

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO
ALSICO A380 EN CONTACTO CON MEZCLAS DE GASOLINA Y BIOETANOL
(5%-20%) POR TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS**

**HARRISON ORTIZ PATIÑO
FERMÍN MARTÍNEZ TORRES**

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

2012

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO
ALSICO A380 EN CONTACTO CON MEZCLAS DE GASOLINA Y BIOETANOL
(5%-20%) POR TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS**

**HARRISON ORTIZ PATIÑO
FERMÍN MARTÍNEZ TORRES**

**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 INGENIERIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

Doy gracias a Dios, al señor Jesucristo y al Espíritu santo, que me han mostrado el camino y me dieron fortaleza y dirección para llegar a este punto de mi vida, ya que han sido mi compañía toda mi vida.

A mis padres Nelson y Luz Marina que sin el apoyo brindados por ellos no hubiese sido posible culminar esta etapa de mi vida.

A mis hermanas Marlyn Y Nelcy que me brindaron su ánimo y alegría incondicional cada día de mi vida.

A mi novia Jenny que gracias a su amor y apoyo mis tristezas se convirtieron en alegrías.

A mis sobrinos Andrea, María, Jheison, Julián, Guido, Santiago y demás familiares ya que los quiero mucho y forman parte de mi futuro profesional.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

Harrison Ortiz Patiño

DEDICATORIA

A DIOS JEHOVA, TODO PODEROSO, que fue él quien me brindó la oportunidad de entrar a la universidad, y fue él quien me ha suplido de necesidades, atener fortaleza con las diferentes dificultades que se presentaron durante este proceso de formación en mi vida profesional.

A mis padres Luis Martínez y Ofelia Torres, que son los que me han brindado cariño y amor necesarios para poder cumplir este logro tan importante como es la culminación de mi estudios universitarios.

A mis hermanos Luis Alfonso y María Angélica, que con su llegada hace tres años me fortaleció y me ánimo para culminar este logro tan importante para mi vida profesional.

A mí prima Xiomy, que fue la primera persona que me incentivo, me motivo para ingresar a la universidad, a mis tías Luz Olivia y Alba, a mi abuela Clementina que ha sido un motor para salir adelante darle esta alegría a ella y a toda mi familia en general que aportaron su granito de arena, que me brindaron su apoyo incondicional e hicieron que este camino fuera más llevadero.

A mí novia Silvia Fernanda que en estos dos últimos años se ha convertido en un apoyo incondicional, que me ha brindado en los momentos de dificultad.

A mis amigos y compañeros de universidad, las hermanas García, Joxi y Viviana, Laura, Paola, Sergio, Henry, Diego Vesga, Tita, Dora, el Peña, Chiqui, el Deiver, en fin a todas y cada una de las personas que hicieron parte de este logro para mi vida profesional.

FERMIN MARTINEZ TORRES.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por nuestras familias que han sido nuestro apoyo incondicional en cada uno de los objetivos propuestos por nosotros.

Agradecemos de una manera sincera y especial al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros por brindarnos su apoyo, confianza y por aceptarnos para realizar este trabajo de grado bajo su dirección, además de su capacidad para guiar nuestras ideas, también le agradecemos por facilitarnos los medios suficientes para llevar a cabo este trabajo de investigación.

Al ingeniero Orlando Aguirre por ser un gran docente y director, una persona siempre dispuesta a ayudar, y también por querer lo mejor para la escuela de ingeniería metalúrgica.

Al doctor Hugo Armando Estupiñán, por su asesoría académica y amplios conocimientos en el desarrollo de esta tesis.

Al M.Sc. ing Custodio Vásquez, es un excelente maestro y persona, agradecemos por compartir sus conocimientos al desarrollo integral de los ingenieros metalúrgicos.

A cada uno de los miembros del GIC, gracias por su colaboración y apoyo.

