEBA
			MINIMO	MAXIMO	
ETANOL ANHIDRO EN TANQUE DE ALMACENAMIENTO			TABLA 1A		
COLOR PARA EL ALCOHOL		INCOLORO	Incoloro	Incoloro	VF016
ASPECTO		NOTA 1	Nota 1	Nota 1	VF016
ACIDEZ TOTAL (ACIDO ACÉTICO)	mg/L	24.49		56	ASTM D155
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	µS/cm	78		500	ASTM D155
DENSIDAD A 20 °C	Kg/L	789.70		791.5	ASTM D155
% ALCOHÓLICO A 20 °C	%V/V	99.80	99.5		ASTM D155
% ALCOHÓLICO A 20 °C	%Masa	99.79	99.2		ASTM D155
ALCALINIDAD		NEGATIVA	Negativo	Negativo	ASTM D155
MATERIAL NO VOLÁTIL A 100°C	mg/L	0.20900		50	ASTM D155
ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE			TABLA 1B		
DENSIDAD A 20 °C (VEHICULO)	Kg/L	789.00		791.5	ASTM D155
% ETANOL (VEHICULO)	%V/V	97.87	96.5		
CONTENIDO DE AGUA	%V/V	0.0899		0.7	ASTM 1084.30
CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE	%V/V	2.04	2	3	ASTM 3
TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE	°F	76.9	Nota 2	Nota 2	
PH		8.09	6.5	8.0	ASTM D400
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH)	µS/cm	78			ASTM D155

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

NOTA 1: Líquido, claro, libre de impurezas y de sustancias en suspensión.

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

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

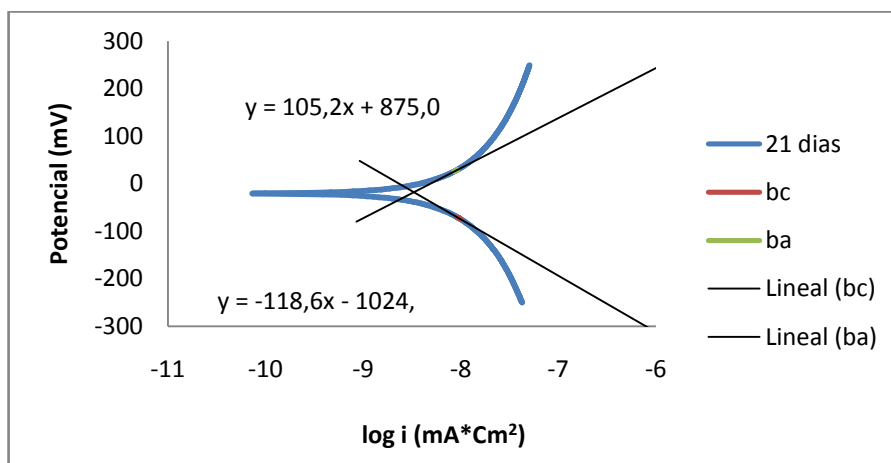
INDICE CASAS S

ANFI & ESCOBAR S

Fuente: Manuelita S.A

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

Para detallar el método por el cual se obtuvieron los valores expuestos en la tabla 3, se hace uso de la curva de Tafel para la mezcla E15 de 21 días.



Fuente: El autor

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 densidad de corriente, indica cuales son dichos potenciales.

Current (A/cm ²)	Potential (mV)
-2,42E-10	-21,8999
-7,35E-11	-20,9404
1,00E-10	-20,034
2,74E-10	-19,0879

$$E_{corr} (mV) = \frac{(-20,9404) + (-20,034)}{2} = -20,4872$$

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. En este caso, se tomaron los siguientes puntos:

Current (A/cm ²)	Potential (V)	Log i (mA/cm ²)	Potential (mV)
Catódicos			
-9,93E-09	-0,0744621	-8,00287584	-74,4621
-9,75E-09	-0,0735339	-8,01121816	-73,5339
-9,60E-09	-0,0726608	-8,01772877	-72,6608
-9,40E-09	-0,0715803	-8,02696456	-71,5803
-9,23E-09	-0,0706952	-8,03493948	-70,6952
Anódicos			
8,53E-09	0,0254922	-8,06889825	25,4922
8,71E-09	0,0263993	-8,06018134	26,3993
8,90E-09	0,0273752	-8,05085405	27,3752
9,09E-09	0,0283159	-8,0414839	28,3159
9,27E-09	0,0293075	-8,03292027	29,3075

