

**“EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 EN MEZCLAS
DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5, 10, 15, 20 Y 100% POR MEDIO DE
TÉCNICAS GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS”**

**DORA LUCIA PABÓN GUTIÉRREZ
HENRY ALAND RODRÍGUEZ POSADA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN
BUCARAMANGA**

2011

**“EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 EN MEZCLAS
DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5, 10, 15, 20 Y 100% POR MEDIO DE
TÉCNICAS GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS”**

DORA LUCIA PABÓN GUTIÉRREZ

HENRY ALAND RODRÍGUEZ POSADA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
ingeniero metalúrgico**

DIRECTOR:

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A Dios, por su infinita misericordia.

A mi papá, Edgar Elías y a mi hermano John por su compañía por ser las personas que siempre han estado a mi lado, la fuerza y el motor de mi vida los amo.

A mi mamá, a mis hermanos Omar, Elías y Karina por su afecto y compañía.

A mis tíos, tías, mi abuela y mi primo Edilson gracias por su apoyo.

A ti mi sobrina hermosa, gracias por iluminar mi vida te amo mi Danna preciosa y a ti mi hermoso negro los amo montones.

A mi apoyo y compañía incondicional, a la persona que todos los días me hace sonreír, a ti mi morocho precioso, Cesar Augusto gracias por tu amor, tu cariño, tu paciencia por hacerme ver todo de una manera distinta TQ AMO.

A mi amigo y compañero, gracias por tu sincera amistad y por estar siempre que te necesite, te quiero mucho Guaroooooooo.

A mis amigos, a esos que lo son sinceramente y de corazón, gracias por su paciencia y por su amistad.

DORA LUCÍA RABÓN GUTIERREZ.

DEDICATORIA

A Dios por su grandeza, quien me ha guiado en todo momento.

A mis amados padres Sabina Rosada y Henry Rodríguez, ellos con toda su alma y corazón han brindado amor, protección, ganas de seguir adelante y educación, la mejor fortuna que a un hijo se le puedan dar; a Rancho, Carito y mi Phin Phin, mis hermanos adorados, por su incondicional apoyo, fortaleza y compañía en todo momento; a mi gordo, mi chongololito y mi tocotoco, mis sobrinos del alma, por la felicidad y ternura que me inspiran.

A mis tíos Emy, Osca, Paste, Mene, Mayo, Mono, Hoyó y Oscarina (Q.E.P.D), los felicito por este gran ejemplo de familia unida que han construido y sé que lo seguirán haciendo para bien de todos.

A mi gran amiga y compañera de proyecto Dorita, a ti gracias, por brindarme tu amistad y compartir tantos momentos en esta lucha por ser profesionales.

A mis amigos de infancia y con quien compartí mi carrera profesional, en especial a Jorge, Jhon E, Pedro, Nelson, Margy, Maira, Rochy, Pilar, Zohn, Peña, Iván, Francy, Jennifer, Fermín, Fabiane, Diego W, Cesar, German, Geovanny, Reinaldo, J Tor, Evelid, Didi, Cami, Nata; porque han sido de gran compañía y refugio en momentos de alegría y tristeza.

A ustedes les aseguro que pueden seguir creyendo y contar conmigo. Los quiero mucho.

Henry A.. Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su iluminación por sus bendiciones por todos los favores recibidos, por su infinita misericordia.

Al grupo GIC, por su colaboración, por permitirnos realizar este proyecto, en especial al profesor Custodio Vásquez por su orientación y ayuda, al profesor Darío Peña por ser nuestro director de proyecto por su paciencia y dedicación, y en general a todos los miembros del grupo por la mutua colaboración.

A la escuela de ingeniería metalúrgica por acogernos y permitirnos hacer parte de esta familia metalúrgica, a los profesores por su enseñanza significativa y por su aprecio, especialmente al profesor Afranio Cardona, Arnaldo Alonso, Jaime Gonzales, Walter Pardave, Orlando José Gómez, muchas gracias por todo.

A los técnicos de la escuela por toda su colaboración, es especial a Ambrosio Carrillo y Mario Navarrete, se les quiere.

A los compañeros de carrera, a los amigos verdaderos, en especial a Pilar por su ayuda y compañía, por brindarnos su amistad a pesar de las diferencias, a ti amiguito querido Giovanni te queremos mucho has sido un gran apoyo, a Francita por hacernos reír tanto por ser nuestra compañera y mi amiga, al diablito por ser más que un amigo, a ti chiquita, cayita, a las Adrianas, a ustedes nuestros compañeros de UNO, los extrañaremos, gracias por compartir esas tardes de despacho se le aprecia y se les quiere, Rey, Manuel, Layla, a Ronald, Fermín, Edison, Jaime, Maye.

Al cachetón William, por permitirnos conocerlo en especial por su amistad, a Chehin por hacernos reír y a Jhon Torres te cumplimos estas en nuestros agradecimientos, los queremos.

Al pollito, a Eda y a fabito por esa amistad tan bonita e incondicional por demostrarnos que el tiempo hace que conozcamos mejor a las personas.

Gracias a todos por su amistad, su respeto y cariño, esperamos siempre haber correspondido a su amistad y cariño.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. OBJETIVOS.....	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2. ESTADO DEL ARTE.....	23
3. MARCO TEÓRICO	27
3.1 ACERO AISI 1020.....	27
3.2 PIEZAS FABRICADAS DE ACERO AL CARBONO AISI 1020	28
3.2.1 Bomba eléctrica de gasolina	28
3.2.2 Sistemas de escape de gases del motor	28
3.3 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO.....	29
3.3.1 Corrosión en aceros	29
3.3.2 Efecto del oxígeno.....	30
3.3.3 Productos de corrosión.....	31
3.3.4 Tipos de corrosión	32
3.4 BIOETANOL (CH ₃ CH ₂ OH).....	33
3.4.1 Bioetanol como combustible	34
3.4.2 Corrosión de materiales en contacto con mezclas de gasolina-bioetanol	36
3.5 TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN	37
3.5.1 Método gravimétrico	37
3.5.2 Métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión..	39
3.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	40
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41

4.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA	42
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES.....	42
4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYO DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICOS	44
4.3.1 Preparación de los cupones (electrodo de trabajo).....	44
4.3.2 Electroodos utilizados.....	47
4.3.3 Preparación del electrolito	47
4.3.4 Equipos, materiales y reactivos utilizados	48
4.4. DESCRIPCIÓN DE LOS MONTAJES PARA LAS TÉCNICAS REALIZADAS.....	50
4.4.1 Montaje de ensayo gravimétrico	50
4.4.2 Montaje de los ensayos electroquímicos	51
4.5 TÉCNICAS REALIZADAS.....	51
4.5.1 Ensayo gravimétrico	51
4.5.2 Análisis de imágenes.....	52
4.5.3 Ensayos electroquímicos	52
4.5.4 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica	52
4.5.5 Extrapolación de Tafel.....	52
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	53
5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO	53
5.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	56
5.3 TOPOGRAFIA SUPERFICIAL.....	59
5.4 CURVA POTENCIODINÁMICA	60
5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	61
5.6 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	64
5.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	68
5.8 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	72

6. CONCLUSIONES	76
7. RECOMENDACIONES.....	77
8. BIBLIOGRAFÍA.....	78
ANEXOS	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de Equilibrio Fe-Fe ₃ C.....	27
Figura 2. Bomba eléctrica de gasolina	28
Figura 3. Sistema de escape de gases	29
Figura 4. Proceso de obtención del bioetanol	34
Figura 5. Solubilidad del agua en mezclas de gasolina-bioetanol	37
Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.....	41
Figura 7. Velocidad de corrosión (MPY) mediante el ensayo gravimétrico.	
Figura 8. Curva potenciodinámica para el acero expuesto a bioetanol (E100) en un tiempo de inmersión de 28 días.	61
Figura 9. Curvas Tafel mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.	66
Figura 10. Curvas Tafel mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.	67
Figura 11. Curvas Tafel expuestas a bioetanol puro (E100) a diferentes tiempos de inmersión.	67
Figura 12. Diagrama Nyquist en una mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.	68
Figura 13. Diagrama Nyquist mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.	70
Figura 14. Diagrama Nyquist expuesto a bioetanol puro (E100) a diferentes tiempos de inmersión.....	71
Figura 15. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) expuesto a bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.	72
Figura 16. Diagramas de Bode simulados y experimentales en bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.....	73

LISTA DE FOTOGRAFIAS

	Pág.
Fotografía 1. Cupón Acero AISI 1020	44
Fotografía 2. Microestructura acero AISI 1020.....	46
Fotografía 3. Electroodos utilizados	47
Fotografía 4. Montaje gravimétrico	50
Fotografía 5. Montaje de la celda electroquímica.....	51
Fotografía 6. Metalografía del acero a diferentes tiempos de inmersión en una mezcla de E20, observadas en el microscopio a 20X.	57
Fotografía 7. Metalografía del acero a diferentes tiempos de inmersión en bioetanol puro E100, observadas en el microscopio a 20X.....	58
Fotografía 8. Superficie del acero inmerso en mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.	59
Fotografía 9. Topografía superficial del acero expuesto a mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.....	60
Fotografía 10. Morfología obtenida por MEB de la superficie del acero AISI 1020, inmerso en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.	62
Fotografía 11. Análisis EDX del acero en bioetanol puro (E100), en 28 días de inmersión.	63

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables utilizadas	42
Tabla 2. Tiempo de inmersión de las probetas	43
Tabla 3. Variación de las concentraciones de bioetanol en el electrolito.....	43
Tabla 4. Equipos, materiales y reactivos utilizados.....	48
Tabla 5. Datos obtenidos de gravimetría	53
Tabla 6. Datos obtenidos de la técnica extrapolación de Tafel	65
Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia mezcla gasolina-bioetanol y E10074	

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Caracterización del acero AISI 1020	82
ANEXO B Caracterización de la gasolina	83
ANEXO C Caracterización del bioetanol	84
ANEXO D. Hoja de datos seguridad del alcohol etílico	85
ANEXO E. Manejo del reactivo inflamable	86
ANEXO F. Metalografía del acero a diferentes tiempos en mezclas E5, E10 y E15	89
ANEXO G. Curva potenciodinámica del acero en mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.	92
ANEXO H. Curvas Tafel mezcla E5 y E10 a diferentes tiempos de inmersión.	93
ANEXO I. Cálculo de las pendientes anódicas y catódicas mediante extrapolación de Tafel.	94
ANEXO J. Diagramas Nyquist mezcla E5 y E10 a diferentes tiempos de inmersión.	96
ANEXO K. Modelo del circuito equivalente simulando el comportamiento del acero AISI 1020 en mezcla E5, E10, E15 y E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.	97
ANEXO L. Diagramas de Bode simulados y experimentales en mezclas E5, E10, E15, E20 y E100 en un tiempo de inmersión de 28 días.	102

RESUMEN

Título : EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 EN MEZCLAS DE GASOLINA-BIOETANOL DEL 5, 10, 15, 20 Y 100% POR MEDIO DE TÉCNICAS GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS*

Autores: PABÓN GUTIÉRREZ Dora Lucía y RODRIGUEZ POSADA Henry Aland.**

Palabras Clave: Bioetanol-Gasolina, Acero al carbono AISI 1020, EIS, Velocidad de corrosión.

Con la búsqueda de combustibles de fuente renovable surgió el bioetanol como la mejor alternativa al problema, ya que este es más económico, renovable, y aparte de esto, contribuye en gran manera con la disminución de los gases que ocasionan el efecto invernadero. Este estudio tuvo como objetivo caracterizar el comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en contacto con mezclas bioetanol-gasolina, tomando como base para las pruebas estáticas diferentes concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100) y tiempos (0, 7, 14, 21 y 28 días), y una temperatura de 24°C aproximadamente. Las pruebas que se realizaron fueron: pérdida de peso mediante el ensayo de gravimetría y pruebas electroquímicas (Tafel y EIS), mediante las cuales se pudo determinar la velocidad de corrosión del acero en exposición a las diferentes mezclas, adicionalmente se realizó una prueba SEM para caracterizar los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero.

Se observó que la velocidad de corrosión se encuentra influenciada por la capa porosa e inestable que se formó como producto de la corrosión presente en el acero; el comportamiento analizado de las pruebas de gravimetría coincidió con los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas.

* Proyecto de grado

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

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION OF AISI 1020 STEEL IN GASOLINE-BIOETHANOL MIXTURES OF 5, 10, 15, 20 and 100% BY GRAVIMETRICAL AND ELECTROCHEMICALS TECHNIQUES*

Authors: PABÓN GUTIÉRREZ Dora Lucía y RODRÍGUEZ POSADA Henry Aland**

Keywords: Bioethanol-Gasoline, Carbon Steel AISI 1020, EIS, corrosion rate.

With the search for renewable source fuels, bioethanol emerged as the best alternative to the problem, due to be the most economical, renewable, and besides, it greatly contributes to the reduction of gases that cause the greenhouse effect. The objective of this study is to characterize the electrochemical behavior of AISI 1020 steel in contact with bioethanol-gasoline mixtures, based on static tests for different concentrations (E5, E10, E15, E20 and E100) and times (0, 7, 14, 21 and 28 days), and a temperature of approximately 24 ° C. The tests performed were weight loss by gravimetry and electrochemical tests (Tafel and EIS), with which the corrosion rate of steel in exposure to different mixtures was determined, moreover the SEM tests was carried out to characterize the corrosion products formed on the steel surface.

It was observed that the corrosion rate is influenced by the porous and unstable layer formed as a result of present corrosion on the steel. The analyzed behavior of gravimetry tests coincided with the obtained results from electrochemical tests.

*Graduation Project

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

INTRODUCCIÓN

Dado el gran uso que tienen los hidrocarburos en la industria automotriz y debido a que estos son recursos no renovables y de gran impacto ambiental, a nivel mundial se está implementando el uso del bioetanol como combustible o como aditivo para la gasolina, en Colombia según el decreto 2629 del plan de desarrollo 2007-2010, a partir del año 2012 los motores de vehículos nuevos deben ser de tecnología de combustible flexible, una tecnología Flex Fuel, donde el motor puede utilizar un 100% de gasolina, bioetanol o biocombustible [1], todo esto conlleva a estudiar las propiedades del bioetanol, analizar sus características y evaluar su comportamiento cuando se encuentra mezclado con gasolina y entra en contacto con la parte automotriz del vehículo.

El bioetanol posee características que lo hacen ideal para reemplazar la gasolina debido a que proviene de una fuente renovable y por tanto mejora la seguridad energética de algunos países no productores de hidrocarburos. Este aumenta el octanaje del motor de manera considerable ya que se quema mejor a altas compresiones que la gasolina, lo que ayuda a descontaminar nuestras ciudades y a reducir los gases causantes del efecto invernadero. Actúa como un anticongelante en los motores, mejorando el arranque del motor en frío y previniendo su congelamiento [2].

Por esto es de gran importancia analizar el efecto del bioetanol sobre el sistema de combustión del vehículo, estos problemas se relacionan con el contenido alcohólico y la presencia de agua lo que ocasionan un aumento en la velocidad de corrosión de los materiales que estén en contacto con el bioetanol (como también se denomina la mezcla gasolina-bioetanol). Otro inconveniente relacionado con la implementación del bioetanol como aditivo de la gasolina es que puede presentarse una separación de fases de la mezcla donde se presentaría una fase acuosa con algún contenido alcohólico que sería más corrosiva con los

componentes del vehículo y que se aumentaría con el incremento del contenido de bioetanol en la mezcla lo que ocasiona que la mezcla sea aún más corrosiva [3].

Al evaluar el comportamiento de los diversos materiales expuestos a la mezcla se busca disminuir el impacto que se genera sobre los materiales en contacto con el bioetanol, es por esto que se genera el presente trabajo de investigación enfocado en el estudio del Acero AISI 1020 al ser expuesto en mezclas de gasolina-bioetanol del 5, 10, 15, 20 y 100% y de esta manera aumentar la vida útil de este acero, que es material base de diversas piezas que forman parte del motor del vehículo.

Esta investigación hace parte de un proyecto interno de la Vicerrectoría de investigación y extensión (VIE-UIS), denominado “**Evaluación de la velocidad de corrosión de materiales para la fabricación para partes de vehículos en contacto con mezclas de gasolina y bioetanol (5% al 20%)**”, código interno 5436.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento a la corrosión del Acero AISI 1020 en mezclas de gasolina-bioetanol del 5, 10, 15, 20 y 100% por medio de técnicas de gravimetría y electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular la velocidad de corrosión del Acero AISI 1020 expuesto a un medio de gasolina-bioetanol en concentraciones del 5, 10, 15, 20 y 100% por medio de técnicas electroquímicas (EIS, Tafel) y por el método de Pérdida de masa.
- Identificar la morfología de la corrosión que presenta el Acero AISI 1020 al estar expuesto a la mezcla gasolina y bioetanol.
- Determinar un modelo de corrosión del sistema metal-mezcla gasolina-bioetanol, por medio de circuitos equivalentes de EIS

2. ESTADO DEL ARTE

La utilización de los biocombustibles líquidos es tan antigua como la de los mismos combustibles de origen fósil y los motores de combustión interna. En el transcurso de la historia, los biocarburantes siempre han tenido en la crisis de los recursos petrolíferos, su principal referente y el núcleo dinámico de su desarrollo. Las crisis energéticas que sacudieron el siglo XX, y la preocupación mundial por la conservación del medio ambiente, fueron el motor para incentivar la búsqueda de nuevas fuentes energéticas como el etanol [4].

La historia del uso del alcohol como combustible (Bioetanol) para motores se remonta al siglo XIX y su línea cronológica desde entonces hasta la actualidad, describe y se vincula con una serie de acontecimientos importantes en el campo de la ingeniería automotriz, la agroindustria, la ecología y la industria energética[4].

Diversos autores han tenido la necesidad de realizar estudios con el fin de determinar los posibles tipos de corrosión presentes y el deterioro de los materiales ocasionados por el uso de biocombustibles.

En 2003, J.P.Souza, O.R.Mattos, L.Sathler y H.Takenouti, realizaron estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre un acero al carbono en bioetanol como combustible en un automóvil con y sin inhibidor utilizando una celda de dos y tres electrodos, los resultados indicaron que se obtenían mejores diagramas de impedancia con la celda de tres electrodos, para disminuir la caída óhmica producto de un medio electrolítico de alta resistencia como es el etanol. [5]

En 2008, A. AlbísturGoñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla, realizaron un estudio sobre la corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de bioetanol y gasolina utilizando la técnica de velocidad de deformación lenta. Asimismo se realizó un análisis fractográfico de las muestras expuestas a ensayos para comprobar los micromecanismos de fractura, por otro lado, se utilizaron técnicas electroquímicas de corriente continua (curvas de polarización

potenciodinámicas cíclicas) no solo para analizar el comportamiento corrosivo del bioetanol y sus mezclas con gasolina, sino también para comprobar qué componentes del bioetanol son los más significativos en relación con los efectos negativos sobre las propiedades del acero. Se observó en general, disminución del alargamiento y del tiempo hasta 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 [6].

En 2008, L. Díaz-Ballote, J.F. López-Sansores, L. Maldonado-López, L.F. Garfias-Mesias evaluaron el comportamiento a la corrosión del aluminio expuesto al biodiesel con diferentes niveles de contaminantes e impurezas, y su comportamiento a la corrosión se evaluó mediante técnicas electroquímicas convencionales, donde el comportamiento de la corrosión del aluminio en el biodiesel contaminado con álcalis es similar al comportamiento de la corrosión del aluminio en soluciones acuosas y se demostró que la corrosión del aluminio se puede utilizar como una indicación cuantitativa de la pureza del biodiesel [7].

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

sistema de suministro de combustible es una necesidad en caso de utilizar el etanol como aditivo para el combustible en un próximo futuro [8].

En 2009, Petra Spitzer, Paola Fisicaro, SteffenSeitz, Rachel Champion, realizaron una visión general sobre los aspectos fundamentales para la medición de pH en las mezclas de bioetanol. Se discutió si la conductividad electrolítica del bioetanol podría ser una medida confiable de la corrosión que causa contaminación iónica en biocombustibles [9].