A nuestros amigos de la universidad: Fishi, Liliana, Laura, Diego, Jaime, Deiber, Rafael y a todos los miembros de grupo de biocombustibles, gracias a todos por aportar algo a este trabajo de investigación, también a nuestros profesores que contribuyeron a nuestra formación profesional como ingenieros.

A la empresa TERPEL.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN | 18 |
| 1. OBJETIVOS | 19 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 19 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 2. ESTADO DEL ARTE | 20 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 22 |
| 3.1 CORROSIÓN EN EL ALUMINIO | 22 |
| 3.1.1 Aleaciones de aluminio en la industria automotriz | 22 |
| 3.2 CORROSIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO | 24 |
| 3.3 TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN | 25 |
| 3.3.1 Método gravimétrico | 25 |
| 3.3.2 Técnicas electroquímicas | 26 |
| 3.4 BIOETANOL | 27 |
| 3.4.1 Bioetanol como combustible | 28 |
| 3.4.2 Compatibilidad de los materiales con el bioetanol | 29 |
| 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 30 |
| 4.1 VARIABLES DEL SISTEMA | 31 |
| 4.1.1 Diseño experimental estadístico | 31 |
| 4.2 PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYOS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICA | 32 |
| 4.2.1 Probetas de trabajo | 32 |
| 4.2.2 Preparación del electrolito | 33 |
| 4.2.3 Caracterización del material de trabajo | 33 |
| 4.3 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS | 34 |

| | |
|--|----|
| 4.3.1 Electroodos utilizados | 34 |
| 4.4 ENSAYOS REALIZADOS | 35 |
| 4.4.1. Ensayo gravimétrico | 35 |
| 4.4.2. Ensayos electroquímicos | 35 |
| 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 38 |
| 5.1. ANALISIS MICROESTRUCTURAL | 38 |
| 5.2. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR GRAVIMETRÍA (PÉRDIDA DE MASA) | 39 |
| 5.3. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) | 45 |
| 5.3.1. Circuito equivalente | 48 |
| 5.4. EXTRAPOLACIÓN TAFEL | 52 |
| 6. CONCLUSIONES | 56 |
| 7. RECOMENDACIONES | 57 |
| BIBLIOGRAFÍA | 58 |
| ANEXOS | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Cabezas de pistones | 23 |
| Figura 2. Proceso de obtención de bioetanol | 28 |
| Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental | 30 |
| Figura 4. Pérdida de masa de las probetas en ensayo de inmersión | 41 |
| Figura 5. Diagramas de Nyquist de la aleación de aluminio Alsico A380 en 20% Etanol a diferentes tiempos de exposición. | 46 |
| Figura 6. Diagramas de Nyquist de la aleación de aluminio Alsico A380 en 100% Etanol a diferentes tiempos de exposición. | 48 |
| Figura 7. Circuito eléctrico utilizado para describir el sistema electroquímico aleación de Aluminio/Biocombustible. | 49 |
| Figura 8. Curvas Tafel E20 (mezcla gasolina/bioetanol) | 52 |
| Figura 9. Curvas Tafel E100 (mezcla gasolina/bioetanol) | 53 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Elementos y propiedades mecánicas | 23 |
| Tabla 2. Variables del sistema | 31 |
| Tabla 3. Distribución de probetas | 31 |
| Tabla 4. Resultados de la técnica gravimétrica | 40 |
| Tabla 5. Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol) | 51 |
| Tabla 6. Valores de los parámetros determinados mediante la técnica de extrapolación Tafel | 55 |