- De la regresión lineal, se obtienen las ecuaciones mostradas en la grafica:
 - Ecuación anódica: $y = 105,29x + 875,04$
 - Ecuación catódica: $y = -118,67x - 1024,2$

Para conocer el valor del logaritmo de la densidad de corriente de corrosión, se toma una de las ecuaciones, en este caso la ecuación catódica, se iguala al valor del potencial de corrosión calculado anteriormente, y se despeja x.

$$-20,4872 = -118,67x - 10,24$$

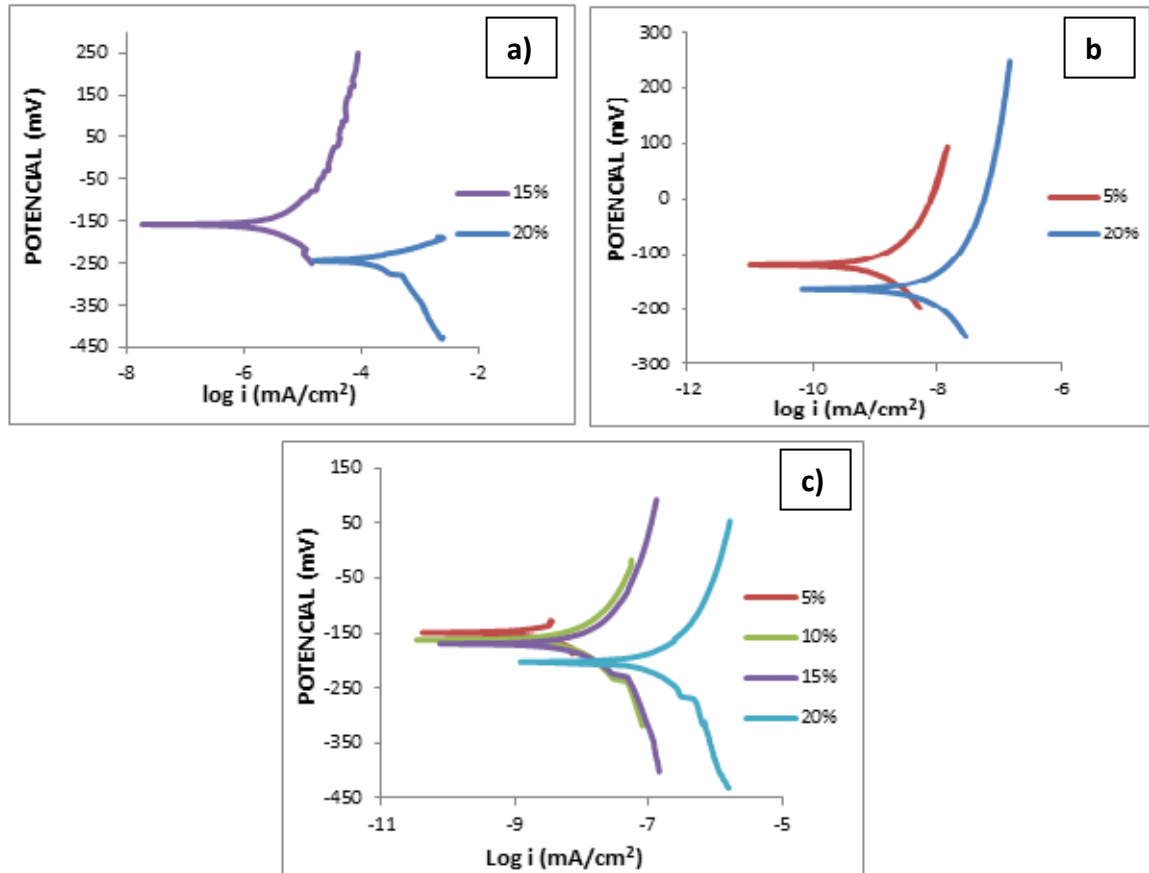
$$\text{Log } i_{\text{corr}} = -8,458$$

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.

$$i_{\text{corr}} = 3,48 \times 10^{-9} \text{ (mA} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

ANEXO F. CURVAS DE POLARIZACION TAFEL

Figura 16. Curvas Tafel a diferentes tiempos de inmersión. a) 14 días b) 21 días c) 28 días.