En 2009, Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh, determinaron el papel del agua, ácido acético y cloruro en el comportamiento a la corrosión y las picaduras de acero al carbono en bioetanol combustible, realizaron medición electroquímica en soluciones de baja conductividad en etanol, los resultados demostraron que el porcentaje de agua presente en la mezcla bioetanol influye fuertemente en la estabilidad de la película superficial y la electroquímica de la interfaz de los materiales en contacto con la mezcla. El aumento de la concentración de agua induce picaduras y pérdida de metal, cloruros disueltos y mayor acidez promueven la apertura de fosas y el crecimiento, condiciones alcalinas inhibe tanto la corrosión localizada como uniforme [10].

En 2010, P. Gil, J. Fernández, M.M. Neves and L. Reis, realizaron la adecuación de juntas corkrubber en mezclas de gasolina-bioetanol, donde varias muestras se sumergieron en las diferentes mezclas de gasolina con bioetanol para determinar los cambios de dureza, volumen, grosor y peso. Los resultados de estas pruebas difieren entre los materiales, pero todos ellos mostraron una mejor tolerancia al daño a las mezclas con porcentajes de bajo y medio bioetanol en comparación con la gasolina o mezclas con porcentajes más altos de bioetanol [11].

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

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

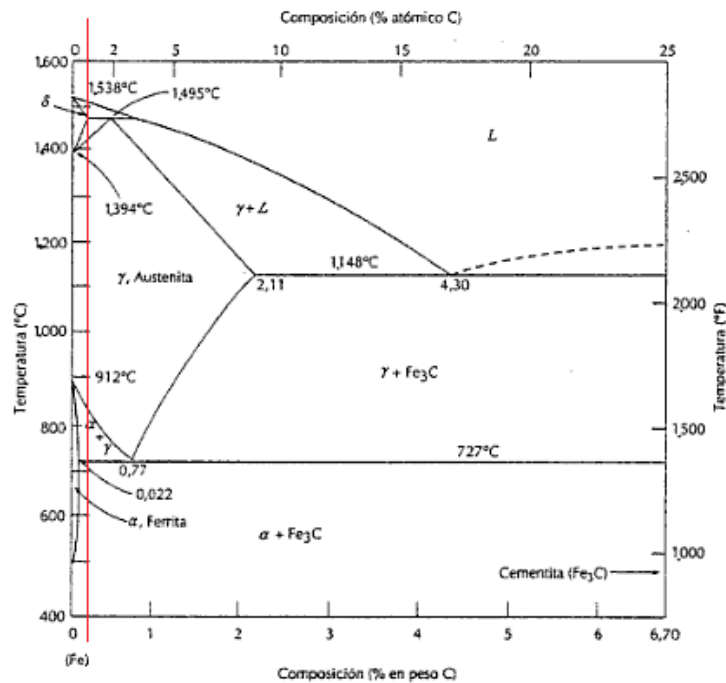
3. MARCO TEÓRICO

3.1 ACERO AISI 1020

El acero AISI 1020, según la designación de la norma AISI-SAE puede variar su composición entre 0,18 y 0,23% de carbono, el acero que se utilizó para la realización de este proyecto cumple con el requerimiento anteriormente mencionado, como lo indica la caracterización del acero (ver Anexo A).

Este acero se ubica en el diagrama de fase de la aleación Fe-C de acuerdo a su porcentaje de carbono mediante la línea roja como se muestra en la figura 1, de esta manera el acero AISI 1020 queda clasificado como un acero hipoeutectoide, por tanto se espera en los análisis metalográficos encontrar una estructura matriz ferrítica y con un bajo contenido de perlita.

Figura 1. Diagrama de Equilibrio Fe-Fe₃C.



Fuente: J.M. Manero Planella.

3.2 PIEZAS FABRICADAS DE ACERO AL CARBONO AISI 1020

3.2.1 Bomba eléctrica de gasolina

Figura 2. Bomba eléctrica de gasolina



Fuente: automotriz.net

Con la aparición de los sistemas de inyección electrónicos en la década de los ochenta, nacen las bombas eléctricas de gasolina (figura 2), algunas instaladas en el exterior del tanque y otras (actualmente la mayoría) sumergidas en el tanque de gasolina. La principal función de la bomba de gasolina es permitir el flujo adecuado del combustible hacia los inyectores, y de esta manera evitar el recalentamiento en los componentes y por tanto el deterioro de estos elementos.

Independientemente de la calidad, la vida útil de una bomba de gasolina puede ser afectada por el uso de gasolina contaminada con partículas extrañas, óxido o por el uso indebido de alcohol, en este caso por el uso de la mezcla bioetanol-gasolina, lo que ocasionaría un mal funcionamiento de la bomba [12].

3.2.2 Sistemas de escape de gases del motor

El sistema de escape de gases (figura 3), es una tubería fabricada con el fin de alejar los gases de combustión del motor para que este funcione de una manera más eficiente, permiten aprovechar más potencia del motor y obtener mejor rendimiento se instala a la salida de las cámaras y conduce los gases hacia el exterior en un lugar alejado del cuerpo del motor, habitualmente una salida en la

parte posterior del auto. Parte de la cabeza de los cilindros y cuenta con entradas para que pase el aire que sale de estas cámaras de combustión [13].

Figura 3. Sistema de escape de gases



Fuente: usuarios.multimania.es

El acero AISI 1020 es uno de los materiales más usados normalmente en los sistemas de escape estándar y en sistemas de desempeño de baja calidad por sus características de soldabilidad y punto de fusión, el uso de estos aceros causa el crecimiento acelerado de las cadenas de talleres de silenciadores, debido a los periodos de cambios tan cortos de los sistemas de escape fabricados con este material [14].

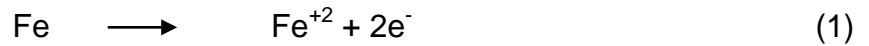
3.3 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO

3.3.1 Corrosión en aceros

El acero es susceptible a presentar corrosión generalizada y corrosión por picado, el tipo de ataque que se ocasione se encuentra relacionado a dos factores muy importantes como los son la composición de la película superficial y a su vez del medio al que se encuentre expuesto (electrolito).

Cuando un acero AISI 1020 se encuentra expuesto a un medio acuoso se pueden presentar las siguientes reacciones electroquímicas relacionadas a la corrosión de dicho acero:

Reacción anódica o de oxidación:



Las reacciones catódicas presentes pueden ser:

- Reacción de reducción del hidrógeno:



- Reducción del oxígeno en medio ácido:



- Reducción del oxígeno en medio básico:



Con un exceso grande de oxígeno se pasa a un producto de corrosión con hierro trivalente, mientras que cuando escasea el oxígeno la oxidación da lugar a productos de corrosión con mezcla de hierro divalente y trivalente del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La velocidad de corrosión es proporcional a la cantidad de oxígeno disuelto y cuando éste se gasta llega a anularse.

3.3.2 Efecto del oxígeno

La aireación diferencial de las soluciones en contacto con la superficie del hierro limita el ataque a regiones localizadas y causa la formación de pilas de aireación que originan las picaduras. Estas pilas locales son siempre posibles y efectivas cuando el hierro está en contacto con soluciones aireadas y se pueden producir diferencias de concentración de oxígeno en la inmediación de la superficie.

La superficie en contacto con la solución de menor contenido de oxígeno funciona como ánodo y esto ocasiona un desgaste relativamente más intenso; esto ocurre

en hendiduras o grietas o en el interior de la base de la gota, con lo que se amplían las grietas o se producen picaduras. Las superficies con menores concentraciones locales de oxígeno funcionan como cátodo y se mantienen protegidas; esto ocurre con los bordes de las grietas, bordes de las gotas o regiones en que se depositan productos de corrosión o los cuerpos extraños.

La burbuja de aire origina una diferencia de potencial debido a la abundancia de oxígeno con relación al que se encuentra presente en el líquido y el resultado es la corrosión de la superficie a la que se adhiere la burbuja. Después de gastarse el oxígeno de la burbuja y extenderse los productos de corrosión, se ocasiona una picadura cubierta por una zona de óxidos que en su fondo y núcleo tiene el hidrato magnético del Fe_3O_4 y en la superficie una cascara roja de $\text{FeO}(\text{OH})$.

3.3.3 Productos de corrosión

El producto primario de corrosión, el hidróxido ferroso, sólo puede existir en ausencia de aire y con el libre acceso de éste pasa a hidróxido férrico rojo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o bien $\text{FeO}(\text{OH})$, el cual puede existir en dos modificaciones, una α y otra γ . La oxidación rápida da lugar a la forma α , mientras que la lenta, y una también abundancia menor de oxígeno, conduce a la γ a través de la formación intermedia de ferritos coloreados de verde oscuro hasta negro [15]. El óxido producto de la corrosión puede presentar contenidos variables de agua; los contenidos de agua superiores están flojamente ligados y pueden separarse con facilidad, mientras que el agua combinada se pierde difícilmente.

La forma α es cristalográficamente idéntica al mineral goethita y la γ , que es fuertemente ferromagnética, es idéntica a la lepidocrocita. El compuesto negro de tipo ferrito de hierro corresponde a la magnetita hidratada $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El óxido corriente contiene fracciones de ambas formas. Que se envejece con el tiempo haciéndose más denso y oscuro y pierde al secarse una parte de su agua, transformándose en Fe_2O_3 .

La magnetita tiene una red de espinela, cubica centrada en las caras, con 24 átomos de hierro (16 trivalentes y 8 divalentes) y 32 átomos de oxígeno por célula de unidad [16]. El Fe_2O_3 y tiene prácticamente la misma estructura, con 32 átomos de oxígeno y 21,3 de hierro (trivalente), por lo que presenta más lugares desocupados que la magnetita.

El óxido oscuro que se forma cuando el suministro de oxígeno es insuficiente contiene ferritos de hierro de composición variable (coloración verde) y perdiendo agua se transforma en magnetita negra que a su vez formada es estable.

3.3.4 Tipos de corrosión

La presentación de los distintos tipos de ataque, como el ataque general o localizado, está determinada en gran manera además del contenido de oxígeno, por el valor de pH. La corrosión local y peligrosa del hierro se presenta justamente en la región de las soluciones neutras o débilmente alcalinas.

El ataque localizado con formación de picaduras se produce preferentemente bajo zonas de formación de óxidos y cuerpos extraños o en las proximidades de la línea de agua, bajo burbujas de aire y gotas, como consecuencia de la aireación diferencial, aunque puede haber todavía otras causas. La formación de picaduras se limita siempre a algunos puntos de la superficie cuando se forma una capa protectora insuficiente, porosa o se deteriora. Se produce además en los medios corrosivos en los que hay que contar con un inicio de pasivación o con la anulación parcial de un estado pasivo ya existente. La picadura comienza con un derrumbamiento local de la capa pasiva en soluciones con un potencial redox más bajo que el justamente necesario para mantener la pasividad.

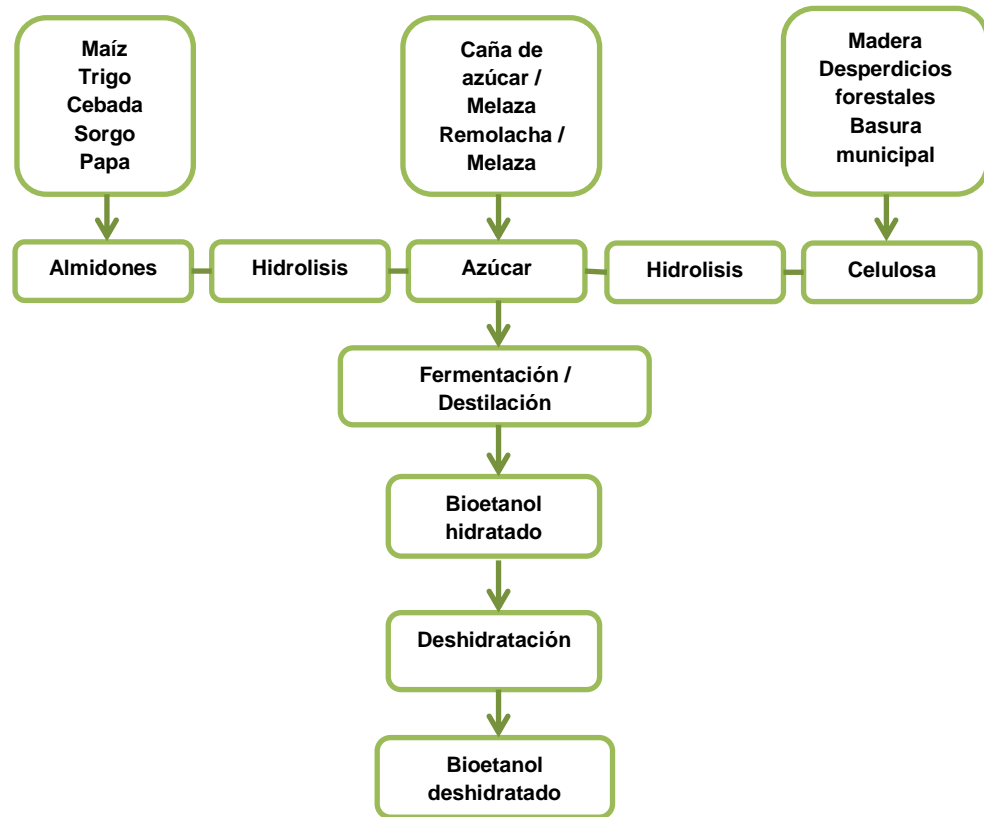
3.4 BIOETANOL (CH₃CH₂OH)

El producto de la fermentación de los azúcares de vegetales como cereales, caña de azúcar, remolacha o biomasa, combinados en forma de almidón, hemicelulosa, celulosa y sacarosa, es conocido como bioetanol o alcohol etílico. Este es un líquido incoloro, inflamable con punto de ebullición de 78°C, volátil y de olor agradable característico. Dependiendo de su fuente de obtención, su producción implica fundamentalmente el proceso de separación de las azúcares, la fermentación y destilación de las mismas.

En la figura 4, se nota la cadena productiva del bioetanol carburante, la cual nos indica que existe una gran variedad de materias primas cuyo procesamiento conduce al bioetanol. En este se han dividido en tres grandes grupos, según el proceso que conlleva a la obtención de los azúcares.

La tendencia de producción a nivel mundial describe un comportamiento ascendente, lo cual supone una demanda de mercado igualmente positiva. Cabe pensar que dicho comportamiento podría atribuirse a la necesidad internacional de sustituir los combustibles tradicionales debido a las sucesivas crisis que se experimentan en este campo. Todo parece indicar que la demanda de etanol en el mercado mundial tenderá a acrecentarse en los próximos años [20].

Figura 4. Proceso de obtención del bioetanol



Fuente: Cadena Agroindustrial – Bioetanol.

3.4.1 Bioetanol como combustible

El bioetanol es un excelente combustible automotriz, presenta un índice de octanaje superior al de la gasolina y tiene una presión de vapor inferior, resultando en menores emisiones de gases. La combustión en el aire es inferior a la de la gasolina, lo que reduce el número y la importancia de los incendios en los vehículos. El bioetanol anhidro tiene un poder calorífico inferior y superior de 21.1 y 23.4 MJ/Litro, respectivamente, contra 30.1 y 34.9 MJ/Litro de gasolina.

El concepto de gasohol ha sido ampliamente aceptado en Estados Unidos para identificar la mezcla de gasolina-bioetanol que se utiliza como combustible automotriz. Las proporciones de estos productos pueden variar entre el 10% y el 85% de bioetanol. Los países de mayor potencia que están en el manejo de estas

mezclas son Estados Unidos, Brasil y Suecia, los cuales poseen vehículos con adaptación necesaria para la utilización de dichas mezclas. Estos automóviles pueden funcionar con mezclas de gasolina hasta con un 20% de bioetanol, sin necesidad de alterar el motor, y con solo bioetanol se rediseña un poco.

La influencia de las impurezas comunes en el bioetanol puro como combustible y en mezclas con gasolina, han generado muchos estudios que se han centrado en el impacto de estos efectos en los componentes del sistema del combustible como carburadores y sistemas de inyección. Los ácidos orgánicos son unas de las impurezas identificadas en los combustibles contenidos de bioetanol. El ácido acético es una impureza común y un subproducto de la combustión del bioetanol. La presencia de ácido acético en el bioetanol tiende a aumentar la corrosión de materiales como el acero en general.

En Colombia se aprobó una ley que obliga el uso de bioetanol como aditivo de las gasolinas que se expanden públicamente, la cual anuncia que a partir del 27 de septiembre de 2005 los automóviles deben utilizar una porción de bioetanol del 10% para oxigenar la gasolina y reducir la contaminación ambiental. Esto afecta a las gasolinas que se proporcionan en el país. A pesar de que el uso de la mezcla gasolina-bioetanol está casi a las puertas, el montaje, la financiación y la rentabilidad de las futuras destilerías, aún no están definidos y depende de diversos factores todavía en discusión.

Las primeras plantas productoras de bioetanol en Colombia fueron ubicadas en el Valle del Cauca en octubre de 2005, por ser la única región que cuenta con una red de ingenios y una infraestructura agroindustrial alimentada por 203.1 miles de hectáreas de caña. El Valle del Cauca reduce en 30% sus exportaciones de azúcar para dedicarlas a la elaboración del bioetanol [21].

3.4.2 Corrosión de materiales en contacto con mezclas de gasolina-bioetanol

El uso continuo de combustibles con proporciones de bioetanol, producen corrosiones en piezas metálicas y poliméricas, como las fabricadas en acero, aluminio, cobre, teflón, etc., debida a su alta incompatibilidad con estas mezclas.

En los materiales metálicos se presentan diversos tipos de corrosión, como por picadura, homogénea, Intragranular, etc., mientras que en los polímeros se presenta una absorción de estas mezclas notando un hinchamiento en el material. Estos fenómenos se dan debido a que el bioetanol tiene una alta afinidad con el agua (higroscópico) y si se mezcla con esta puede ocurrir una separación de fase que es más agresiva en frente a la corrosión de los materiales [22].

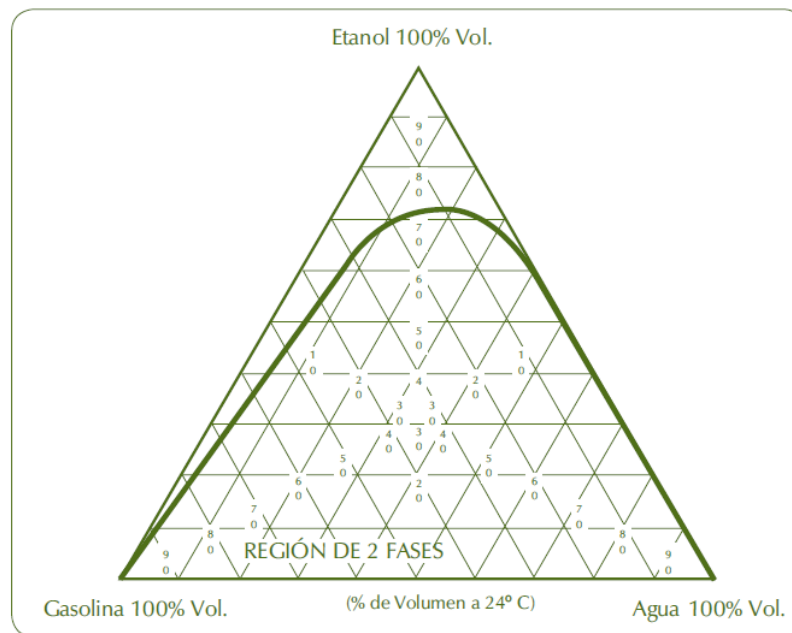
La cantidad de bioetanol presente en las mezclas con gasolina, influye en la posibilidad a que este actúe como disolvente que facilita la incorporación de agua a estas mezclas, ocasionando un mayor deterioro en los materiales. Las mezclas de bioetanol con el agua recorre todo el sistema de combustible descomponiendo cada una de las partes que lo componen haciendo que se produzca una inmigración de material y que el rendimiento del motor disminuya [23].

Es por esto muy importante conocer la solubilidad del agua en el bioetanol, debido a que es el agua el principal problema para los biocombustibles, por ser un componente altamente agresivo para las partes del vehículo con las que se encuentre en contacto.

La solubilidad del agua en estas mezclas está influenciada a su vez por el contenido de bioetanol de la mezcla, la temperatura y por los contenidos aromáticos del hidrocarburo presentes en la gasolina. La figura 5, muestra los límites de solubilidad para el agua en el bioetanol, estudios realizados indican que para mezclas donde el agua se encuentre en suspensión puede estar en una proporción de 0,5% v/v y que contenidos mayores de agua ocasionarían la separación de fases de la mezcla, a su vez los estudios indican que cuando en la

mezcla contiene alcohol la proporción de agua presente no debe superior al 1,35% v/v, porque aparte de presentar una separación de fases también se ocasionaría una reducción en el rendimiento del motor [22].