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Fotografía 1. Probeta de trabajo | 32 |
| Fotografía 2. Electrodo utilizados | 34 |
| Fotografía 3. Montaje gravimétrico | 35 |
| Fotografía 4. Montaje para ensayos electroquímicos | 36 |
| Fotografía 5. Microestructura Alsico A380 | 38 |
| Fotografía 6. Análisis EDX de aleación aluminio Alsico A380 (blanco) | 42 |
| Fotografía 7. Análisis EDX de aleación de aluminio Alsico A380 (blanco) | 43 |
| Fotografía 8. Análisis EDX de aleación de aluminio Alsico A380 a 28 días de inmersión para E100 | 44 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| ANEXO A. Caracterización del bioetanol | 62 |
| ANEXO B. Composición química de aleación de aluminio Alsico A380 | 63 |
| ANEXOC. Caracterización de la gasolina | 65 |
| ANEXO D. Equipos utilizados para ensayos electroquímicos | 66 |
| ANEXO E. Diagramas Bode para todas las concentraciones a diferentes tiempos de inmersión | 67 |
| ANEXO F. Porcentaje de error del circuito equivalente (EIE) | 69 |

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO ALSICO A380 EN CONTACTO CON MEZCLAS DE GASOLINA Y BIOETANOL (5%-20%) POR TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS

AUTORES: ORTIZ PATIÑO Harrison y MARTINEZ TORRES Fermín**

PALABRAS CLAVES: Gasohol, técnicas electroquímicas.

La creciente demanda de muchas industrias para mejorar las propiedades de los materiales ha estimulado el desarrollo de nuevos materiales, en especial en la industria automotriz. En este contexto se han considerado aleaciones de Al-Si, particular interés son las de Al-Si-Cu. La aleación de aluminio Alsico A-380 es una aleación estructural, muy empleada en la industria automovilística, especialmente en la producción de pistones. Tienen la ventaja de añadir menos peso con bajo coeficiente de expansión térmica y excelentes propiedades mecánicas, sobre todo resistencia al desgaste a altas temperaturas. Todavía falta por estudiar más su resistencia a la corrosión en biocombustibles (Gasohol). El propósito de este trabajo fue investigar el efecto del porcentaje de etanol en la mezcla (Gasohol) sobre la velocidad de corrosión de esta aleación. En esta investigación fueron utilizadas las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y Tafel, para evaluar la resistencia a la corrosión de una aleación Alsico A-380 en 5%, 10%, 15%, 20% y 100% Etanol (Gasohol) y tiempos de exposición 7, 14, 21 y 28 días.

Se observó que las velocidades de corrosión fueron bajas, correspondiendo a un incremento en la resistencia a la corrosión, debido a la formación de una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre el material.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. Director: Ph. D. Dario Yesid Peña Ballesteros.

SUMMARY

TITLE: CORROSION EVALUATION IN A ALLOY OF ALUMINUM AL-SI-CO A380 IN CONTACT WITH MIXTURES OF GASOLINE AND BIOETHANOL (5% -20%) BY ELECTROCHEMICAL GRAVIMETRIC TECHNIQUES.

AUTHORS: ORTIZ PATIÑO Harrison and MARTINEZ TORRES Fermín**

KEY WORDS: Gasohol, electrochemical techniques.

the growing demand in many industries to make better the properties of the materials, has stimulated the development of new materials, special in automotive industries. in this context you can find alloys of Al-Si. with a particular interest in alloys of Al-Si-Cu. the alloy of aluminium Al-Si-Co A-380 is a structural alloy, very employed in the automotive industry, specially in the production of pistons. they have the advantage to add less weight with low coefficient of thermal expansion and excellent mechanical properties, Especially wear resistance at high temperatures. Still, it remains to further study their resistance to corrosion in fuels (Gasohol). The purpose of this study was to investigate the effect of the percentage of ethanol in the blend (gasohol) on the corrosion rate of this alloy. Were used in this investigation techniques electrochemical impedance spectroscopy and Tafel, to evaluate the corrosion resistance of an alloy Al-Si-Co A-380 at 5%, 10%, 15%, 20% and 100% Ethanol (Gasohol) and times exposure 7, 14, 21 and 28 days.

was observed that the corrosion rates were low, corresponding to an increase in the resistance of the corrosion. That is because of the formation of an oxide film of alumina (Al_2O_3) in the material.

*Work Degree.