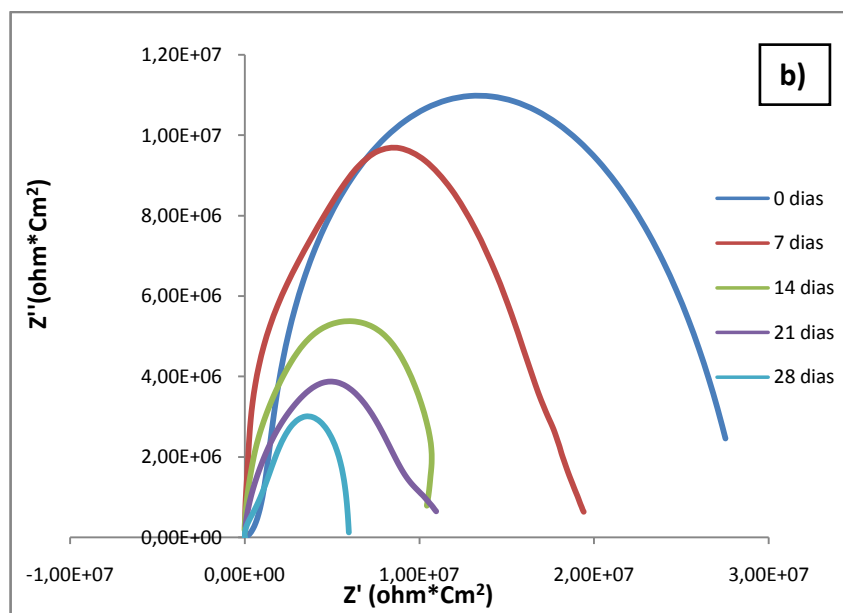
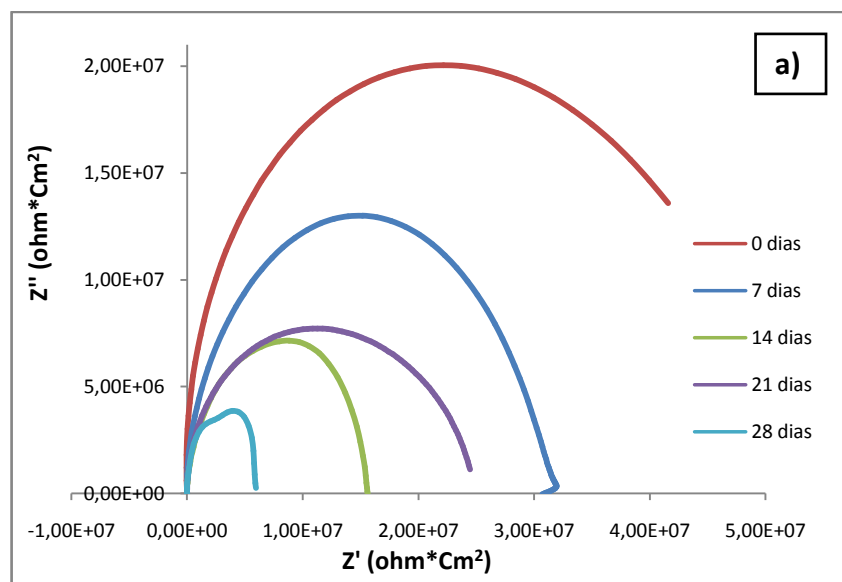