Figura 5. Solubilidad del agua en mezclas de gasolina-bioetanol



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

3.5 TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN

Los métodos para evaluar la corrosión son diversos, para este estudio solo se evaluara la corrosión del acero mediante tres (3) técnicas: Método Gravimétrico y Método Electroquímico mediante: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Extrapolación de Tafel.

3.5.1 Método gravimétrico

El método gravimétrico se basa en la pérdida de masa y área del material, esta técnica es la más simple y debido a su sencillez se convierte también en la más conocida para determinar la velocidad de corrosión, es especialmente útil para materiales susceptibles a presentar corrosión uniforme,

Para realizar la prueba se necesita tener un cupón del material a inspeccionar inmerso en un electrolito específico de características conocidas durante un periodo de tiempo determinado, para hacer los respectivos cálculos de la velocidad de corrosión se utilizan los parámetros establecidos por la norma ASTM G31 (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals), la norma establece la pérdida del material por corrosión en un elemento en cierto periodo de tiempo mediante la siguiente ecuación:

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

[3]

Dónde:

K: $3,45 \cdot 10^6$ (mpy h/cm)

Wl: Pérdida de peso del material [g]

A: Área del material [cm²]

t: Tiempo de exposición del material [horas]

ρ: Densidad del material [g/cm³]

Las principales ventajas de la pérdida de peso por gravimetría están en que se puede aplicar a cualquier tipo de material expuesto en cualquier ambiente y a su vez que la velocidad de corrosión se puede determinar de manera fácil.

Su principal desventaja es la presencia de un incremento o disminución en la velocidad de corrosión mientras se realiza la prueba, esta variación no puede ser detectada por la prueba, es decir, no se puede calcular el tiempo de duración ni la magnitud de dicho evento.

3.5.2 Métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión

3.5.2.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, es un método electroquímico no destructivo utilizado en estudios de corrosión que permite deducir el comportamiento de la interfase metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión), determinando la respuesta correspondiente.

Esta técnica tiene la ventaja de ser utilizada con buen resultado en medios de baja conductividad eléctrica. Las interfaces no son circuitos resistivos sencillos, sino que involucran además de películas y capas con diferentes propiedades dieléctricas, difusión de especies desde o hacia la superficie, transferencia de carga, etc. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante la simulación de circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencia (R), capacitancias (C), Inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [25].

3.5.2.2 Extrapolación de Tafel

En la técnica de Extrapolación de Tafel se aplica un barrido de potencial de -250 a +250 mV con respecto al potencial de corrosión, el barrido se inicia desde la zona catódica (-250 mV). El principio de esta técnica está presente en la interdependencia entre el electrodo de trabajo y la intensidad de corriente. En las curvas de polarización de Tafel (E vs Log i) se obtienen segmentos lineales cercanos al potencial de corrosión (E_{corr}), de estos segmentos se obtienen la pendiente anódica y catódica, la extrapolación de estos valores al potencial de corrosión permite calcular el valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) [15].

3.5.2.3 Curva de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica fueron obtenidas polarizando de -250 a +250 mV con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}) y a una velocidad de barrido de 1mV/s, todo el procedimiento se realizó bajo las indicaciones de la norma ASTM G59-97, con esta prueba se busca obtener las condiciones de la formación de la capa pasiva y la influencia que tiene el electrolito sobre la estabilidad de la capa [15].

3.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

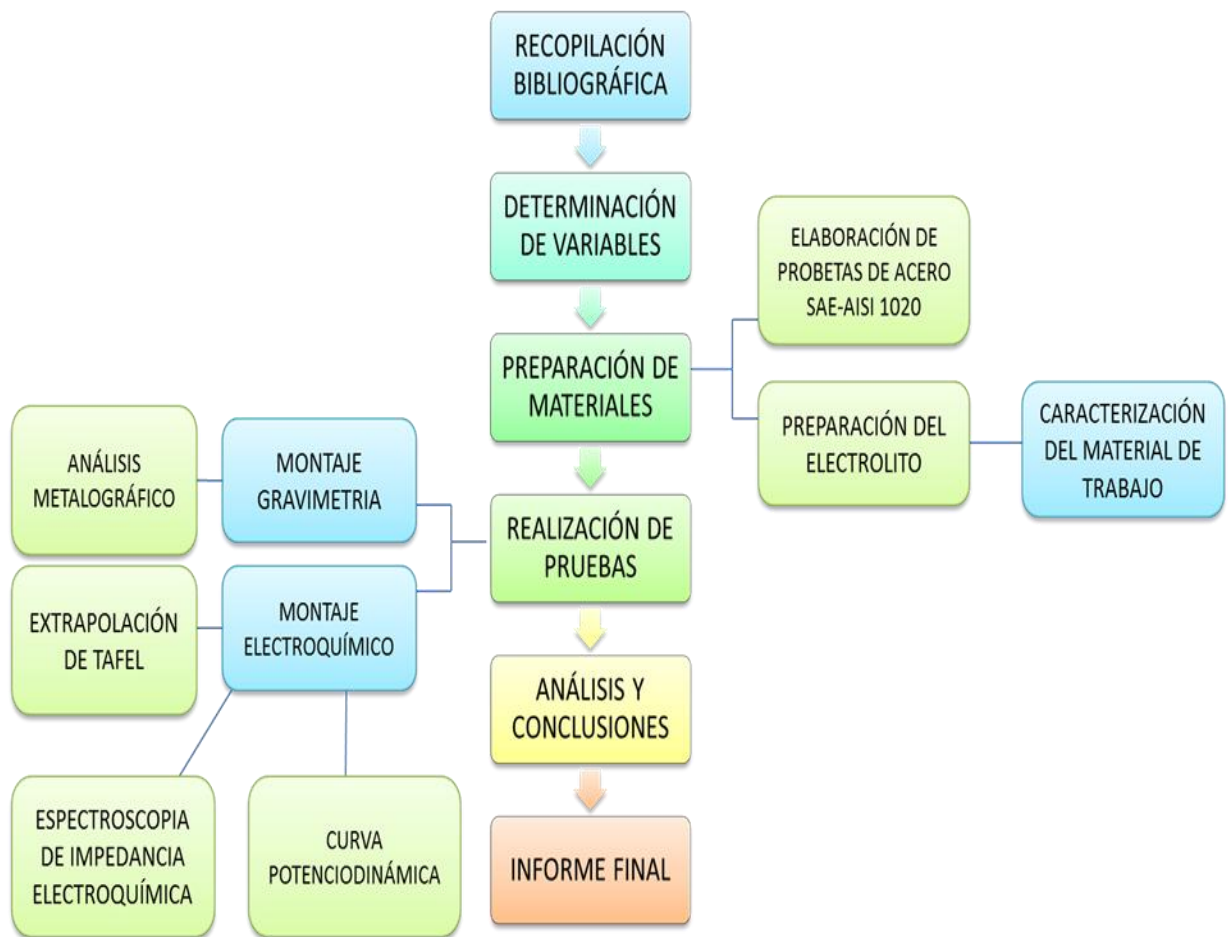
La microscopia electrónica de barrido es un instrumento que se ha desarrollado para el análisis, observación y caracterización superficial de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución, el EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material

En el campo de la Metalurgia es de gran importancia pues permite la Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc. [24]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de cumplir los objetivos trazados en este proyecto se utilizó la siguiente metodología mostrada en la figura 6, la cual permitió obtener el número de ensayos requeridos para obtener resultados confiables y de esta manera llegar a la culminación satisfactoria de este proyecto.

Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.



Fuente: Los autores.

Este proyecto se realizó tomando como material de trabajo cupones de acero AISI 1020 y como electrolito mezclas de gasolina-bioetanol al 5, 10, 15, 20 y 100%.

4.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA

Esta se llevó a cabo durante todo el periodo de la realización del proyecto, inicialmente se recopiló información de las diferentes técnicas de determinación de velocidades de corrosión (EIS, Extrapolación de Tafel y Gravimetría), así como del análisis microestructural mediante el barrido de microscopia electrónica (SEM) para conocer su procedimiento y generalidades. De la misma manera se estudió los diferentes tipos de corrosión que se pueden presentar en los aceros además de hacer una consulta exhaustiva de las normas ASTM que hacían parte de la preparación de los materiales y equipos de trabajo. La revisión bibliográfica se hizo mediante una investigación en libros, trabajos de grado, normas, base de datos, páginas Web, entre otros que dieron información acerca de este proyecto.

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Existen diferentes variables que pueden influir en el proceso de corrosión de un material, para este proyecto de investigación solo se manejaron dos variables tiempo y concentración de las mezclas, la tabla 1 muestra las variables utilizadas:

Tabla 1. Variables utilizadas

VARIABLE	NIVEL
Tiempo	VARIABLE
Temperatura	CONSTANTE
Concentración de bioetanol	VARIABLE
Material	CONSTANTE

Fuente: Los autores

A su vez los tiempos de inmersión de las probetas se variaron de la siguiente manera tanto para las pruebas electroquímicas como para la prueba gravimétrica (tabla 2):

Tabla 2. Tiempo de inmersión de las probetas

VARIABLE	TIEMPO [Días]
t_1	0
t_2	7
t_3	14
t_4	21
t_5	28

Fuente: Los autores.

De la misma manera la tabla 3 muestra la variación de la concentración de bioetanol en las respectivas mezclas, para el cálculo de los porcentajes se utilizó un volumen total de electrolito de 300 mL.

Tabla 3. Variación de las concentraciones de bioetanol en el electrolito.

VARIABLE	CONCENTRACION [mL]
C_1	5%
C_2	10%
C_3	15%
C_4	20%
C_5	100%

Fuente: Los autores.

Para relacionar las variables como el tiempo y la concentración con los diferentes ensayos, se realizaron 32 pruebas, a lo cual se le sumó una repetición por cada uno para corroborar la información obtenida en cada prueba y de esta manera hacer más confiables los resultados, por tanto se realizaron la prueba 1 y la prueba 2 por cada ensayo para un total de 64 experiencias realizadas.

Las realizaciones de cada una de las pruebas se desarrollaron de manera estática para todas las concentraciones de bioetanol durante todos los tiempos de exposición.

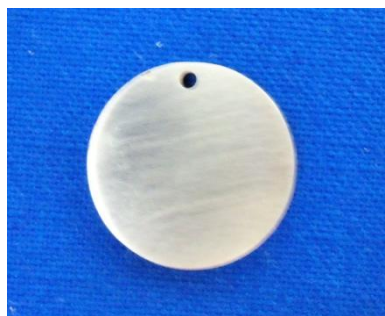
4.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYO DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICOS

En esta parte del proyecto se utilizó como base fundamental la norma ASTM G1 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens), esta norma hace referencia a la preparación y limpieza de las probetas que se van a exponer al electrolito, así como también la limpieza de las probetas para eliminar los productos de corrosión formados en la superficie de la probeta ocasionados por la exposición.

4.3.1 Preparación de los cupones (electrodo de trabajo)

Los cupones de trabajo para este proyecto fueron tomados de una barra de Acero AISI 1020, posterior a la elección del material de trabajo se realizó el corte de los cupones obteniendo cupones de 3[mm] de espesor y 19[mm] de diámetro además se les hizo una perforación en la parte superior de cada probeta para facilitar la inmersión de las probetas en el electrolito, el resultado final del cupón se indica en la fotografía 1.

Fotografía 1. Cupón Acero AISI 1020



Fuente: Los autores

Después de realizado el corte de las probetas se realizó la limpieza y desengrase, para esto inicialmente se hizo la preparación metalográfica mediante un lijado y pulido de la superficie del material empleando papel lija número 180, 240, 320, 400 y 600, después se realizó una limpieza con acetona en el baño ultrasónico

durante 10 min, luego se llevaron las probetas a la mufla durante media hora a 110°C, después se introdujeron en el desecador.

4.3.1.2 Caracterización del material

En el anexo A, se muestra el análisis de la composición química del material realizada mediante una difracción de rayos X (DRF), esta prueba indica que la composición del acero es igual a 0,162%C, este porcentaje se incrementa por la influencia de los elementos aleantes tales como el Mn, Si, Cu, CR entre otros.

Para realizar el cálculo del carbono equivalente se empleó la ecuación de Ito y Bacsyo:

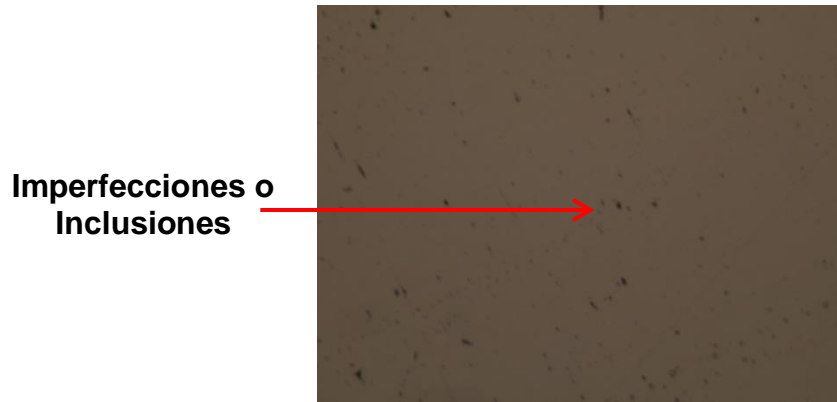
$$CE = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cu + Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B$$

El valor del carbono equivalente obtenido para el electrodo de trabajo fue CE= 0,21%C por tanto, tomando en cuenta la designación UNS para el acero 1020 (G10200) el porcentaje de carbono permisible se encuentra en el rango de 0.18-0.23 lo que comprueba que el material es un acero AISI 1020 [25].

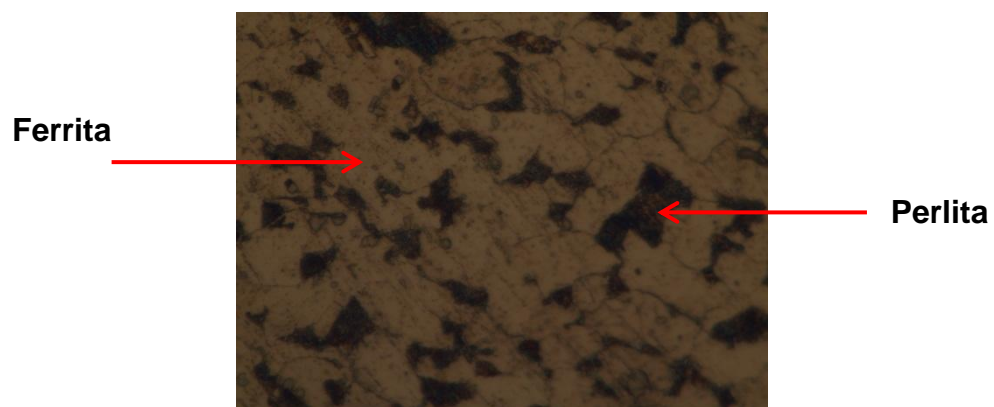
Además se realizó un reconocimiento del material de trabajo para verificar el estado del cupón antes de iniciar las pruebas y de poner en contacto el material con la solución estar en contacto con el electrolito después de hacer la preparación metalográfica se atacó una probeta con Nital al 2% y posteriormente se llevó al microscopio Olympus BX 51 del GIC (Grupo de Investigación en Corrosión) de la Universidad Industrial de Santander, para observar la microestructura de la probeta, adicionalmente también se analizó la microestructura de una probeta sin atacar, los resultados se muestran en la fotografía 2a y 2b.

Fotografía 2. Microestructura acero AISI 1020

(2a) Probeta sin atacar (100x)



(2b) Probeta atacada (100x)



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

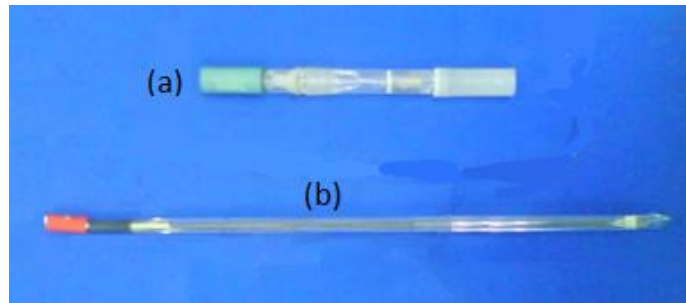
La fotografía 2a muestra la superficie del material de trabajo donde se observan pequeñas imperfecciones denominadas colas de cometa, esta formación es inevitable cuando se pule en una sola dirección debido a que además se eliminan algunas inclusiones, y por lo tanto aparecen esas huellas sobre la superficie del material [26].

En la fotografía 2b se puede observar la microestructura típica de un acero hipoeutectoide, presentando dos microconstituyentes los cuales constan de islas de perlita (negro) rodeadas por ferrita (blanco).

4.3.2 Electrodo utilizados

En la fotografía 3, se muestran los tres electrodos que se utilizaron para la realización de las pruebas electroquímicas, uno de Ag/AgCl como referencia (a), de electrodo auxiliar uno de punta de platino (b), y como electrodo de trabajo el acero al carbono AISI 1020 (ver fotografía 1).

Fotografía 3. Electrodo utilizados



Fuente: Los autores

4.3.3 Preparación del electrolito

Para cada una de las mezclas realizadas a concentraciones del 5%, 10%, 15% y 20% y 100% de bioetanol se utilizaron 300 mL para la realización de cada ensayo. Estas mezclas se preparan con base en la norma ASTM D4806-10 [28].

En los anexos B y C muestran la caracterización de la gasolina suministrada por TERPEL y del bioetanol por AZUCAR MANUELITA utilizados para la preparación de las mezclas y la realización de los ensayos.



4.3.4 Equipos, materiales y reactivos utilizados

En la tabla 4, se observan cada uno de los equipos, materiales y reactivos utilizados con sus respectivos usos para la realización de cada una de las pruebas.

Tabla 4. Equipos, materiales y reactivos utilizados.

	<p>➤ Potenciostato/Galvanostato ACM GILL</p> <p>Usado para la medición de pruebas electroquímicas.</p>
	<p>➤ Celda electrolítica</p> <p>Usada para la realización de pruebas electroquímicas.</p>
	<p>➤ Baño ultrasónico</p> <p>Usado para la limpieza de las probetas.</p>
	<p>➤ Balanza analítica</p> <p>Usada para la medición de masa de materiales.</p>
	<p>➤ Cabina extractora de gases</p> <p>Usada para la extracción de gases a la atmosfera exterior.</p>

	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Plancha de calentamiento <p>Usada para la preparación de lugin (agar-agar y KCl).</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Estufa-Horno <p>Usada para el secado de probetas y posterior análisis.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Jaula de Faraday <p>Usada para anular el campo electromagnético.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Microscopio Olympus BX 51 <p>Usado para la observación de microestructuras.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mesa de desbaste <p>Usada para la preparación metalográfica y análisis microestructural.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Agar-Agar y KCl <p>Usados para la Preparación de lugin.</p>

	<p>➤ Calibrador</p> <p>Usado para las medidas de espesores y diámetros de las probetas.</p>
	<p>➤ Gasolina y bioetanol.</p> <p>Usados para la realización de las mezclas.</p>

Fuente: Los autores

4.4. DESCRIPCIÓN DE LOS MONTAJES PARA LAS TÉCNICAS REALIZADAS

4.4.1 Montaje de ensayo gravimétrico

Basados en la norma ASTM G31–72 [29], se realizaron los montajes de este ensayo donde las probetas de acero AISI 1020 se dejaron inmersas en diferentes mezclas de gasolina-bioetanol (5%, 10%, 15%, 20% y 100%) en recipientes de vidrio (fotografía 4) durante tiempos de 7, 14, 21 y 28 días, controlando la evaporación del electrolito y el ingreso de humedad para evitar el cambio de concentración de este medio

Fotografía 4. Montaje gravimétrico

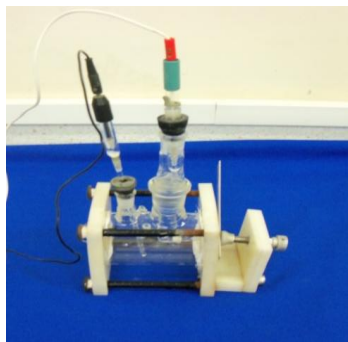


Fuente: Los autores

4.4.2 Montaje de los ensayos electroquímicos

En la fotografía 5, se observa el respectivo montaje utilizado para la realización de estos ensayos, donde se utilizó una celda plana de vidrio, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, como electrodo auxiliar uno de punta de platino de alta pureza (99.9%), y el electrodo de trabajo fue el material de estudio con un área de exposición al electrolito de 1cm^2 , cada uno de estos electrodos montados en la celda fueron conectados a un potenciostato ACM GILL instalado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador, cada ensayo se realizó bajo una campana extractora de gases para evitar la acumulación de gases productos de las mezclas.