**Physicochemical Faculty of Engineering. School of metallurgical engineering and materials science. Director: Ph. D. Dario Peña Yesid Ballesteros

INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de soluciones a la reducción de la contaminación a nivel mundial, se han desarrollado diferentes tipos de energías alternativas. Esto ha dado lugar a los biocombustibles, que se constituyen como uno de los principales reemplazantes de los combustibles fósiles. Es por ello que poco a poco se van adecuando mezclas de estos biocarburantes con combustibles como la gasolina, como una de las principales cartas para enfrentar los grandes efectos contaminantes que generan el consumo de energía no renovable.

Una de estas energías alternativas es el bioetanol, que se proyecta como el más importante sustituto de estos combustibles y de mayor desarrollo actualmente; el bioetanol se presenta como una fuente importante de combustible renovable para el sector automotriz. Sin embargo, aunque los carburantes tradicionales no han causado mayores problemas de corrosión, los biocarburantes base alcohol pueden contener una porción de agua que depende de la concentración de los mismos en la mezcla, que puede conducir a la corrosión y posterior fallo de los componentes metálicos en contacto con las mezclas de gasolina-bioetanol. [1]

Es preciso determinar entonces, en qué grado estos factores corrosivos, debidos a la implementación cada vez más notoria de este tipo de biocarburantes, influyen en materiales metálicos. Las aleaciones de aluminio, se constituyen en una de las principales aleaciones para partes automotrices (como pistones, depósitos de combustibles, válvulas y tubos de radiadores), de aquí la necesidad de realizar un estudio de la corrosión debida a esta mezcla de gasolina-bioetanol, ya que es causante de problemas en el funcionamiento y confiabilidad de los vehículos. [2]

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- ❖ Evaluar la corrosión en una aleación de aluminio expuesta a diferentes soluciones de gasolina-bioetanol.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Evaluar la velocidad de corrosión de una aleación de aluminio, Alsico A380, por método gravimétrico en soluciones de gasolina y etanol 5%, 10%,15% y 20%.
- ❖ Evaluar la velocidad corrosión de una aleación de aluminio Alsico A380 por técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y extrapolación tafel en una solución de gasolina y etanol 5%, 10%,15% y 20%.
- ❖ Determinar la morfología de daño por corrosión en una aleación de aluminio expuesta a una solución de gasolina y etanol al 5%, 10%,15% y 20%.

2. ESTADO DEL ARTE

Diversos autores han tenido la necesidad de realizar estudios de la influencia del bioetanol sobre diferentes materiales metálicos, con el fin de determinar los posibles tipos de corrosión presentes y el deterioro de los materiales ocasionados por el uso de biocombustibles.

En 2008, A. Albístur Goñi, C. Berlanga Labari, en la Universidad Pública de Novalla, España, realizaron una investigación de la interacción del bioetanol en diferentes mezclas con gasolina, en el acero al carbono (S275). Se utilizaron técnicas electroquímicas de corriente continua, para analizar el comportamiento corrosivo del bioetanol y sus mezclas con gasolina, también para comprobar que componentes del bioetanol son los más significativos en relación con los efectos negativos sobre las propiedades del acero. Se observó un efecto muy significativo del contenido de ácido acético sobre la velocidad de corrosión. [3]

En 2009, H. Jafari, M. H. Idris, et al, estudiaron el efecto del bioetanol como aditivo para la gasolina en la corrosión del sistema de entrega de combustibles para vehículos utilizando procedimientos de pérdida de peso y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Las superficies de las muestras fueron analizadas después de 144 días de inmersión en solución de ensayo por microscopía electrónica de barrido (SEM), también los componentes oxidados fueron sometidos a análisis de rayos X de energía dispersiva (EDAX). Los 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 tuvieron menos corrosión que los otros materiales. [4]

En 2009, Petra Spitzer, Paola Fisicaro, et al, 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. [5]