Fuente: El autor

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

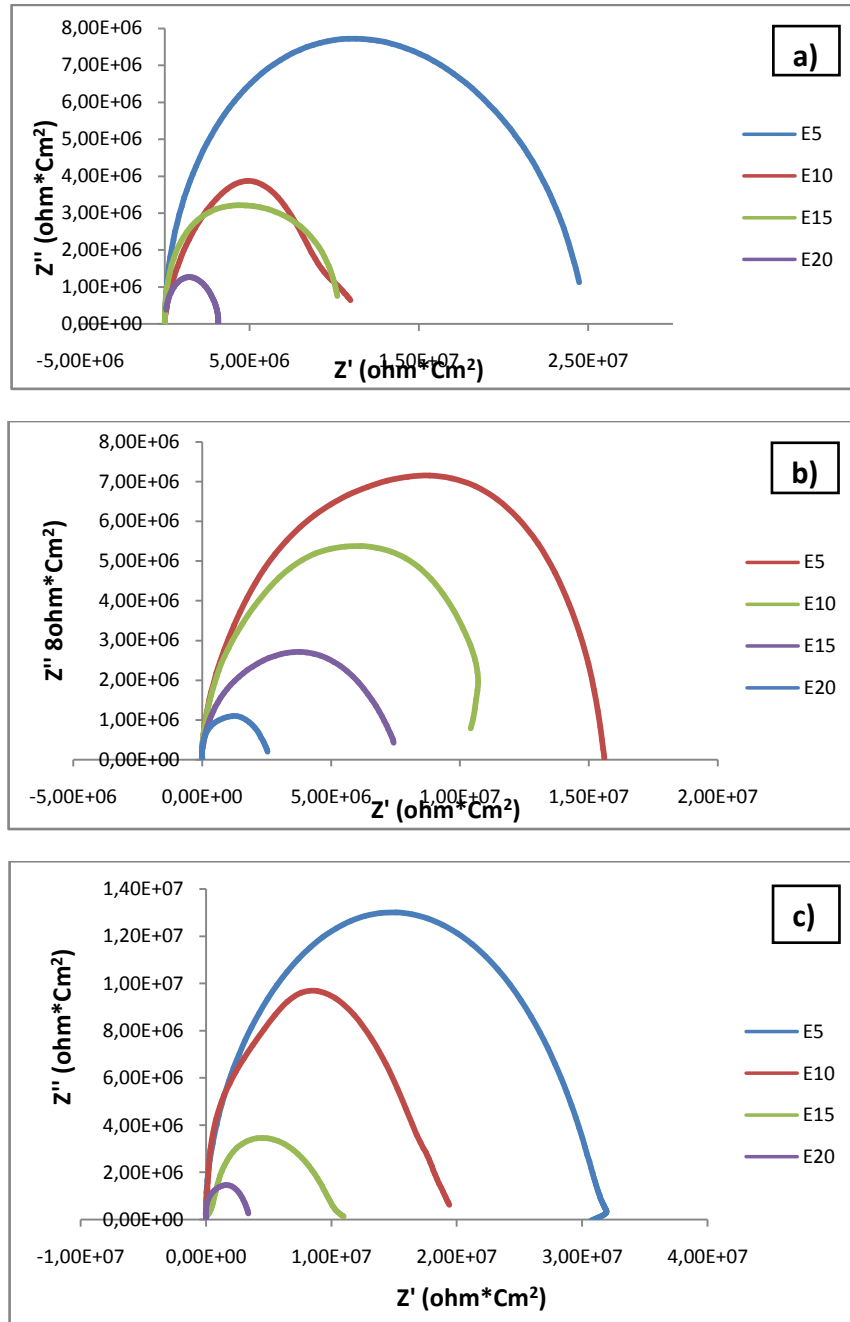
Figura 17. Diagrama de Nyquist en bioetanol a diferentes tiempos de exposición.

a) E5, b) E10



Fuente: El autor

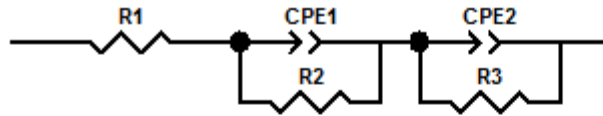
Figura 18. Diagrama de Nyquist para el cobre en mezclas de bioetanol. a) 7 días, b) 14 días c) 21 días.