Fotografía 5. Montaje de la celda electroquímica



Fuente: Los autores.

4.5 TÉCNICAS REALIZADAS

4.5.1 Ensayo gravimétrico

Este ensayo se realizó basándose en la norma ASTM G1-03 [30], para la limpieza de los cupones a sumergir en las mezclas de gasolina-bioetanol a concentraciones de 5%, 10%, 15%, 20% y 100% de bioetanol, estas probetas tuvieron un tiempo de inmersión de 7, 14, 21 y 28 días respectivamente, al retirar cada probeta de las diferentes mezclas se le realizó un baño ultrasónico durante 10 minutos para dejarlas libres de residuos grasosos, luego se llevaron a una mufla durante 30 minutos para el secado de cada probeta, posteriormente se colocaron en un

deseCADador por un tiempo de 15 minutos, finalmente se pesaron en una balanza para determinar la pérdida de peso del acero AISI 1020 en exposici3n con estas mezclas y se les realiz3 a cada una análisis microsc3pico para observar su comportamiento morfol3gico.

4.5.2 Análisis de imágenes

Estos se realizaron en las instalaciones del GIC (Grupo de Investigaci3n en Corrosi3n) de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguara mediante un microscopio Olympus BX51 para determinar la morfologíA y cambios superficiales del material de estudio expuesto al electrolito a diferentes tiempos de inmersi3n.

4.5.3 Ensayos electroquímicos

Para estos ensayos fue necesario la utilizaci3n del equipo potencioestado/galvanostato ACM GILL y su respectivo software ACM versi3n 5.0 el cual se instal3 a una computadora para la realizaci3n de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y extrapolaci3n de Tafel. La simulaci3n de circuitos de impedancia electroquímica se realiz3 por medio del software Zview 2.9, cada software propiedad del grupo GIC.

4.5.4 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Basados en la norma ASTM G3 – 89 [31], se realizaron estos ensayos para todas las probetas utilizando un rango de frecuencia de barrido de 0,01 Hz a 30.000 Hz a una amplitud de 70 mV y con un tiempo de estabilizaci3n de 200 segundos. A cada una de estas pruebas se les realizaron duplicados para obtener una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

4.5.5 Extrapolaci3n de Tafel

Esta t3cnica se realiz3 despu3s de haber corrido los anteriores ensayos ya que esta es una prueba destructiva teniendo en cuenta que se le aplica un potencial alto a las probetas, por lo tanto se polariza el material de estudio. El rango que se

utilizo fue de -250 mV a 250 mV con respecto al Ecorr y una velocidad de barrido de 1 mV/s con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de la investigación y en la realización del proyecto, de acuerdo a la metodología propuesta en el numeral anterior, partiendo de esos datos se calculó la velocidad de corrosión obtenida por el método gravimétrico y por los métodos electroquímicos además de realizar un análisis de imágenes para detectar la morfología de daño presentada en el material.

5.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de masa, se realizaron bajo la norma ASTM G1-90 y se empleó la ecuación mencionada en el numeral 3.5.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO:

Los datos obtenidos para el cálculo de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico se encuentran en la tabla número 5:

Tabla 5. Datos obtenidos de gravimetría

PROBETAS	TIEMPO [h]	W _i [g]	W _f [g]	ΔW [g]	Mpy
E5	168	5,5639	5,5637	0,0002	0,1831
	336	5,8947	5,8941	0,0006	0,2746
	504	5,9330	5,9328	0,0002	0,0610
	672	6,0585	6,0584	0,0001	0,0229
E10	168	5,8210	5,8207	0,0003	0,2746
	336	5,8307	5,8300	0,0007	0,3204

	504	5,7840	5,7834	0,0006	0,1831
	672	6,0150	6,0145	0,0005	0,1144
E15	168	5,335	5,3346	0,0004	0,3662
	336	5,8723	5,8714	0,0009	0,4120
	504	5,9508	5,9502	0,0006	0,1831
	672	6,4598	6,4595	0,0003	0,0687
E20	168	6,0991	6,0983	0,0008	0,7324
	336	5,7974	5,7972	0,0002	0,0915
	504	5,8209	5,8207	0,0002	0,0610
	672	5,8964	5,8960	0,0004	0,0915
E100	168	6,8118	6,8108	0,0010	0,9155
	336	5,5860	5,5857	0,0003	0,1373
	504	6,0840	6,0823	0,0017	0,5188
	672	5,7618	5,7616	0,0002	0,0458

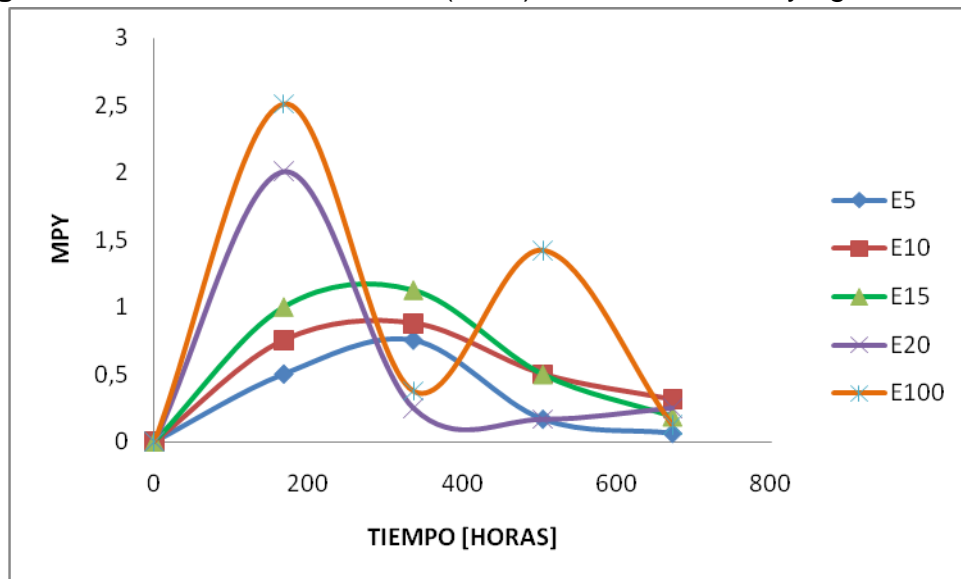
Fuente: Los autores.

En la figura 7, se observa la pérdida de masa del material de trabajo en contacto con la mezcla de bioetanol a diferentes tiempos de inmersión. Se puede observar que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla es mayor la pérdida de masa de la probeta, es decir, se aumenta la velocidad de corrosión debido a que al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla, el electrolito se comporta de una forma más agresiva sobre la superficie del acero.

A su vez la gráfica muestra una tendencia en el comportamiento en las concentraciones E5, E10 y E15, donde al inicio de la prueba de gravimetría la velocidad de corrosión fue en aumento hasta un tiempo de inmersión aproximado a 400 horas, y después de este tiempo la velocidad empezó a disminuir y se estabilizó. Se puede suponer que con el tiempo de exposición las pocas zonas de contacto entre el metal y el agua van siendo desplazadas por el bioetanol, el cual tiene una mojabilidad más alta que la del agua.

Por otro lado para las mezclas más agresivas E20 y E100 se observaron tres eventos muy importantes, el primero, el pico más alto y pronunciado, donde la velocidad de corrosión es muy elevada respecto a las otras mezclas a un tiempo alrededor de 200 horas, y luego la disminución rápida de la velocidad de corrosión para un tiempo estimado de 400 horas, el tercer evento para la mezcla de E20 inició con un incremento en la velocidad de corrosión, aunque de una forma más lenta que al inicio de la prueba, mientras que para E100 después de la disminución en la segunda etapa, inicia la tercera etapa con un aumento en la velocidad de corrosión alcanzando un valor máximo alrededor de las 500 horas de inmersión, y después de este evento se observó la presencia de una disminución precipitada en la pérdida de masa.

Figura 7. Velocidad de corrosión (MPY) mediante el ensayo gravimétrico.



Fuente: Los autores

Los cambios en el comportamiento de la figura 7 hace pensar que existe la formación de una película débil a partir de especies presentes en el electrolito adsorbidos sobre la superficie del metal que reducen el área expuesta de la probeta, que podría ser protectora en ciertos momentos lo cual causó que el carácter corrosivo del electrolito sobre el material disminuyera, e hizo que el

ataque agresivo del electrolito sobre el material fuera en disminución, además de esto cuando el acero estaba inmerso en las mezclas más agresivas E20 y E100, el aumento y disminución en las velocidades de corrosión se debe a la posible poca estabilidad de la capa protectora que al estar en contacto con medios más agresivos se rompía permitiendo de esta manera que el ataque afectara nuevamente al acero, y por esto se presentaron los comportamientos anteriormente observados.

El ensayo gravimétrico solo permite observar la pérdida de masa del acero, por esto es necesario confirmar este comportamiento con un análisis microestructural y electroquímico de las probetas empleadas en los ensayos, además de esto se necesita una microscopia electrónica de barrido para identificar los productos de corrosión presentes al finalizar los ensayos.

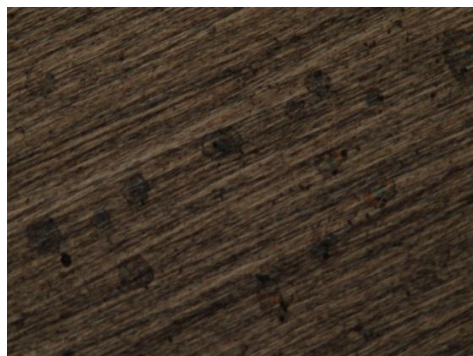
5.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Las siguientes figuras muestran el cambio presentado en la superficie del material ocasionado por la formación de productos de corrosión sobre el material, y como ocasionan mayor daño a medida que se aumenta el tiempo de inmersión y la concentración de bioetanol en las mezclas.

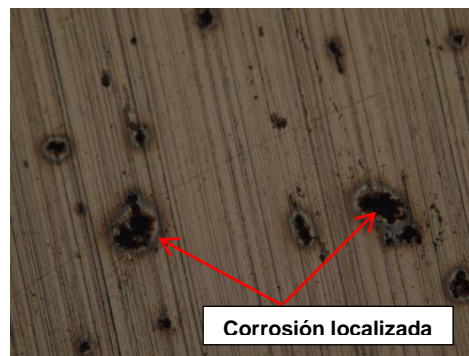
La fotografía 6, coincide con el comportamiento del material descrito en las pruebas gravimétricas, en la fotografía 6a, se evidenció el inicio de una serie de eventos de corrosión localizada que se incrementó al aumentar el tiempo de inmersión de la probeta en la mezcla, las demás fotografías confirmaron el comportamiento, mostrando una variedad de formas y tamaños en los productos de corrosión, debido a la presencia en la mezcla de varias especies formadas, pero además de eso, mostraron con mayor claridad como el ataque se hizo más severo, y por lo tanto como el material se vio más afectado por el daño producido en la superficie del acero.

Fotografía 6. Metalografía del acero a diferentes tiempos de inmersión en una mezcla de E20, observadas en el microscopio a 20X.

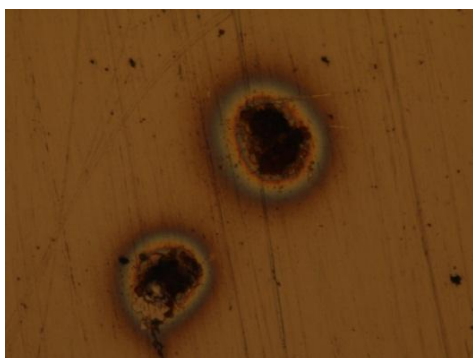
(6a). 7 días de inmersión



(6b). 14 días de inmersión



(6c). 21 días de inmersión



(6d). 28 días de inmersión

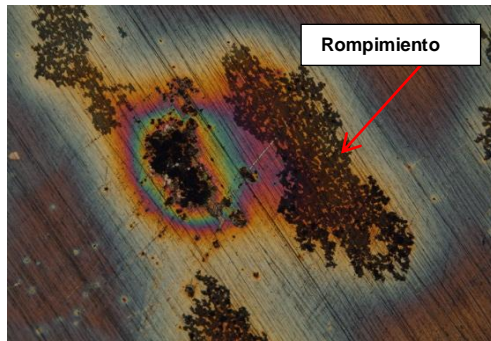


Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

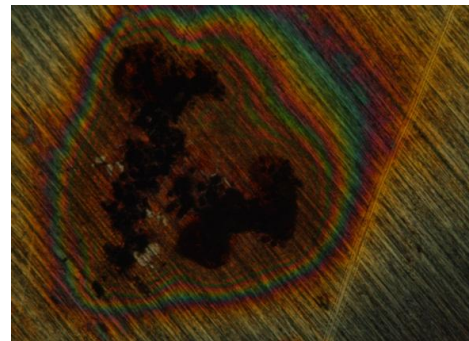
En la fotografía 7, la probeta estuvo expuesta en bioetanol puro lo que hizo que el ataque fuera más severo, incrementando el daño y permitiendo ver de una manera más clara la formación de los eventos de corrosión localizada y el rompimiento de las capas en la superficie del material (fotografía 7a), este rompimiento localizado fue ocasionado por la formación de dos óxidos en la superficie del material magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3), estos óxidos se formaron por la reducción del oxígeno presente en el agua de la mezcla; el material actuó como una celda comportándose en ocasiones como cátodo, y en otras como ánodo por esto la ruptura del material.

Fotografía 7. Metalografía del acero a diferentes tiempos de inmersión en bioetanol puro E100, observadas en el microscopio a 20X

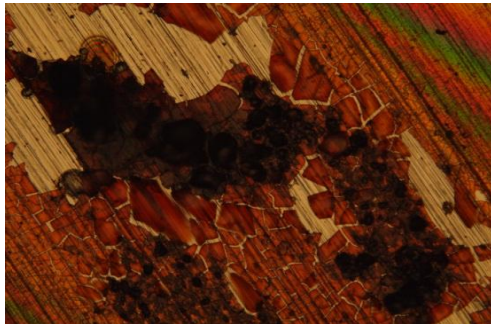
(7a). 7 días de inmersión



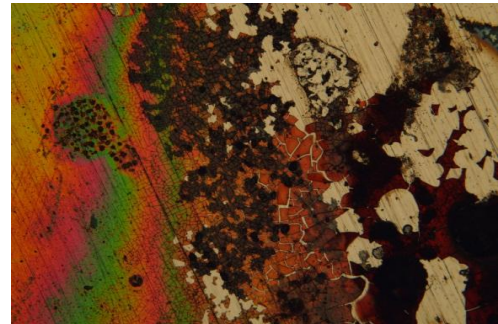
(7b). 14 días de inmersión



(7c). 21 días de inmersión



(7d). 28 días de inmersión.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

El bajo contenido de agua presente en la mezcla limita la reacción de oxidación del material explicando así la baja estabilidad de los óxidos formados y el rompimiento de la capa protectora, dejando de esta manera el acero expuesto al ataque agresivo del electrolito, y dando como resultado la pérdida del material y un aumento en la velocidad de corrosión.

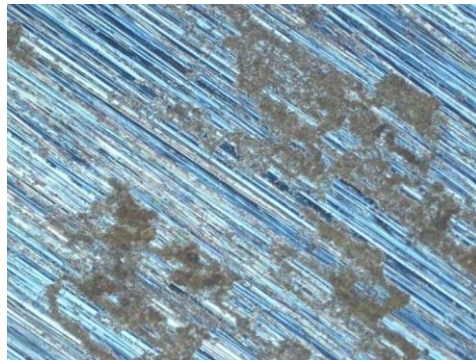
La fotografía 7d, además de mostrar el rompimiento de la capa protectora, mostró un cambio en la coloración de la superficie de la probeta esto producto del efecto que tiene el ácido acético presente en la mezcla y del bioetanol, los que pudieron actuar como revelador de microestructuras, pero debido a que el acero no fue pasado por paños en la preparación metalográfica no reveló los microconstituyentes.

El análisis en el microscopio Olympus Bx51, no fue suficiente para identificar la morfología de daño, para esto se recurrió a la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), que identifica los productos de corrosión formados al exponer el acero AISI 1020 en mezcla de bioetanol.

5.3 TOPOGRAFIA SUPERFICIAL

Con las metalografías obtenidas del microscopio Olympus Bx51, se observó un deterioro sobre la superficie de material (ver fotografía 7), pero no se pudo determinar si ese deterioro era superficial, o si era una disminución de material ocasionada por una posible corrosión presente en el proceso, para esto fue necesario realizar una topografía que permitió analizar la superficie del material (ver fotografía 8) y además se obtuvo una proyección de las profundidades de la probeta.

Fotografía 8. Superficie del acero inmerso en mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.

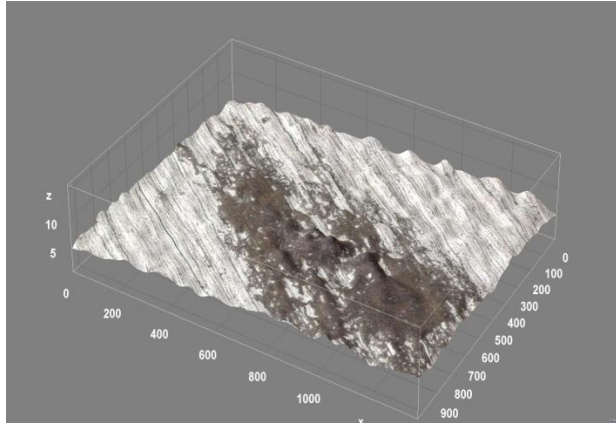


Fuente: Microscopio confocal del GOTS (Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales)

La fotografía 9, mostró la superficie de la probeta expuesta en una mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días, que presentó un deterioro aparentemente superficial, pero que al analizarlo en el microscopio confocal, se pudo observar que hay cambios mínimos en la profundidad del material, ocasionados por la pérdida de material producto de la corrosión localizada. Cabe resaltar que esta

técnica no permite conocer cualitativamente profundidades, y por lo tanto, no permite determinar si la probeta presentó picado, pero si muestra la perdida de material sobre la superficie del acero.

Fotografía 9. Topografía superficial del acero expuesto a mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días



Fuente: Microscopio confocal del GOTS (grupo de Óptica y Tratamiento de Señales)

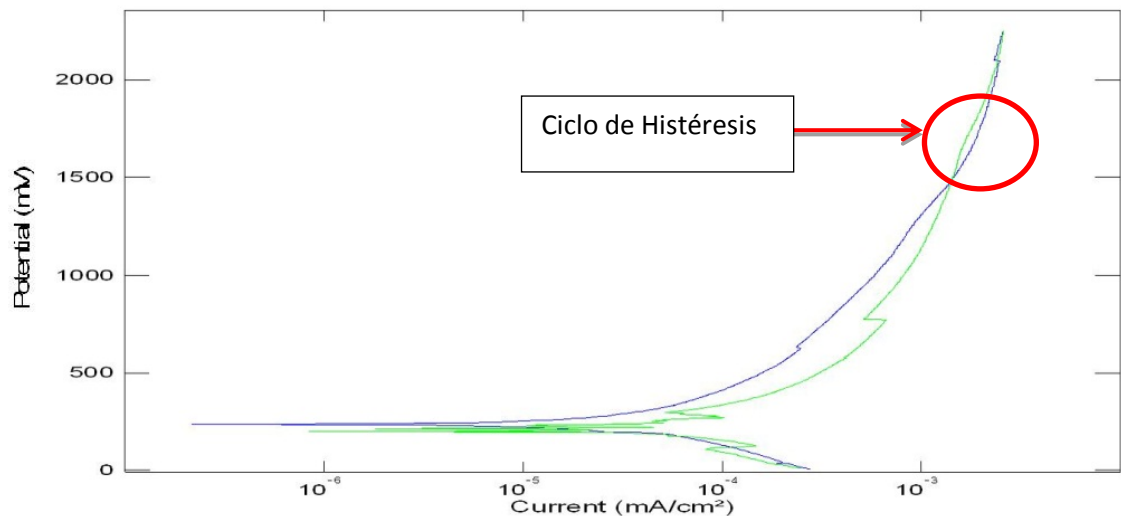
5.4 CURVA POTENCIODINÁMICA

Debido a la corrosión localizada presentada en la superficie del acero se realizó una prueba potenciodinámica a las mezclas más agresivas (E20 y E100) para el mayor tiempo de exposición (28 días), para saber si las disminución del material que se presentó se debe a corrosión por picadura o si son eventos de corrosión localizada.