En 2010, I. J. Park, Y. H. Yoo, et al, en la Universidad de Sungkyunkwan, República de Corea, realizaron un estudio donde se examinó los efectos del oxígeno disuelto en las propiedades de corrosión de la aleación de aluminio fundido, A 384, en bioetanol como combustible a 100⁰C. El oxígeno mejora la resistencia a la corrosión de la aleación, formando una película de óxido hidratada. El ácido acético y el agua tuvieron un efecto corrosivo y de protección, respectivamente. El óxido hidratado (película formada por el agua), suprime la corrosividad del ácido acético. El agua formada da una mayor resistencia a la corrosión, mediante la formación de una película protectora en la superficie. [6]

En 2011, C. Berlanga, M. V. Biezma y J. Fernández, realizaron un estudio sistemáticamente sobre todos los aspectos relacionados con la corrosión que produce el etanol y sus mezclas con gasolina, con el objetivo de conocer en profundidad el estado actual de las investigaciones, así como para orientar trabajos futuros que estén afectados, tanto de forma directa o indirecta con esta temática. [17]

Por lo tanto, en esta investigación se determinará la influencia del porcentaje de bioetanol extraído de la caña de azúcar en mezclas de gasolina y bioetanol, sobre la resistencia a la corrosión en aleación de aluminio Alsico A380 a temperatura ambiente.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 CORROSIÓN EN EL ALUMINIO

El aluminio tiene buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire. [7]

3.1.1 Aleaciones de aluminio en la industria automotriz. Los pistones (Ver Figura 1), son émbolos cilíndricos que suben y bajan deslizándose por el interior de un cilindro del motor, generalmente son de aluminio y cada uno tiene por lo general de dos a cuatro segmentos. El segmento superior es el de compresión, diseñado para evitar fugas de gases; el segmento inferior es el engrase y está diseñado para limpiar las paredes del cilindro de aceite cuando el pistón realiza su carrera descendente. Cualquier otro segmento puede ser de compresión o de engrase dependiendo del diseño del fabricante, llevan en su centro un bulón que sirve de unión entre el pistón y la biela. En la fabricación de los pistones, al aluminio se le agregan otros tipos de elementos tales como: Si, Cu, Mg, Zn. [8]

Estas aleaciones son de particular interés en la industria automotriz debido a su alta resistencia al desgaste, y excelentes propiedades mecánicas debido a una distribución fina y homogénea de la fase primaria de silicio en la matriz de aluminio; estos son materiales ligeros con alta resistencia al desgaste, y esta propiedad en particular es importante, para algunas partes del motor.

Figura 1. Cabezas de pistones



Fuente: chw.net

En la tabla 1, se observan como varían las propiedades mecánicas en las aleaciones de aluminio, según los elementos de aleación.

Tabla 1. Elementos y propiedades mecánicas

| | |
|-----------------------|--|
| Cromo (Cr) | Aumenta la resistencia mecánica cuando está combinando con otros elementos Cu, Mn, Mg. |
| Cobre (Cu) | Incrementa las propiedades mecánicas pero reduce la resistencia a la corrosión |
| Hierro (Fe) | Incrementa la resistencia mecánica |
| Magnesio (Mg) | Tiene alta resistencia tras el conformado en frío |
| Manganeso (Mn) | Incrementa las propiedades mecánicas y reduce la calidad de embutición |
| Silicio (Si) | Combinando con magnesio (Mg), tiene mayor resistencia mecánica |
| Titanio (Ti) | Aumenta la resistencia mecánica |
| Zinc (Zn) | Reduce la resistencia de la corrosión |
| Escandio (Sc) | Mejora la soldabilidad |

Fuente: CNE (comisión nacional de energía)

3.2 CORROSIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO

El aluminio por su baja densidad se emplea en la producción de aleaciones enriquecidas con silicio, cobre, magnesio, zinc o manganeso, formando aleaciones binarias o terciarias. Estas aleaciones son livianas y han sido desarrolladas teniendo en cuenta las características que proporcionan calidades de fundición idóneas, como fluidez y capacidad de alimentación, así como valores optimizados para propiedades como resistencia a la tensión, ductilidad y resistencia a la corrosión.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como ya se ha dicho, la resistencia a la corrosión suele ser menor. Factores tales como relación superficie/volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales modifican la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio. La composición, volumen, localización y potencial de los microconstituyentes tienen, también, una influencia directa en la cantidad, forma y distribución del ataque por corrosión. [7]