Fuente: El autor

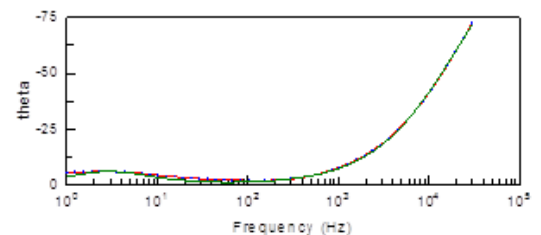
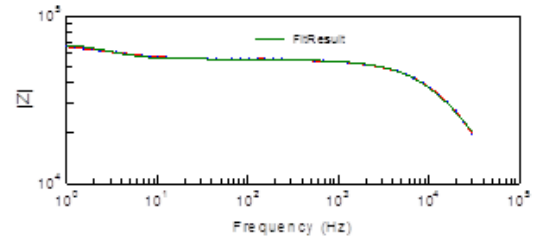
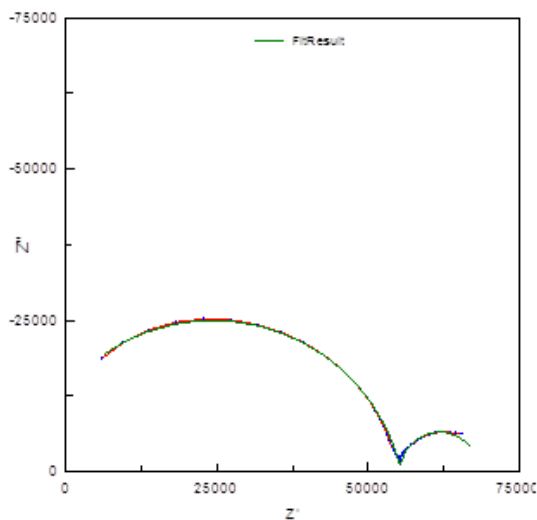
ANEXO H. VALORES OBTENIDOS MEDIANTE LA SIMULACIÓN DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES.

Figura 19. E100 a 0 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados



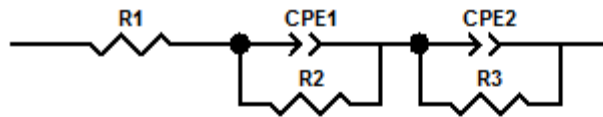
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	6804	434,09	6,3799
CPE1-T	Free(±)	1,0171E-09	5,8364E-11	5,7383
CPE1-P	Free(±)	0,86244	0,0061645	0,71477
R2	Free(±)	62258	490,72	0,7882
CPE2-T	Free(±)	4,5627E-06	2,0701E-07	4,537
CPE2-P	Fixed(X)	0,79682	1,3343E-11	1,3093
R3	Free(±)	12961	436,82	3,3703

Chi-Squared: 0,0015786
 Weighted Sum of Squares: 0,14838



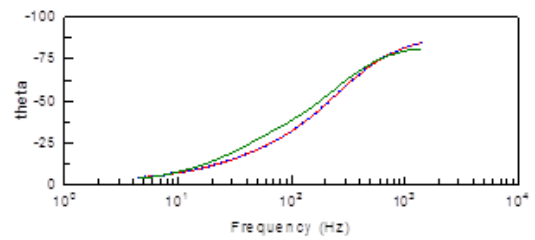
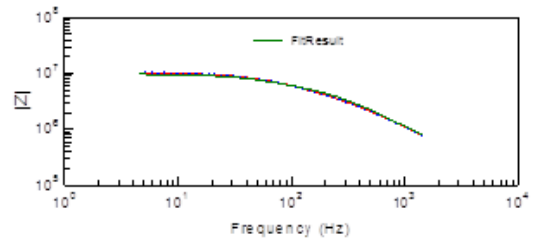
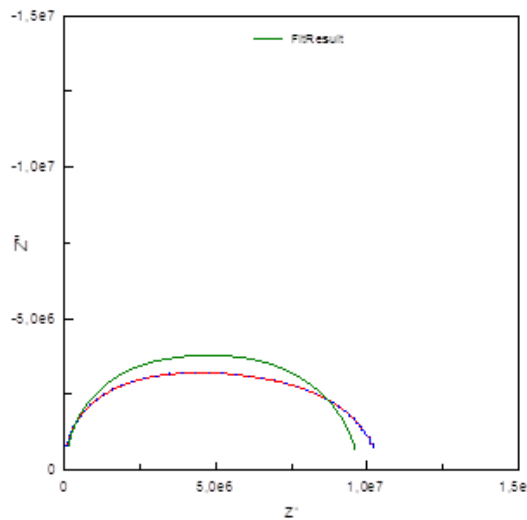
Fuente: El autor.