La figura 8 muestra la curva potenciodinámica para el acero en exposición a la mezcla E100 en 28 días de inmersión donde se observó que la zona de picadura es una zona muy esbelta (no se presenta ciclo de histéresis) por tanto el material en el momento de realizar la prueba aunque presentó corrosión localizada (ver fotografías 6 y 7), dicha corrosión no pertenecía a corrosión por picadura.

De esta manera con la curva potenciodinámica se ratifica la información obtenida de la topografía superficial realizada a la superficie del acero, donde se observó pérdida de material en ciertas zonas localizadas, pero no se observaron huecos sobre la superficie deteriorada.

Figura 8. Curva potenciodinámica para el acero expuesto a bioetanol (E100) en un tiempo de inmersión de 28 días.



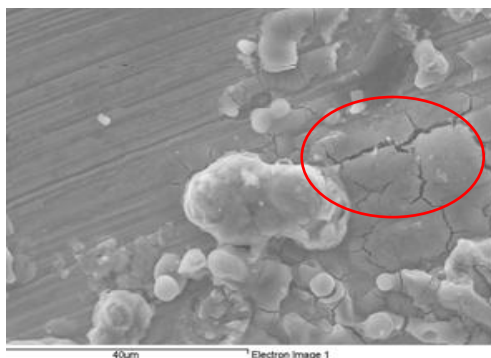
Fuente: Los autores.

5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

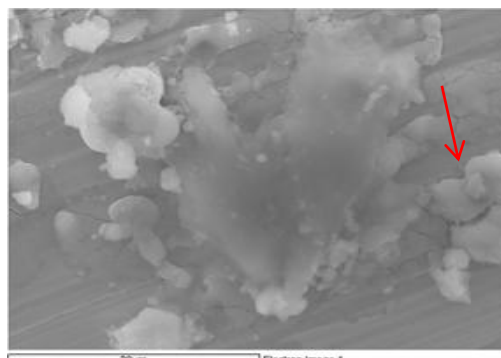
La fotografía 10 muestra los productos de corrosión formados en la superficie de la probeta en contacto con el bioetanol puro (E100) durante un tiempo de 28 días, esta técnica también permite observar el rompimiento de la capa de óxido del material (Fotografía 10a), confirmando de esta manera los valores de velocidad de corrosión (mpy) de las pruebas de gravimetría.

Fotografía 10. Morfología obtenida por MEB de la superficie del acero AISI 1020, inmerso en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, tomado en diferentes zonas.

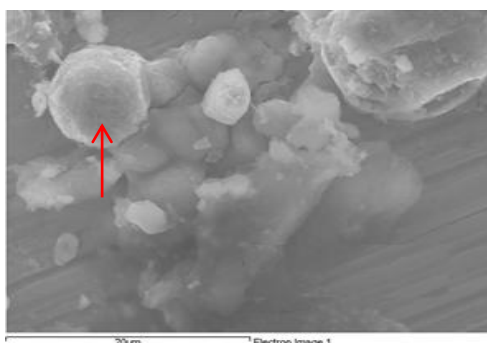
(10a) Ruptura de la capa de óxido



(10b) Fe_2O_3 hematita



(10c) Fe_3O_4 magnetita



Fuente: UNALMED

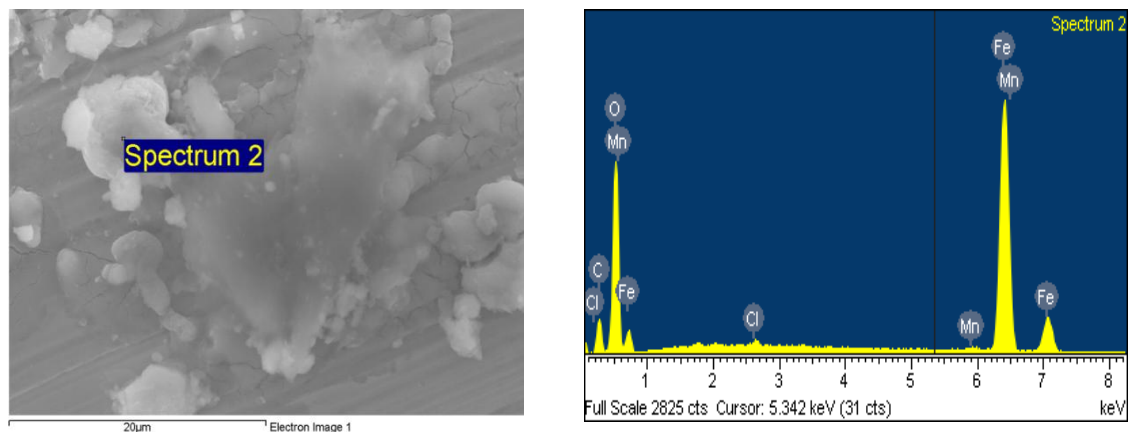
Mediante el análisis de la morfología de la superficie del acero se pudieron observar zonas ricas en óxidos de hierro, las imágenes SEM a su vez confirmaron la presencia de una capa de óxido porosa asociada a los principales productos de corrosión que se presentan en los aceros, como son los óxidos de hierro magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). Esta porosidad puede ser el resultado de una desordenada agregación de partículas de estos compuestos sobre la superficie corroída del acero al carbono inmerso en un medio poco conductor como las mezclas de gasolina con bioetanol. Basándose en las características morfológicas de los oxihidróxidos formados con este tipo de textura, se puede inferir que la presencia de alta porosidad facilitará la difusión de aniones y

especies corrosivas a través del óxido hasta el metal, causando mayores velocidades de corrosión [32].

La formación de la capa pasiva se evidenció de una forma más precisa en las mezclas de E20 y E100, debido a que en estas soluciones hay mayor contenido de bioetanol y su vez mayor contenido de agua, de esta manera hay mayor reducción de oxígeno, y por tanto más facilidad para la formación de los óxidos

Por otro lado el bajo contenido de oxígeno en la mezcla hace que después de formarse la hematita, ésta pasa a un óxido con menor estabilidad como lo es la magnetita, dejando claro la ruptura de la capa de óxido.

Fotografía 11. Análisis EDX del acero en bioetanol puro (E100), en 28 días de inmersión.



Fuente: UNALMED

Los espectros de EDX mostraron que el mayor elemento presente en el acero es el Fe, así como de oxígeno para que sea posible la formación de los óxidos mencionados, pero también hay otros elementos tales como el C, Mn, Cl y O. Que pueden provenir de una contaminación de la muestra.

5.6 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Las gráficas obtenidas mediante la realización de la prueba de extrapolación de Tafel permitieron obtener los valores de las pendientes anódicas y catódicas correspondientes a cada curva, el cálculo para la determinación de estos valores se realizó bajo la norma ASTM G-102, ver anexo I.

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

β_a : Valor de la pendiente anódica

β_c : Valor de la pendiente catódica

Para la determinación de los valores velocidad de corrosión (CR) correspondientes a la prueba electroquímica se utilizó la siguiente ecuación:

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

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

ρ : 7,87 [g/cm³]

EW: 26,019 [peso equivalente]

La tabla 6, muestra los valores de velocidad de corrosión, donde se observó la formación de una capa protectora sobre la superficie del metal, que al aumentar el tiempo de exposición pierde estabilidad y causa que el acero pierda resistencia a la corrosión.

Tabla 6. Datos obtenidos de la técnica extrapolación de Tafel

MEZCLA S []	TIEMP O [Días]	β_a	β_c	B	I_{CORR} $\mu\text{a}/\text{cm}^2$	MPY
E15	7	0,48E+02	-0,42E+02	-1,53E+02	1,82E-02	7,75E-03
E15	14	0,45E+02	-0,25E+02	-0,27E+02	5,16E-02	2,20E-02
E15	21	0,68E+02	-0,44E+02	-0,56E+02	8,63E-02	3,67E-02
E15	28	0,54E+02	-0,58E+02	3,21E+02	4,52E-02	1,92E-02
E20	7	1,99E+02	-1,52E+02	-2,82E+02	1,21E-02	5,15E-03
E20	14	1,07E+02	-1,77E+02	1,19E+02	1,96E-02	8,35E-03
E20	21	1,37E+02	-1,20E+02	-4,13E+02	1,62E-02	6,90E-03
E20	28	0,98E+02	-0,82E+02	-2,26E+02	4,80E-02	2,04E-02
E100	7	1,78E+02	-1,01E+02	-1,02E+02	7,83E-03	3,33E-03
E100	14	1,28E+02	-0,91E+02	-1,37E+02	2,59E-02	1,10E-02
E100	21	1,03E+02	-1,45E+02	1,56E+02	3,43E-01	1,46E-01
E100	28	0,94E+02	-1,06E+02	3,74E+02	3,01E-01	1,28E-01

Fuente: Los autores.

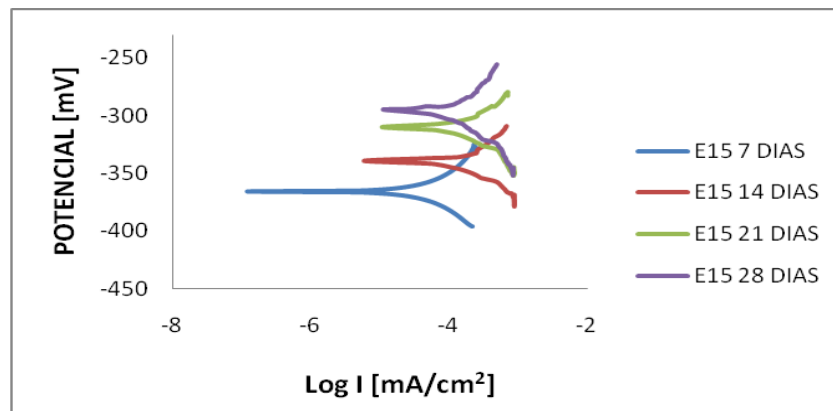
En las figuras 9, 10 y 11 se observó que el proceso estuvo controlado por difusión de transferencia de carga y masa, lo que indica un control mixto en el proceso, lo cual se comprobó con el cálculo y análisis de los valores de las pendientes de Tafel que tienden a valores muy cercanos (ver Tabla 6).

Este comportamiento hace referencia a la formación de una capa de baja estabilidad y porosa, la cual permite que el oxígeno presente en la mezcla siga su proceso de difusión, y a su vez, permite el intercambio de electrones necesario para la formación de los óxidos presentes en la superficie del material.

Las figuras de Tafel (figuras 9, 10 y 11) muestran el comportamiento del acero en diferentes tiempos de inmersión, todas las gráficas mostraron el mismo comportamiento y la misma tendencia, se observó un aumento en el valor de

densidad de corriente, es decir, un desplazamiento de las curvas hacia la derecha al aumentar el tiempo de exposición del metal en el electrolito, que hizo evidente el aumento en la velocidad de corrosión; por otra parte los valores de potencial tienden a valores más positivos, por tanto el metal se desplazó a una zona más noble, indicando que posiblemente no hay formación de varios productos de corrosión, es decir, se formó muy poca capa de óxido.

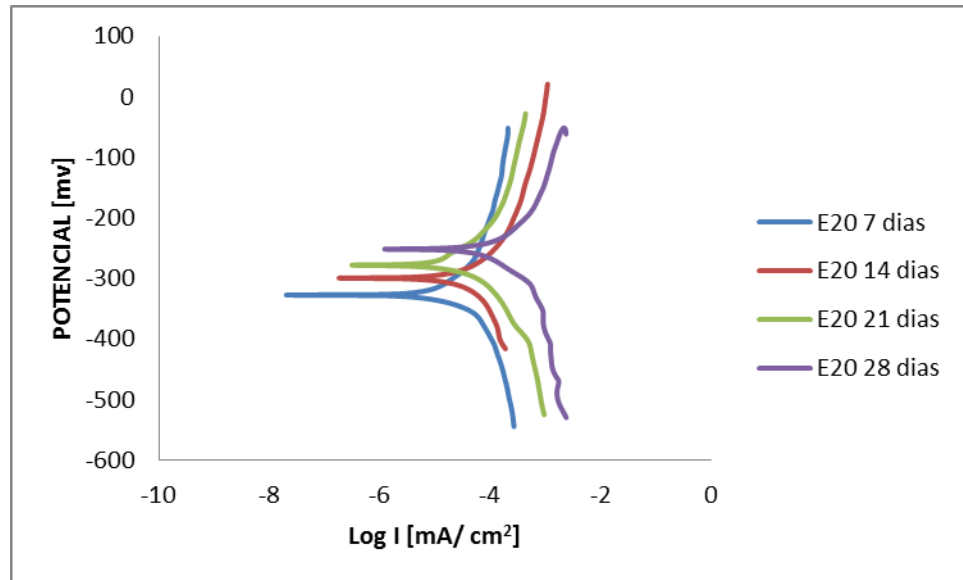
Figura 9. Curvas Tafel mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores

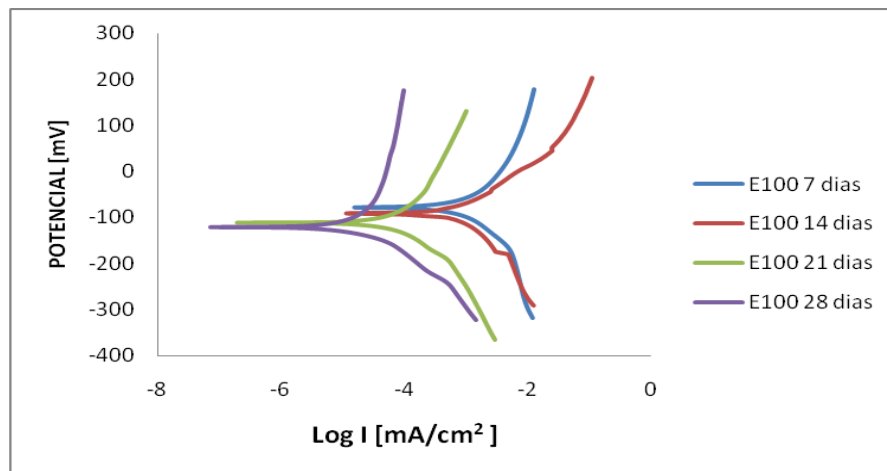
El comportamiento del acero en bioetanol E100 (figura 11), presentó una leve variación respecto al comportamiento en las mezclas E15 y E20 (figura 9 y 10 respectivamente), debido a que los valores de potenciales tendieron a valores más positivos (entre -120 y -89 mV), lo que se tradujo en que el material se mueve a una zona pasiva, que es una zona donde no es posible la formación de productos de corrosión, por tanto cuando el material se encuentra inmerso en un electrolito con mayor contenido de bioetanol, los productos de corrosión son más inestables, esto confirmó una vez más los resultados obtenidos en las pruebas de gravimetría, donde se observó una variación en la velocidad de corrosión, debido a la baja estabilidad de los óxidos formados.

Figura 10. Curvas Tafel mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores

Figura 11. Curvas Tafel expuestas a bioetanol puro (E100) a diferentes tiempos de inmersión.



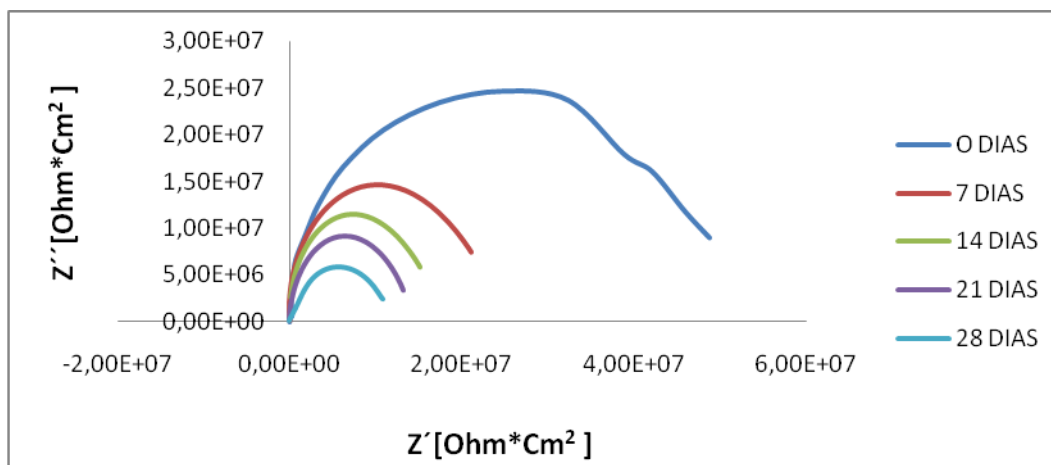
Fuente: Los autores

5.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las figuras 12, 13 y 14 muestran los diagramas de Nyquist del espectro impedancia a diferentes tiempos de inmersión (0, 7, 14, 21 y 28 días) y a diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20 y 100%) obtenidas de la realización de las pruebas sobre la superficie del acero AISI 1020.

Como se puede observar todos los diagramas de Nyquist presentan la misma tendencia al aumentar el tiempo de inmersión, es decir, a medida que aumenta el tiempo de inmersión los diámetros de los semicírculos disminuyen, o sea, el valor de la resistencia a la polarización disminuye, favoreciendo de esta manera el proceso de corrosión que se presenta al exponer el acero AISI 1020 a las diferentes mezclas de bioetanol. A su vez se observó que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla los valores de impedancia se hacen cada vez menores, dejando claro una vez más lo mencionado anteriormente: a medida que se aumenta la concentración de bioetanol en la mezcla, y se aumenta el tiempo de exposición, se incrementa la actividad superficial del material.

Figura 12. Diagrama Nyquist en una mezcla E15 a diferentes tiempos de inmersión.



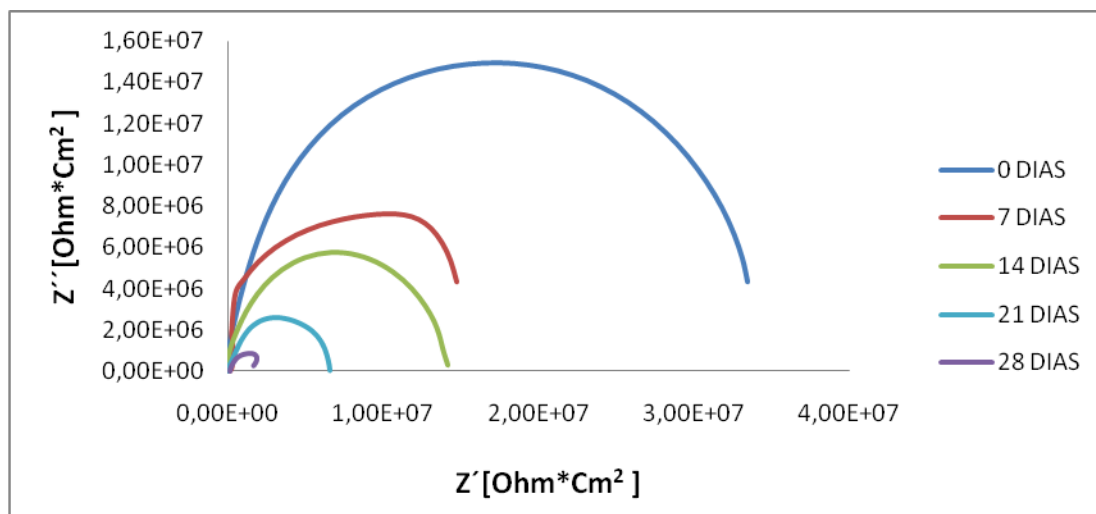
Fuente: Los autores

Los diagramas presentan la formación de semicírculos que al aumentar el tiempo disminuyen su diámetro, donde la altura de cada curva representa el valor de la capacitancia, esta disminuye con el incremento de bioetanol en la mezcla y a su vez el sistema a disminuye la resistencia a la transferencia de carga, por tanto al disminuir el diámetro de los domos, el sistema es más corrosivo porque hay mayor transferencia de carga en la interface metal-mezcla, presentando de esta manera un comportamiento electroquímico diferente para cada tiempo y mezcla.