Las formas de corrosión más comunes que se dan en las aleaciones de aluminio son:

- **Corrosión por picadura:** Esta forma de corrosión afecta principalmente las aleaciones que se pasivan, esto es, que por la acción de un medio oxidante se recubren de una capa de óxido que las protege de ataques posteriores. Esta forma de corrosión es muy peligrosa porque ataca un área pequeña y el ataque avanza en profundidad pudiendo llegar a perforar completamente la superficie de la estructura. [25]

- **Corrosión intergranular:** Ataque selectivo de los bordes de grano. En estos puede haber una mayor concentración de impurezas y una menor concentración de agentes pasivantes. En cualquier caso, los bordes de grano son ligeramente más reactivos que la matriz. [26]

3.3 TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN

Las técnicas para evaluar la corrosión de metales que se encuentran en contacto directo con diferentes mezclas de gasolina-bioetanol son: métodos gravimétricos y métodos electroquímicos.

3.3.1 Método gravimétrico. La técnica de pérdida de peso es la más simple y la más conocida de todos los métodos de monitoreo de corrosión. Esta técnica se basa en la exposición por un tiempo determinado de una muestra (cupón) del mismo material de la estructura supervisada, en el mismo ambiente corrosivo al que la estructura está expuesta.

La medición obtenida de los cupones al analizarse es la pérdida de peso que ocurre en la muestra durante el período de tiempo al que ha sido expuesto, expresada como tasa de corrosión. La simplicidad de esta medición es tal, que la técnica de monitoreo con cupones es el método básico utilizado en muchos programas de inspección de la corrosión. Esta técnica es extremadamente versátil, debido a que los cupones de pérdida de peso pueden ser fabricados en cualquier aleación comercial disponible.

Las unidades de la velocidad de corrosión son expresadas en, **mpy** (milipulgadas por año) o en **mm/y** (milímetros por año) que expresan la cantidad de corrosión que penetra al material, basado en la norma ASTM G31. [9]

3.3.2 Técnicas electroquímicas

3.3.2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE): La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, que 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.

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

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. [10]

3.3.2.2 Extrapolación Tafel: En la técnica de extrapolación Tafel se aplica un barrido de potencial de -250 a +250 mV con respecto al potencial de corrosión, el barrido de inicia desde la zona catódica (-250mV). 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}). [11]

3.4 BIOETANOL

El etanol, o alcohol etílico es una sustancia con formula molecular C_2H_6O , que puede ser utilizada como combustible en motores de combustión interna con ignición a chispa y se obtiene a partir de la fermentación de algunos productos vegetales tales como remolacha, caña de azúcar y cereales, estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, celulosa y almidón. El etanol es altamente inflamable, volátil e incoloro, de olor agradable, baja toxicidad y características de alto octano pero bajo cetano (Ver anexo A). [12]

La obtención de bioetanol se produce a partir de la fermentación de mostos azucarados, para cuya obtención existen tres vías posibles (Ver Figura 2):

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

La fermentación es un proceso por el que a través de enzimas, sustancias orgánicas de naturaleza compleja (como la glucosa que contiene el mosto) se convierten en otras más simples (etanol y dióxido de carbono). La reacción de fermentación que tiene lugar es la siguiente:

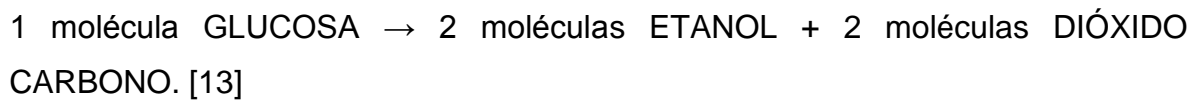
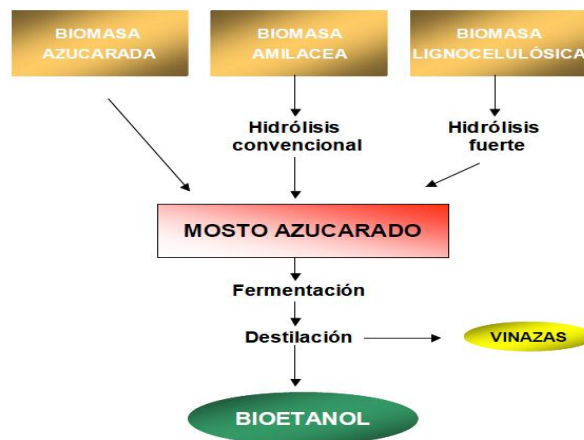


Figura 2. Proceso de obtención de bioetanol



Fuente: CNE (comisión nacional de energía), Exp. DPE n^o 544

3.4.1 Bioetanol como combustible. El etanol presenta algunas diferencias importantes con relación a los combustibles convencionales, derivados de petróleo. La principal de ellas, es la elevada concentración de oxígeno, que representa cerca de 35% de la masa de etanol. En general, las características del etanol permiten una combustión más limpia y un mejor desempeño de los motores, lo que conlleva a la reducción de las emisiones contaminantes.

En comparación a la gasolina pura, un análisis detallado de los aspectos más relevantes del uso de las mezclas gasolina-bioetanol, como octanaje, volatilidad, desempeño, separación de fases, compatibilidad de materiales (elastómeros y

metales) y emisiones de gases de escape (incluyendo monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, de azufre y aldehídos), muestra como este biocombustible puede ser utilizado sin problemas de orden técnico y ambiental. [14]

3.4.2 Compatibilidad de los materiales con el bioetanol. Desde el punto de vista de la resistencia de los materiales cabe resaltar que los mayores problemas de compatibilidad entre los materiales y la gasolina mezclada con etanol, surgen cuando los grados de etanol son superiores al 10%.