Figura 20. E15 a 21 días. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados b) Diagrama de Bode experimental y simulados.



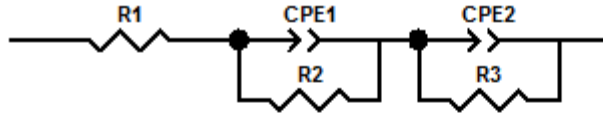
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	58652	21529	6,706
CPE1-T	Free(±)	1,2903E-10	4,1519E-11	2,178
CPE1-P	Free(±)	0,72253	0,11124	10,494
R2	Free(±)	6,1036E06	3,1125E06	7,295
CPE2-T	Free(±)	6,7287E-10	2,6549E-10	9,456
CPE2-P	Free(+)	0,94064	0,12396	3,178
R3	Free(±)	3,5655E06	3,3267E06	4,504

Chi-Squared: 0,001437
 Weighted Sum of Squares: 1,2215



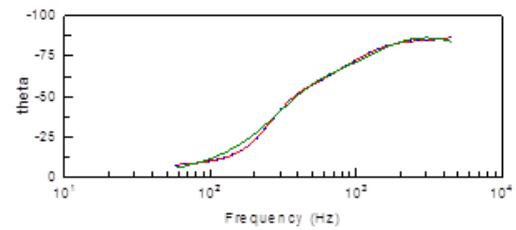
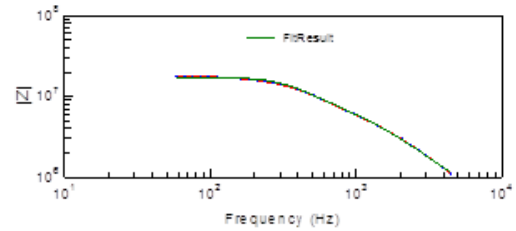
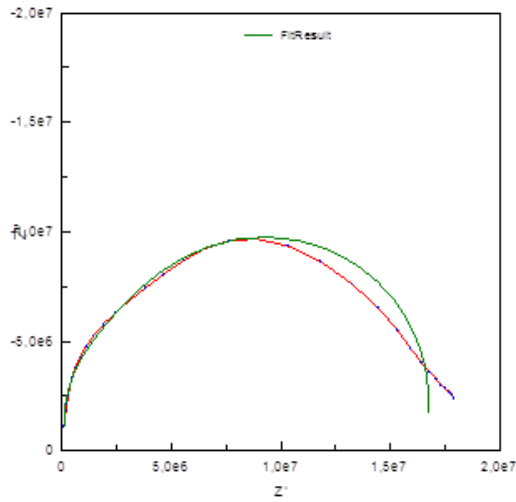
Fuente: El autor.

Figura 21. E10 a 7 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>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	2,9559E05	30983	10,482
CPE1-T	Free(±)	5,1779E-12	1,2881E-12	7,9513
CPE1-P	Free(±)	0,79138	0,018043	1,5855
R2	Free(±)	9,6022E06	9,3786E05	7,401
CPE2-T	Free(±)	1,0204E-11	6,201E-13	1,976
CPE2-P	Free(±)	0,68042	0,030461	2,3396
R3	Free(±)	5,3898E06	1,0212E06	10,635

Chi-Squared: 0,0025016
 Weighted Sum of Squares: 0,12758



Fuente: El autor.