Al analizar los resultados de las pruebas gravimétricas se encontró la formación de una película tenue de óxidos sobre la superficie del acero, al comparar esos resultados con la prueba electroquímica de EIS, se puede concluir que aunque la película de óxidos está presente durante el proceso, esta película es muy inestable pues no protegió la superficie del material, puesto que al aumentar la concentración y el tiempo de inmersión, la corrosión se incrementó, además la disminución en los valores de la impedancia real de la curva de Nyquist, dejó ver que además de ser inestable, es una capa porosa que permitió la transferencia de carga en la interface metal-mezcla, explicando de esta manera este comportamiento corrosivo observado.

En los gráficos de impedancia se pudo observar que al aumentar la concentración y el tiempo de inmersión los semicírculos se hacen más ideales, este comportamiento se acentuó especialmente para las mezclas de E15, E20 y E100, dado que la mezcla se comportó de una manera más conductiva en especial a bajas frecuencias. Esto explica la distorsión presentada en algunas curvas de las mezclas E5 y E10, ver anexo J.

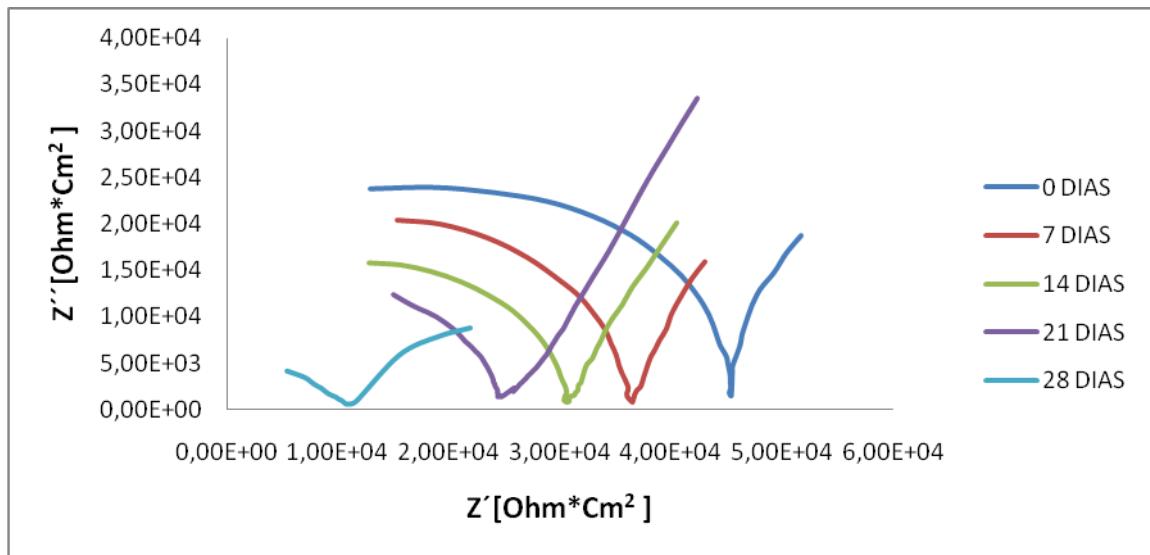
Figura 13. Diagrama Nyquist mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores

En la figura 14, se observa la formación de un semicírculo a altas frecuencias y una línea recta a bajas frecuencias, estos corresponden a un comportamiento similar al controlado por difusión, donde la línea recta indica la posible formación de una capa no protectora y el semicírculo pequeño indica que la reacción de transferencia de carga electroquímica anódica-catódica a través de la capa de óxido puede ocurrir fácilmente, esto debido a que el material se encuentra inmerso en bioetanol puro, y por tanto la concentración de agua aumenta permitiendo de esta manera la formación de dos capas de óxidos alternas sobre la superficie, como se evidenció en el SEM realizado a la superficie del material. Por tanto al aumentar el contenido de agua presente en el electrolito hay mayor reducción de oxígeno y por ello hay mayor posibilidad de que se forme Fe_2O_3 que es una película lisa, más compacta pero que al agotarse el oxígeno presente, pasa a una fase menos estable (Fe_3O_4), porosa y menos adherente, además este óxido es soluble en la solución, explicando de esta manera por qué la capa se cae y permite que el proceso de corrosión continúe.

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



Fuente: Los autores

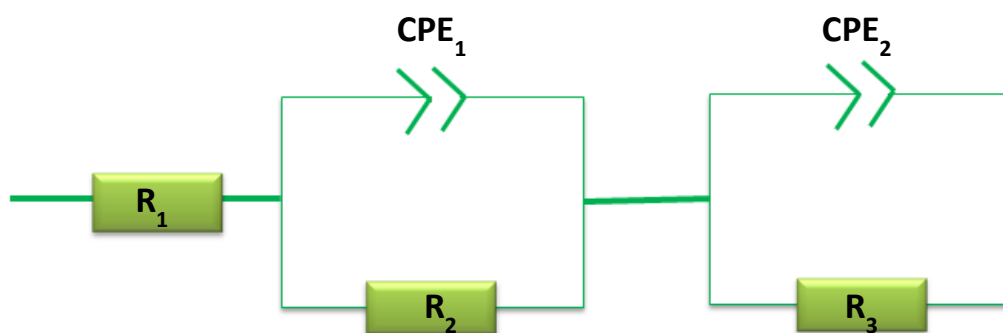
En todas las gráficas se puede ver que hay presencia de dos constantes de fase, asociadas a comportamientos diferentes que ocurren en la superficie del material, cada constante de fase representa un cambio de pendiente originado por la transferencia de electrones desde el electrodo a la solución.

Estos comportamientos se pueden explicar desde los diagramas de bode de la prueba de EIS (ver anexo L), donde al graficar $\text{Log } f$ vs θ , se pudo observar como el ángulo de fase se empieza a alejar de los 90° dejando claro que no es un comportamiento capacitivo puro, a su vez se pudo observar como el ángulo de fase oscila entre los 50° y 75° comportamiento típico de un proceso resistivo, lo que explica que el material tiende a formar óxidos en algunos sitios específicos, con la formación de un óxido sobre la superficie del acero, pero que este recubrimiento es inestable y conductor y que los productos de corrosión son solubles y por esto el material se sigue deteriorando.

5.8 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

Partiendo de los resultados obtenidos de las pruebas de Tafel y del comportamiento electroquímico observado en las pruebas EIS, se simuló un circuito para el sistema metal-mezcla para todas las concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100), para el máximo tiempo de inmersión (28 días), como se puede observar en la figura 15 (los demás circuitos se encuentran en el anexo J).

Figura 15. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) expuesto a bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.

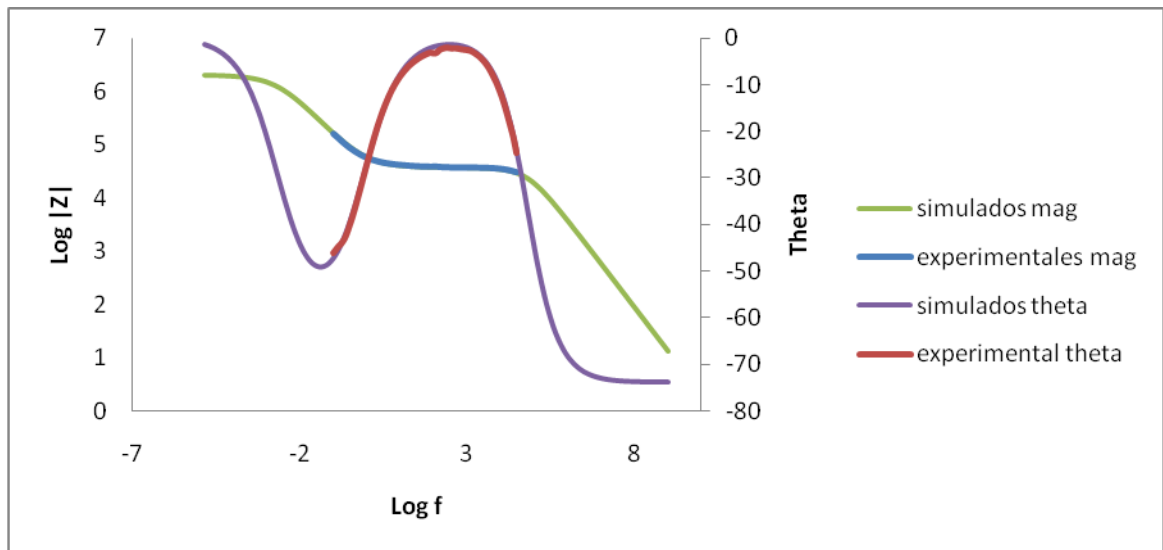


Fuente: Los autores

El circuito describe el comportamiento electroquímico que se presentó en el sistema cuando el acero se expuso al electrolito, el circuito consta de una resistencia R_1 que representa la resistencia de la solución, seguida de un CPE_1 , que es la primera constante de fase encontrada en el sistema, originada de la capa formada por la capacitancia de la doble capa, que se encuentra en paralelo con la segunda resistencia R_2 , que es la resistencia que opone la capa óxidos a la transferencia de electrones en sitios selectivos donde se formaron los óxidos, y por último en serie con CPE_1 , se encuentra la segunda constante de fase del sistema CPE_2 que está constituida por la capacitancia de la película de óxido y que se encuentra paralelo con la tercera resistencia R_3 , que está dada por la resistencia que ofrece el sistema a la transferencia de carga,.

Al variar la concentración de bioetanol en la mezcla, el circuito no cambia debido a que las concentraciones presentaron el mismo comportamiento, es decir, siempre hubo formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero, cuando el material estuvo en contacto con la mezcla bioetanol-gasolina

Figura 16. Diagramas de Bode simulados y experimentales en bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.



Fuente: Los autores.

El diagrama de Bode de la figura 16, para el acero en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, muestra el comportamiento del acero descrito en el circuito, se pudo observar tres cambios de pendiente considerables, el primero corresponde a la resistencia de la solución donde el acero presenta un ángulo de fase constante, el segundo cambio de pendiente sugiere un cambio de comportamiento de capacitivo a resistivo con un ángulo de fase de aproximadamente 1° , lo que denota la presencia de una capa de óxido no estable y poroso que permite la transferencia de carga en la interfase metal-óxido, la tercera pendiente indica el cambio de comportamiento resistivo a un comportamiento de difusión con un ángulo de fase aproximado de 45° , este comportamiento corresponde a la transferencia de masa de la capa de óxido que

se formó en algunos sitios selectivos de la superficie del acero, y por tanto la formación de un segundo producto de corrosión de las mismas características al formado inicialmente pero más inestable [34] .

Con los resultados obtenidos del diagrama de bode de la figura 16, Corrobora la interpretación de todas las pruebas realizadas, dejando de manifiesto el comportamiento del acero cuando este se encuentra en contacto con la mezcla bioetanol-gasolina

Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia mezcla gasolina-bioetanol y E100

	R_1 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1		R_2 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2		R_3 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
		CPE_{1-T} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	CPE_{1-P}		CPE_{2-T} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	CPE_{2-P}	
E5	4.546E08	6.281E-07	0.993	1.335E08	1.381E-09	0.895	5.207E07
E10	2.450E09	5.482E-07	0.915	1.249E09	1.382E-09	0.504	8.730E08
E15	6.281E08	1.140E-08	0.920	1.106E09	2.693E-11	0.906	7.319E08
E20	9.3774E07	3.258E-09	0.993	1.051E09	1.078E-11	0.504	5.207E07
E100	13119	9.477E-06	0,762	2,451E09	7,279E-10	0.692	1.082E08

Fuente: Los autores.

La tabla 7 muestra los valores de resistencia y de capacitancia, obtenidos de las simulaciones de los circuitos para todas las concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100), en un tiempo de inmersión de 28 días, donde al aumentar la concentración de bioetanol la resistencia de la solución (R_1) disminuye, debido a que la mezcla se vuelve más conductora, concordando de esta manera con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas y gravimétricas, a mayor contenido de bioetanol, ocurre mayor daño sobre el acero.

A su vez se puede ver como R_2 es mayor que R_3 , para cada mezcla, porque la resistencia a la transferencia de carga disminuye y la velocidad de corrosión

aumenta, también deja claro que los valores de CPE_1 son mayores que los valores de CPE_2 , porque hay mayor contacto del electrolito con la superficie del acero.

La tabla también muestra que los valores de CPE-P varían entre 0,5 y 1, debido a que los óxidos formados son porosos e inestables [35].

6. CONCLUSIONES

- Mediante la técnica gravimétrica y la técnica electroquímica de Tafel, se determinó la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, cuando se encuentra en contacto con la mezcla bioetanol-gasolina siendo 0,9155 mpy para la prueba por pérdida de masa y $1,46E-01\mu A/cm^2$ para la densidad de corriente, clasificando de esta manera al electrolito como un agente corrosivo bajo.
- Al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla, se incrementa el daño sobre la superficie del acero, aunque para el ensayo con E100, al aumentar el tiempo de exposición, no necesariamente aumentó la velocidad de corrosión, por tanto se puede concluir que los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero influyen en la velocidad con la que se corroe el acero.
- La morfología de daño determinada sobre la superficie del acero AISI 1020, corresponde al fenómeno de corrosión localizada, producto de la presencia de agua en la mezcla carburante. En el circuito equivalente desarrollado se ajustaron los componentes que hacen parte de la interfase metal-mezcla carburante, donde se demostró que existen dos capacitores que rigen el comportamiento de las especies sobre la superficie del material.
- Los productos de corrosión formados son hematita y magnetita ambos porosos e inestables, aunque al principio de su formación actúan como una película protectora sobre la superficie del acero, después de formados por su inestabilidad permiten que el proceso de corrosión continúe y por tanto continúe el deterioro sobre la superficie del acero.

7. RECOMENDACIONES

- Utilizar tiempos de inmersión y temperaturas superiores a los desarrollados en este proyecto para dilucidar los productos de corrosión formados, y determinar si los eventos de corrosión localizada encontrados podrían manifestarse como corrosión por picadura dependiendo de las diferentes partes del automotor donde se esté utilizando este material.
- Estudiar el uso de inhibidores que reduzcan la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, cuando se encuentra en contacto con la mezcla bioetanol-gasolina.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://etanol.com.es/index.php/2009/03/10/los-ingenios-en-colombia-apuestan-por-el-etanol/>
2. <http://www.biodisol.com/biocombustibles/cuales-son-las-ventajas-y-las-desventajas-de-usar-etanol-en-lugar-de-gasolina-o-nafta-biocombustibles-bioetanol/>
3. <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia29/HTML/articulo07.htm>
4. http://www.manuelita.com/html/sitio/index.php?view=vistas/es_ES/pagina_219.php
5. J.P.Souza, O.R.Mattos, L.Sathler y H.Takenouti. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. Mayo, 2003, Vol. 27, p 1351-1364.
6. AlbísturGoñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla. Corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de Bioetanol y Gasolina. Marzo, 2008, Vol. 1. [consultado enero del 2010]. Disponible en internet: <http://www.gef.es/Congresos/25/PDF/4-12.pdf>
7. L. Díaz-Ballote, J.F. López-Sansores, L. Maldonado-López, L.F. Garfias-Mesias. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. Septiembre, 2008, [consultado febrero del 2010]. Disponible en internet: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248108004980>
8. H. Jafari, M. H. Idris, A. Ourdjini, H. Rahimi and B. Ghobadian, Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion, Materials and Corrosion 2009, [consultado mayo del 2010]. Disponible en internet: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200905459/abstract>
9. Petra Spitzer, Paola Fisicaro, Steffen Seitz, Rachel Champion, pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize. Abril, 2009, [consultado enero del 2010]. Disponible en internet: <http://www.springerlink.com/content/508663p810j58q7t/>

10. Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh, Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. Octubre, 2009, [consultado junio del 2010]. Disponible en internet: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X10001848>
11. Especificación acero AISI-SAE 1020 [consultado mayo de 2010]. Disponible en internet: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3891/14/34039-14.pdf>
12. Robert Bosch GmbH Bombas_de_combustible_comparativo.pdf, disponible en:
http://rbin.bosch.com/es/es/powerconsumptionemissions/dieselsysteme/dieselsystem/commercialvehiclesystems/injectionsystems/low-pressure_system.html
13. Función del sistema de escape, Tuning de automóviles, España. [consultado julio de 2010]. Disponible en internet: <http://tuning.deautomoviles.com.ar/articulos/escape/funcion.html>
14. Materiales en el sistema de escape [en línea]. UMO, sistema de escape para automotores, Medellín, Colombia. [consultado julio de 2010]. Disponible en internet: <http://www.umo.com.co/espanol/materiales.htm>
15. H. H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook 2da ed. (ed. R. W. Revie) (John Wiley & Sons, Londres, 2000).
16. JONES, Denny A. Principles and Prevention of Corrosion. Second edition. Prentice Hall.
17. ZHENG, J Electrochemical Techniques for Corrosion Testing & Monitoring. METALogic.v Electrochemical Techniques for Corrosion Testing & Monitoring – for PLAN HT6. Dec 2000
18. ACERO, Lucia, CASTRILLON, Gina. Evaluación de la Corrosión de un Acero SAE AISI 1020 en presencia de la mezcla Acida salmuera/H₂S/CO₂, en un sistema a escala piloto, usando técnicas electroquímicas. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER 2004.
19. <http://publishing.yudu.com/Library/Ay2z7/corrosion/resources/4.htm>

20. Félix Cesáreo Gómez de León Manual para ingenieros 2004, disponible en:
http://books.google.com.co/books?id=B6tV_j4ofmQC&pg=PA57&dq=corrosion+por+picado&hl=es&ei=zjWZTLz_EIH68Aasn_B-&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCcQ6
21. Etanol, Cadena Agroindustrial, Nicaragua, 2004. [consultado agosto 2010].
 pág. 5-10
22. MAG, RUTA, DFID, Fortalece, IICA, IFAD, IFPRI, El salvador, Estrategia de
 crecimiento económico rural y reducción de la pobreza, Noviembre de 2004.
 [consultado agosto 2010]. pág. 44-58
23. GARCIA, Juan Manuel y GARCIA, José Ángel. Biocarburantes Líquidos:
 Biodiesel y Bioetanol. Fundación para el conocimiento Madrid. CEIM. p 405-
 416. 2006.
24. ZORRILLA, Héctor H. webmaster de Tuning de automóviles, Bs As,
 Argentina. Video que nos muestra los efectos de los carburantes sobre los
 automóviles y las partes del sistema de combustible disponible en
<http://tuning.deautomoviles.com.ar/articulos/combustible/filtro.html>
25. GRÁGEDA, Zegarra y MONTESINOS, Susana. Aplicaciones de
 microscopia electrónica de barrido (SEM). Facultad de ciencias físicas y
 matemáticas del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
 disponible en: <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>
26. GOMEZ, Orlando. Aleaciones Hierro Carbono, Bucaramanga, 1989-
27. KEHL, George I. Fundamentos de la práctica metalográfica. Madrid. Pág 27.
28. MENDOZA F, Juan. DURÁN R, Rubén y GENESCÁ L, Joan.
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión [artículo de
 internet]: <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIE-IMP-UNAM.PDF>
29. ASTM D4806 - 10 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for
 Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel
30. ASTM G31 - 72(2004) Standard Practice for Laboratory Immersion
 Corrosion Testing of Metals

31. ASTM G1 - 03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
32. ASTM G3 - 89(2010) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing
33. K. Xiao, Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel. *Journal of Iron and Steel Research, International* 15 (2008) 42-48.
34. J. Ross Macdonald, Evgenij Barsoukov. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Second Edition, 2005.
35. Robert Cottis, Stephen Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise* B.C Syrett, Series Editor.

ANEXOS

ANEXO A. Caracterización del acero AISI 1020

	Date: 21/06/2010 Time: 9:52:16	Edificando futuro									
List of Analyses Time of Analysis: 17:50:15											
SampleNo	Muestra	UIS..	Program Fe110								
	Al	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Wert	0,00391	0,00117	0,162	<0,0001	<0,0050	0,0190	0,0152	98,8	0,670	<0,0050	~0,0120
	Nb	Ni	P	S	Sb	Si	Sn	Ti	V	W	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Wert	0,00225	0,0170	0,0153	0,0215	0,00533	0,195	<0,0010	<0,0010	0,00207	<0,0100	

Fuente: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC)

ANEXO B. Caracterización 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	53,1	58,20	55,60
Índice de refracción (20°C)		D-1218	1,3577	1,4282	1,4402	1,4114	1,423
Contenido de agua	ppm	D-1744	4083,80	201,00	320,00	518,00	565,00
% v/v de etanol	%	D-5845	99,96	0	0	10,28	10,16
Presión de vapor Reid (37,8°C)	kPa	D-323	18,33	55,14	55,14	54,38	56,24
% p/p de azufre	%	D-4294	0	0,07	0,07	0,02	0,03
Corrosión en lamina de cobre (50°C)	dosificación	D-130	1a	1a	1a	1a	1a
RON		D-2699	120	84,80	93,40	84,30	93,30
MON		D-2700	98	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			77,85	75,83	98,58	102,81
Herrumbre	clasificación	D-885	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	317,80	313,40
10%	K			333,40	335,40	330,00	327,80
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	41,80	51,10	50,50
% v/v a 190°C)	%			93,80	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-8623					
Parafínicos			0	12,37	6,86	16,82	10,61
Isoparafínicos			0	30,90	26,12	29,09	25,85
Aromáticos			0	22,07	30,68	16,24	22,78
Benceno			0	0,86	0,66	0,75	0,70
Naftenos			0,02	10,54	7,52	12,-0	9,61
Olefinas			0,01	18,19	22,15	11,83	15,93
Oxigenados			99,97	0,37	0,52	10,41	10,82
No identificados			0	1,74	1,61	1,38	1,16
C12+			0	3,78	5,57	1,92	3,27

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

Fuente: Torres Jaime; Molina Daniel.

ANEXO C. Caracterización del bioetanol



Manuelita S.A.
NIT 8913000241
ÁREA LABORATORIO PA

No. 65824

RESULTADO DE ANÁLISIS

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

CARACTERÍSTICA	UNIDAD	RESULTADO DEL ANÁLISIS	ESPECIFICACIÓN (RESOLUCIÓN 1586 DEL 27)		MÉTODO PRUEBA
ETANOL ANHIDRO EN TANQUE DE ALMACENAMIENTO			TABLA 1A		
COLOR PARA EL ALCOHOL		INCOLORO	Incoloro	Incoloro	VISUAL
ASPECTO		NOTA 1	Nota 1	Nota 1	VISUAL
ACIDEZ TOTAL (ACIDO ACÉTICO)	mg/L	24.40		56	ABNT/NBR 9800
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	uS/cm	76		500	ABNT/NBR 10547
DENSIDAD A 20 °C	Kg/L	789.70		791.5	ASTM D4052
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Vol	99.90	99.5		Método F1a]
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Masa	99.79	99.2		Método F1a]
ALCALINIDAD		NEGATIVA	Negativo	Negativo	ABNT/NBR 9800
MATERIAL NO VOLÁTIL A 105°C	mg/L	0.20000		30	NBR 9911
ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE			TABLA 1B		
DENSIDAD A 20 °C (VEHÍCULO)	Kg/L	789.00		791.5	ASTM D4052
% ETANOL (VEHÍCULO)	%Vol	97.87	95.3		
CONTENIDO DE AGUA	%Vol	0.0800		07	ASTM E 1094-05
CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE	%Vol	2.04	2	3	NOTA 3
TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE	°F	78.9	Nota 2	Nota 2	
PH		8.09	6.5	9.0	ASTM D423
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH.)	uS/cm	78			ABNT/NBR 10547

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

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

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

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

JORGE F. CASAS D.

ADRIANA ESCOBAR A.

Fuente: Manuelita S.A.

ANEXO D. Hoja de datos seguridad del alcohol etílico

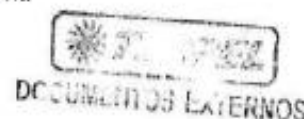


Fecha Revisión: 10/05/99

TELEFONOS DE EMERGENCIA: CISPROQUIM 9800-916012 - (1) 2886012

IDENTIFICACIÓN

Sinónimos: Etanol, Alcohol anhidro, Metil carbinol, Alcohol Desnaturalizado.
Fórmula: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Composición: Etanol: 92.3%, Isopropanol: >1%, Metanol: >1%.
Número Interno:
Número CAS: 64-17-5
Número UN: 1170
Clases UN: 3.2
Usos: Disolvente para resinas, grasa, aceites, ácidos grasos, hidrocarburos, hidróxidos alcalinos. Como medio de extracción por solventes, fabricación de intermedios, derivados orgánicos, colorantes, drogas sintéticas, elastómeros, detergentes, soluciones para limpieza, revestimientos, cosméticos, anticongelante, antisépticos, medicina.



PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Apariencia: Líquido incoloro volátil de olor característico y agradable.
Gravedad Específica (Agua=1): 0.7893 / 20°C
Punto de Ebullición (°C): 78 - 79
Punto de Fusión (°C): -114
Densidad Relativa del Vapor (Aire=1): 1.60
Presión de Vapor (mm Hg): 44.0/20°C
Viscosidad (cp): N.R.
pH: N.A.
Solubilidad: Soluble en agua, alcohol metílico, éter, cloroformo, acetona y benceno.

Fuente: Manuelita S.A.

ANEXO E. Manejo del reactivo inflamable

RIESGOS DE INCENDIO Y/O EXPLOSIÓN

Punto de inflamación (°C):	17 c.c.
Temperatura de autoignición (°C):	422 Limites de
inflamabilidad (%V/V):	3.3 - 19

Peligros de incendio y/o explosión:

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

Productos de la combustión:

Se liberan óxidos de carbono.

Precauciones para evitar incendio y/o explosión:

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

Procedimientos en caso de incendio y/o explosión:

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

Agentes extintores del fuego:

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

ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION

Almacenamiento: Lugares ventilados, frescos y secos. Lejos de fuentes de calor e ignición. Separado de materiales incompatibles. Rotular los recipientes adecuadamente. Depositar en contenedores herméticamente cerrados. Los equipos eléctricos y de iluminación deben ser a prueba de explosión.

Tipo de recipiente:

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

Fuente: Manuelita S.A.

PROCEDIMIENTOS EN CASO DE ESCAPE Y/O DERRAME

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

EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL/CONTROL EXPOSICIÓN

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

Control de Emergencias:

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

Controles de Ingeniería:

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

INFORMACIÓN TOXICOLOGICA

DL50 (oral, ratas) = 7.06 g/kg

INFORMACIÓN ECOLÓGICA

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

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Estable bajo condiciones normales.

Incompatibilidades o materiales a evitar:

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

Fuente: Manuelita S.A.

EFFECTOS PARA LA SALUD

Límites de exposición ocupacional:

TWA: 1000 ppm

STEL: N.R.

TECHO (C): N.R.

IPVS: N.R.

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

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

Piel: Resequedad.

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

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

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: Trasladar al aire fresco. Si no respira administrar respiración artificial. Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Mantener la víctima abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.

Ingestión: Lavar la boca con agua. Inducir al vómito. No administrar eméticos, carbón animal ni leche. Buscar atención médica inmediatamente (puede tratarse de alcohol desnaturalizado).

Piel: Lavar la piel con abundante agua. Retirar la ropa contaminada y lávela con abundante agua y jabón.

Ojos: Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica.

Fuente: Manuelita S.A.

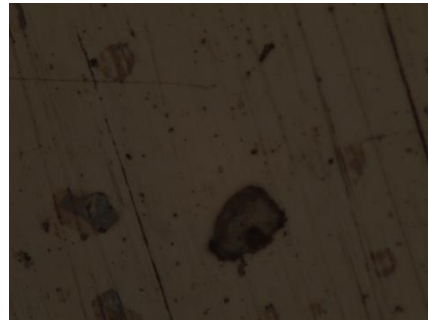
ANEXO F. Metalografía del acero a diferentes tiempos en mezclas E5, E10 y E15

Metalografía del acero en diferentes tiempos de inmersión en una mezcla E5, observada en el microscopio a 20X

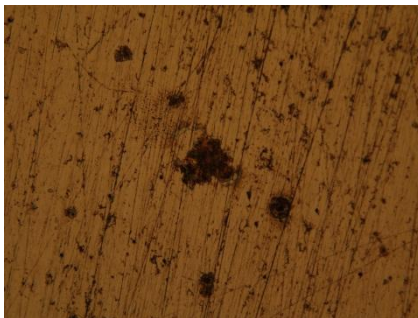
(12a). 7 días de inmersión



(12b). 14 días de inmersión



(12c). 21 días de inmersión



(12d). 28 días de inmersión



Fuente: Los autores.

Metalografía del acero en diferentes tiempos de inmersión en una mezcla de E10,
vistas en el microscopio a 20X

(13a). 7 días de inmersión.



(13b). 14 días de inmersión.



(13c). 21 días de inmersión.



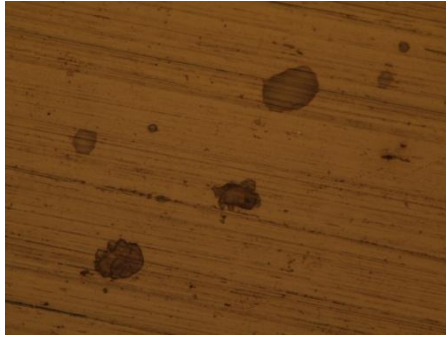
(13d). 28 días de inmersión



Fuente: Los autores.

Metalografía del acero a diferentes tiempos de inmersión en una mezcla E15, vistas en el microscopio a 20X.

(14a). 7 días de inmersión



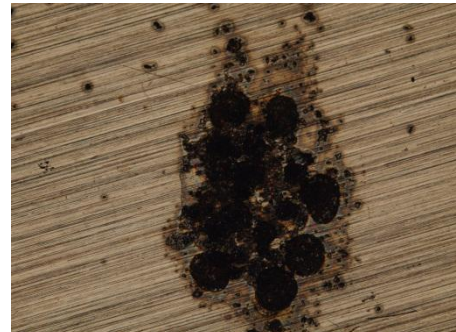
(14b). 14 días de inmersión.



(14c). 21 días de inmersión.



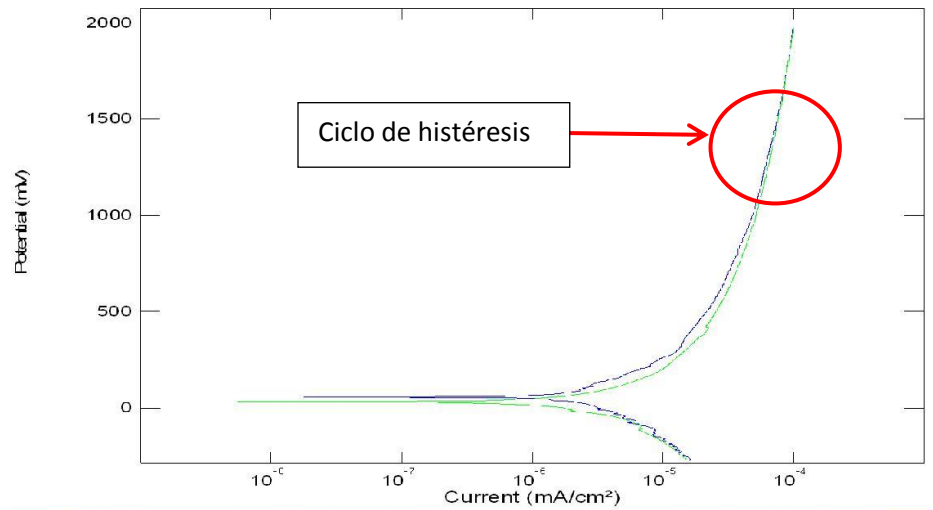
(14d). 28 días de inmersión.



Fuente: Los autores.

ANEXO G. Curva potenciodinámica del acero en una mezcla E20 a un tiempo de inmersión de 28 días.

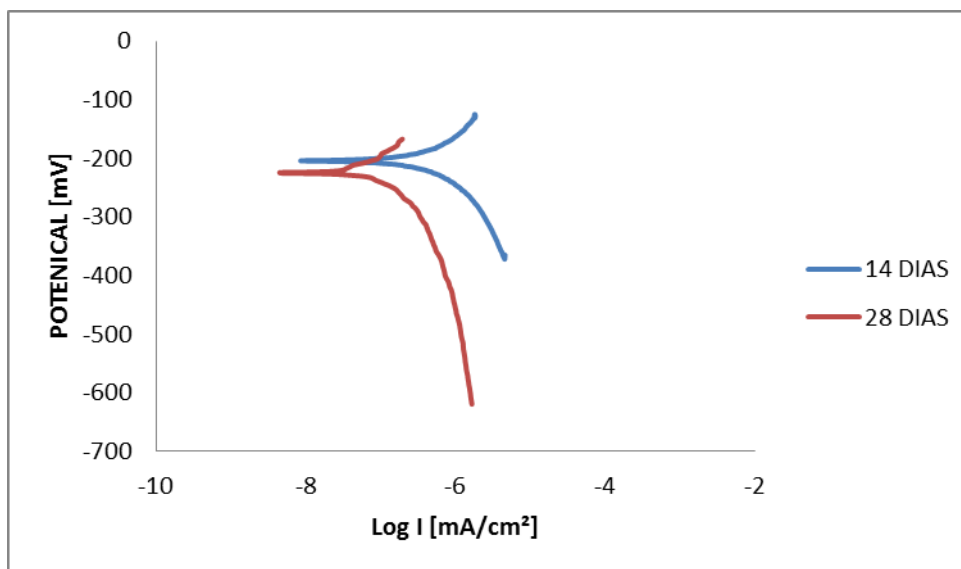
Curva potenciodinámica del acero en mezcla E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.



Fuente: Los autores.

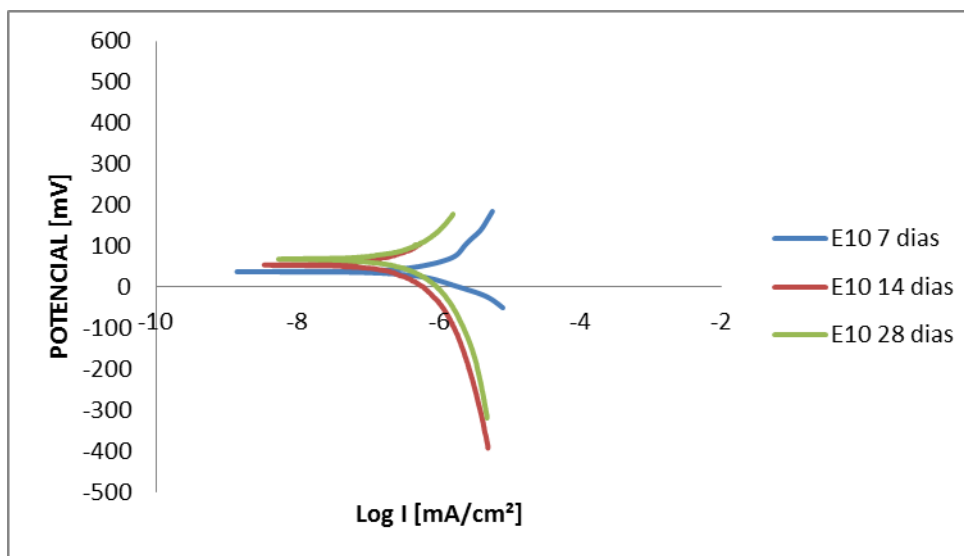
ANEXO H. Curvas Tafel mezcla E5 y E10 a diferentes tiempos de inmersión.

Curvas Tafel en una mezcla E5 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores.

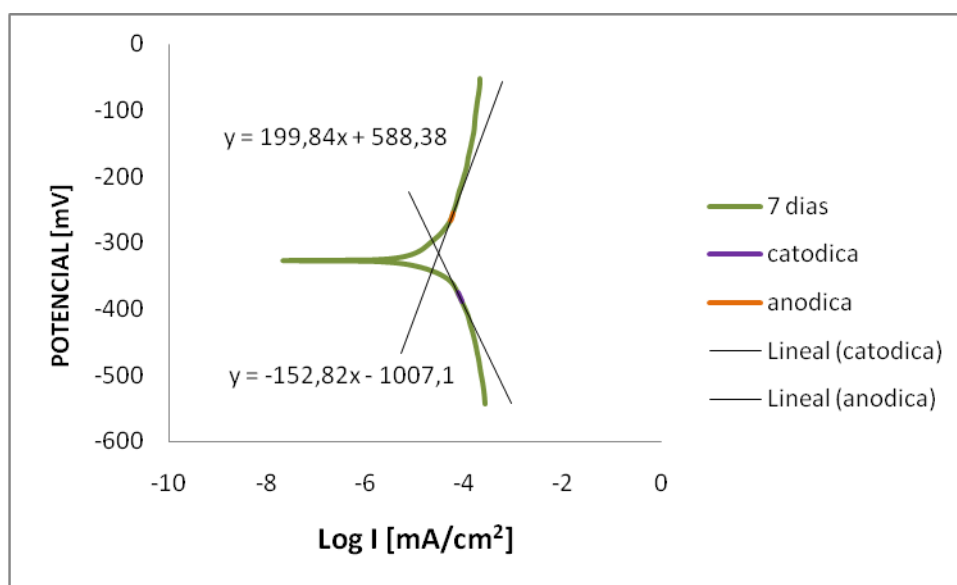
Curvas Tafel en una mezcla E10 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores.

ANEXO I. Cálculo de las pendientes anódicas y catódicas mediante extrapolación de Tafel

Este anexo muestra cómo se determinaron las pendientes anódicas y catódicas, el valor usado como referencia fue el valor del potencial de corrosión, desde ese punto se tomaron $\pm 50\text{mV}$, y se hizo una regresión a 5 puntos cercanos a estos valores para determinar la ecuación de la pendiente y con esta ecuación calcular los valores correspondientes a las pendientes (anódica y catódica) y el valor de la corriente de corrosión respectivas para cada gráfica.



Fuente: Los autores.

La grafica tomada para este anexo corresponde a la mezcla E20 durante un tiempo de 7 días de inmersión, el valor de potencial para el cálculo corresponde a $E_{\text{corr}} = -326,94\text{mV}$, y los valores que se tomaron para la regresión fueron los siguientes:

	Log I [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Potencial [mV]
Catódicas	-4,062	-386,2
	-4,068	-385,3
	-4,074	-384,4
	-4,080	-383,5
	-4,086	-382,6
Anódicas	-4,258	-263,07
	-4,254	-262,2
	-4,250	-261,34
	-4,246	-260,47
	-4,242	-259,61

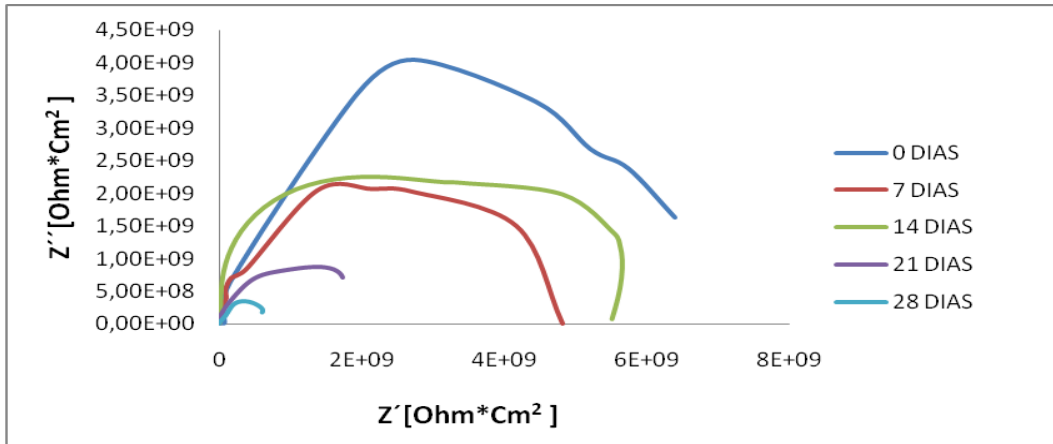
Estos valores se graficaron y se le hallo la ecuación del grafico obteniendo:

- Ecuación anódica: $y = 199,84x + 588,38$
- Ecuación catódica: $y = -152,82x - 1007,1$

Con estas ecuaciones se despeja el valor de x (Log I) para un mismo valor de “y” (potencial de corrosión), que corresponde al valor de la corriente de corrosión.

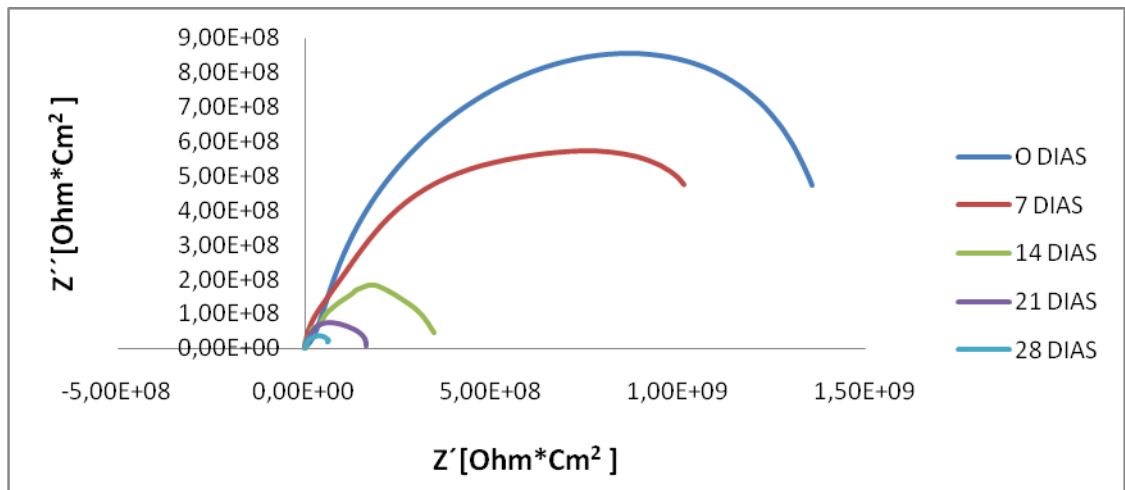
ANEXO J. Diagramas Nyquist mezcla E5 y E10 a diferentes tiempos de inmersión.

Diagrama Nyquist en una mezcla E5 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores

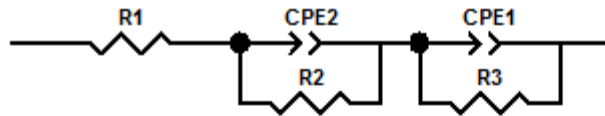
Diagrama Nyquist en una mezcla E10 a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: Los autores

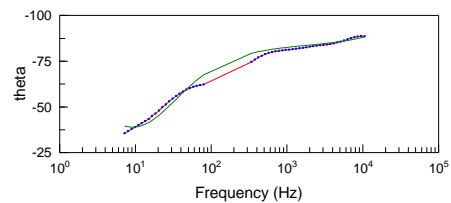
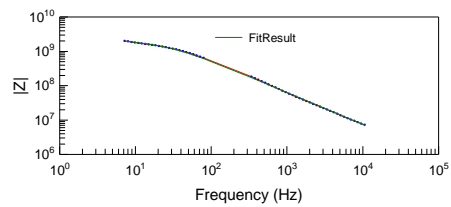
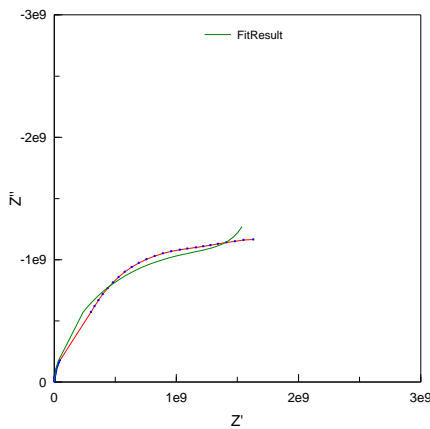
ANEXO K. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero AISI 1020 en mezcla E5, E10, E15 y E20 en 28 días de inmersión.

Modelo de circuito equivalente en una mezcla E5 para un tiempo de inmersión de 28 días



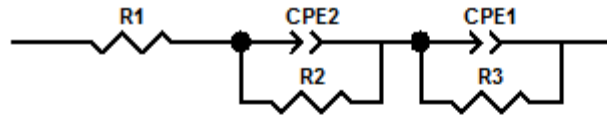
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	4,5457E08	1,6656E07	2,6424
CPE2-T	Free(±)	6,2812E- 07	8,5372E-14	1,5571
CPE2-P	Free(±)	0,99339	0,0066059	0,61969
R2	Free(±)	1,3352E08	2,046E07	1,9454
CPE1-T	Free(±)	1,3816E-09	4,5899E-09	8,6525
CPE1-P	Free(±)	0,89459	0,4694	4,1725
R3	Free(±)	5,2071E07	4,8977E07	4,058

Chi-Squared: 0,00054257
 Weighted Sum of Squares: 0,0077665



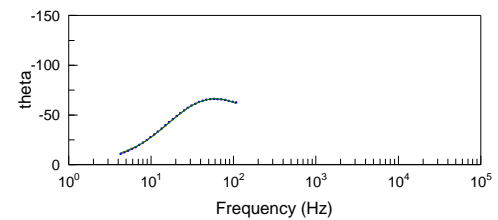
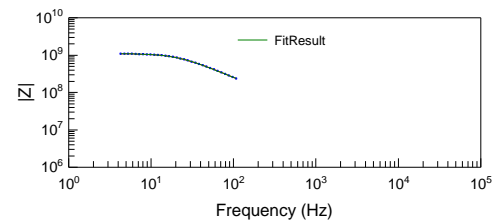
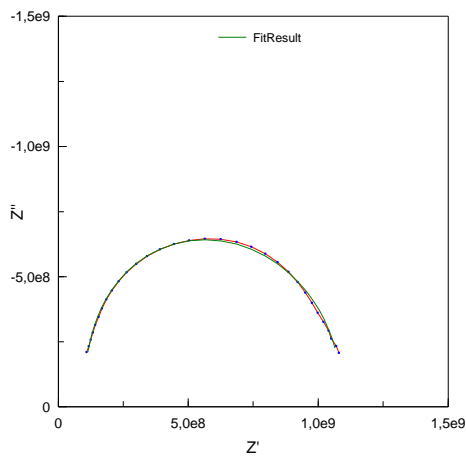
Fuente: Los autores

Modelo de circuito equivalente en una mezcla E10 para un tiempo de inmersión de 28 días



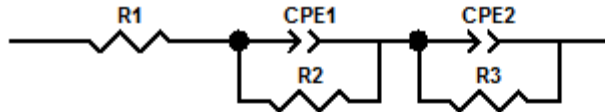
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	2,4501E09	1,6656E07	6,9737
CPE1-T	Free(±)	5,4826E-07	8,5372E-14	1,5571
CPE1-P	Free(±)	0,91481	0,0066059	0,61969
R2	Free(±)	1,2495E09	2,046E07	1,9454
CPE2-T	Free(±)	1,3816E-09	4,5899E-09	2,2197
CPE2-P	Free(±)	0,5039	0,4694	0,96884
R3	Free(±)	8,7307E08	4,8977E07	4,058

Chi-Squared: 0,000194475
 Weighted Sum of Squares: 0,0077665



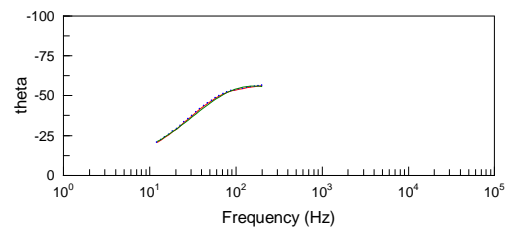
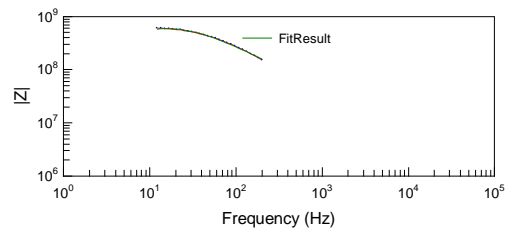
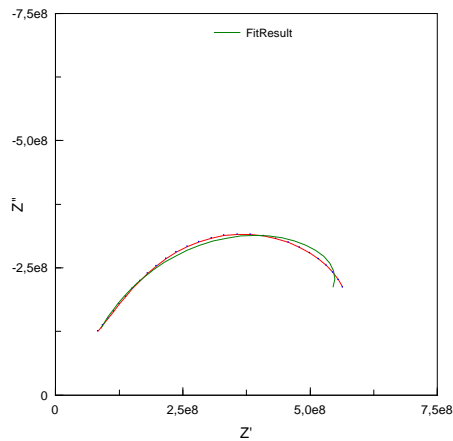
Fuente: Los autores

Modelo de circuito equivalente en una mezcla E15 para un tiempo de inmersión de 28 días



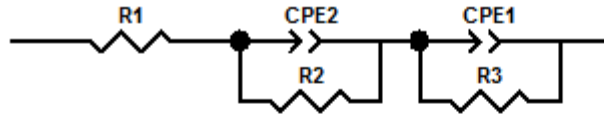
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	6,2812E08	2,9319E06	6,7868
CPE1-T	Free(±)	1,1402E-08	4,2733E-13	37,479
CPE1-P	Free(+)	0,92001	0,075151	3,6182
R2	Free(±)	1,1061E09	7,0276E-13	6,2651
CPE2-T	Free(+)	2,6934E-11	6,1195E-13	5,7406
CPE2-P	Free(±)	0,90554	0,010097	1,115
R3	Free(±)	7,3198E08	1,6138E07	2,2047

Chi-Squared: 0,00061067
 Weighted Sum of Squares: 0,029923



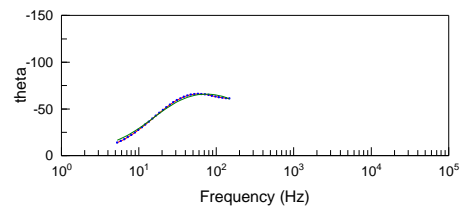
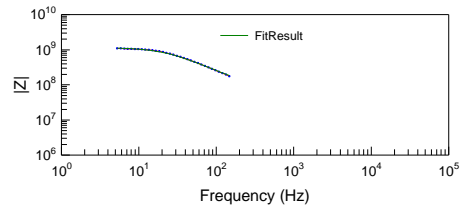
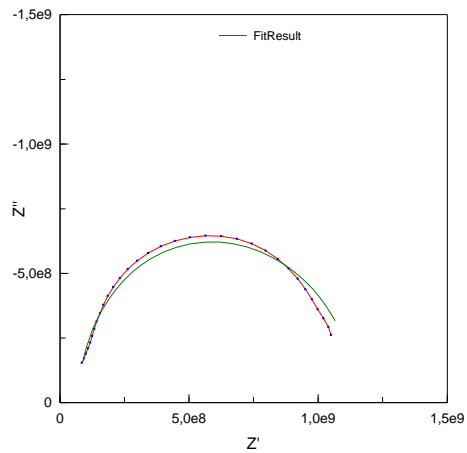
Fuente: Los autores

Modelo de circuito equivalente en mezcla E20 para un tiempo de inmersión de 28 días



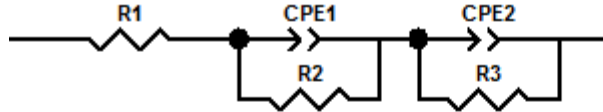
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	9,3774E07	1,6656E07	7,762
CPE1-T	Free(±)	3,2578E-09	8,5372E-14	1,5571
CPE1-P	Free(±)	0,99339	0,0066059	0,61969
R2	Free(±)	1,0517E09	2,046E07	1,9454
CPE2-T	Free(±)	1,0781E-11	4,5899E-09	2,513
CPE2-P	Free(±)	0,5039	0,4694	3,153
R3	Free(±)	5,2071E07	4,8977E07	4,058

Chi-Squared: 0,00013625
 Weighted Sum of Squares: 0,0077665



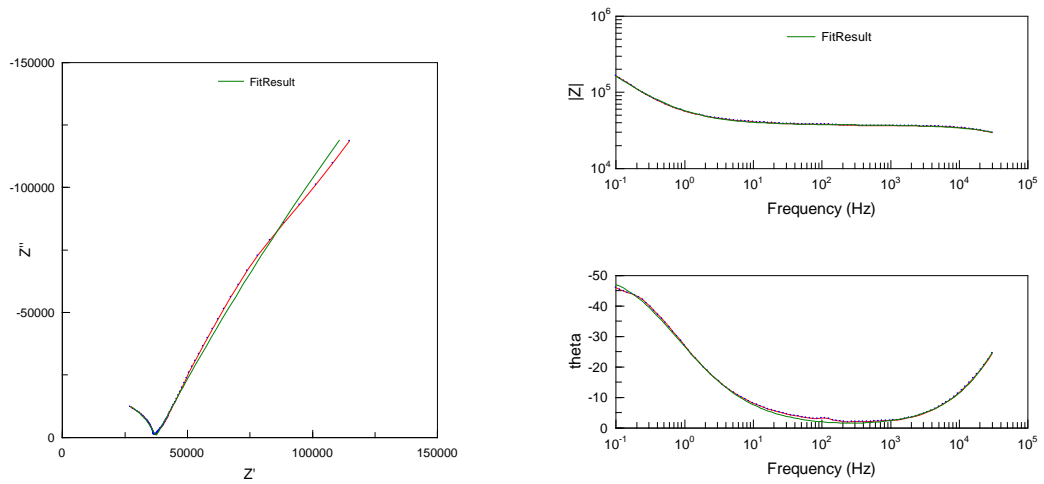
Fuente: Los autores

Modelo de circuito equivalente en bioetanol puro E100 para un tiempo de inmersión de 28 días



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(\pm)	13119	4629,6	5,289
CPE1-T	Free(+)	9,4766E-06	6,1527E-11	8,4519
CPE1-P	Free(+)	0,7616	0,015922	2,0906
R2	Free(+)	2,4501E09	4660,5	9,2454
CPE2-T	Free(+)	7,2797E-10	5,6234E-08	0,5934
CPE2-P	Free(+)	0,69177	0,0035493	0,51308
R3	Free(+)	1,0816E08	2,5586E05	4,237

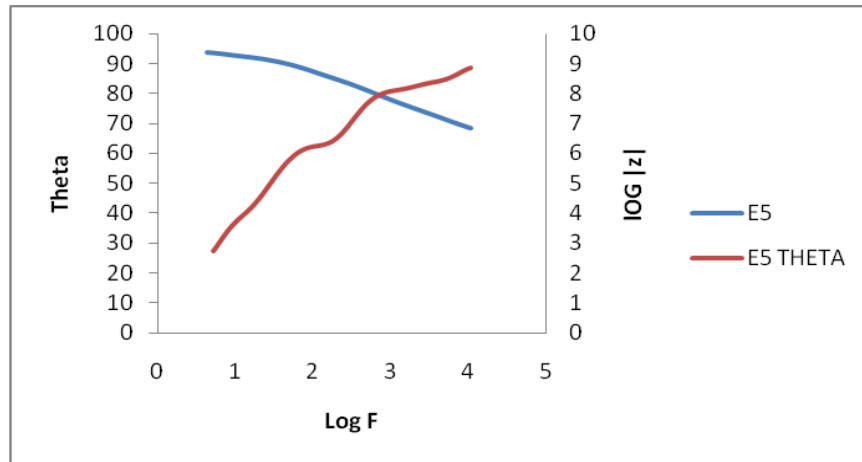
Chi-Squared: 0,00087117
 Weighted Sum of Squares: 0,16814



Fuente: Los autores.

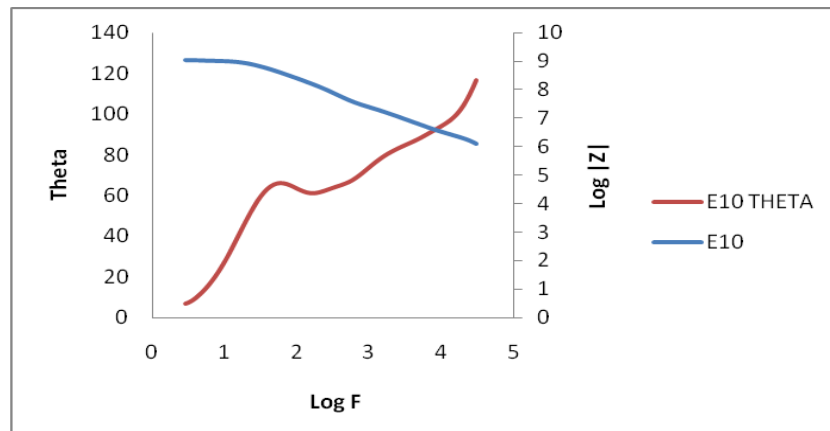
ANEXO L. Diagrama de Bode en mezclas E5, E10, E15 y E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.

Diagrama de Bode para una mezcla E5 para un tiempo de inmersión de 28 días.



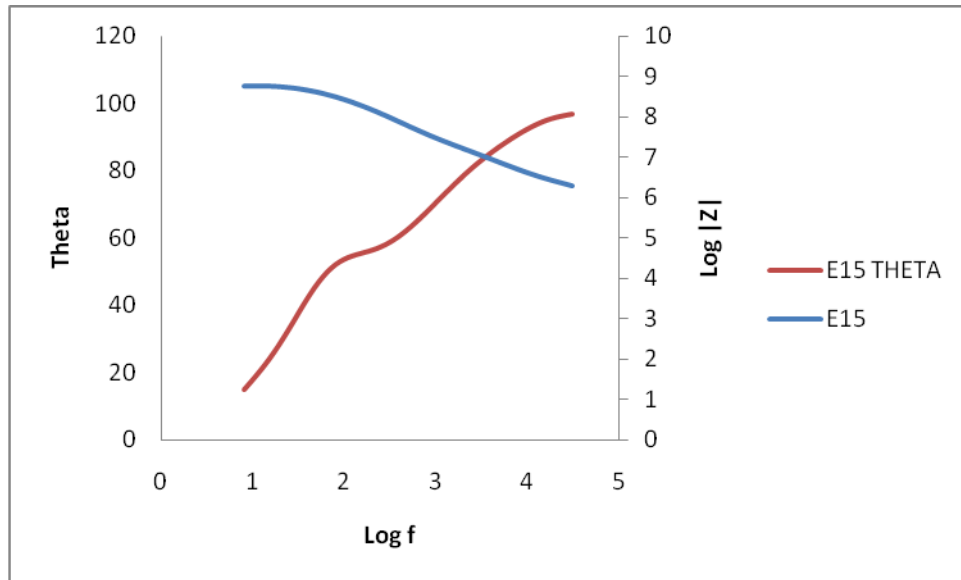
Fuente: Los autores.

Diagrama de Bode para una mezcla E10 en un tiempo de inmersión de 28 días.



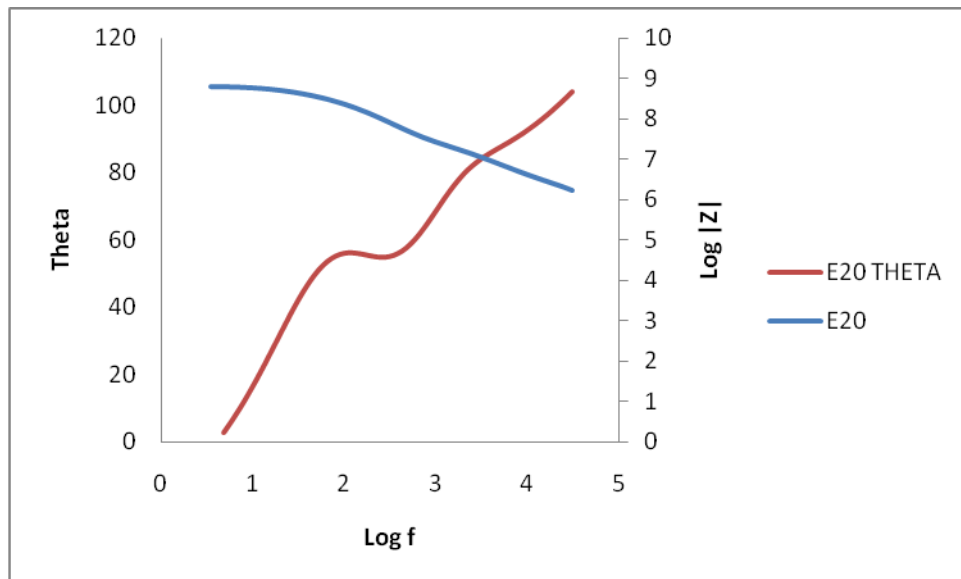
Fuente: Los autores.

Diagrama de bode para E15 en un tiempo de inmersión de 28 días.



Fuente: Los autores

Diagrama de Bode para E20 en un tiempo de inmersión de 28 días.



Fuente: Los autores.