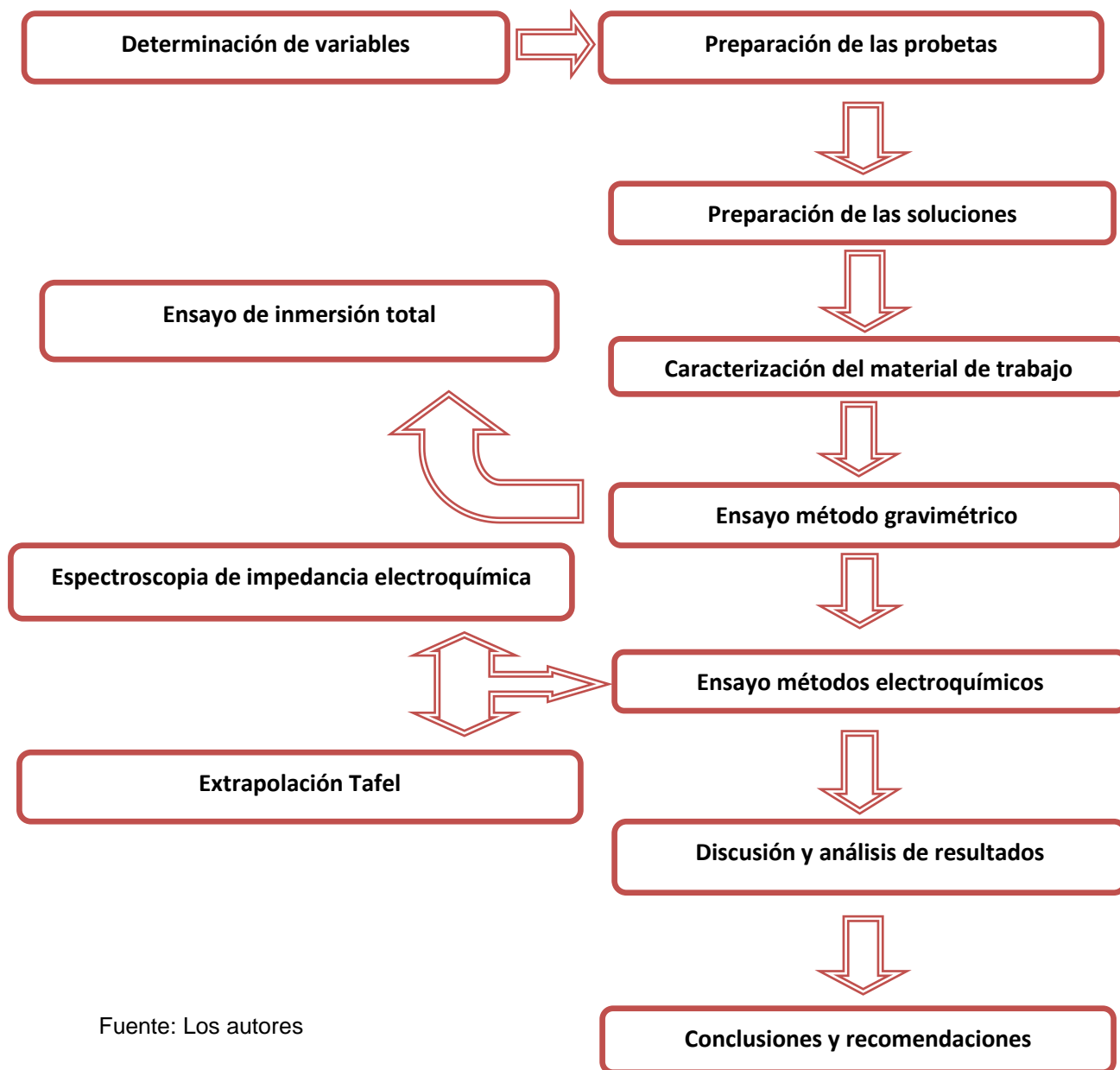
Básicamente, para los componentes metálicos, el mayor problema es la corrosión producida por la posible presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos, en el etanol; además de iones, como el cloruro. El uso de aceros especiales y de aceros al carbono, protegidos con revestimientos específicos (niquelados) han sido de gran valor para las gasolinas brasileñas con 20-25% de etanol.

Ciertamente, la manera más eficiente para minimizar los problemas de compatibilidad del bioetanol con otros materiales es utilizar un bioetanol de elevada pureza, con baja acidez, bajo contenido de cloro, sulfato, hierro y sodio, con el consecuente control riguroso de pH y conductividad eléctrica. [15]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 3, se describe cada una de las etapas que se desarrollaron a lo largo de todo el trabajo de investigación.

Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental



Fuente: Los autores

4.1 VARIABLES DEL SISTEMA

Existen diferentes variables que afectan la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio Alsico A380. Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo, las variables utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación son las siguientes (Ver tabla 2):

Tabla 2. Variables del sistema

| | |
|-----------------------------------|------------------|
| Concentración de bioetanol | Variable |
| Tiempo de exposición | Variable |
| Material | Constante |
| Temperatura | Constante |

Fuente: Los autores

4.1.1 Diseño experimental estadístico. En este trabajo de investigación se elaboró un diseño experimental de 2^n , donde n es el número de variables para los ensayos de corrosión (n=2).

En la tabla 3, se muestra como se distribuyeron las probetas para cada técnica de corrosión.

Tabla 3. Distribución de probetas

| | ENSAYO | E5 | E10 | E15 | E20 | E100 |
|---------------------------------|------------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|
| DISTRIBUCIÓN DE PROBETAS | EIE | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | TAFEL | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | ENSAYO INMERSIÓN | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

Fuente: Los autores

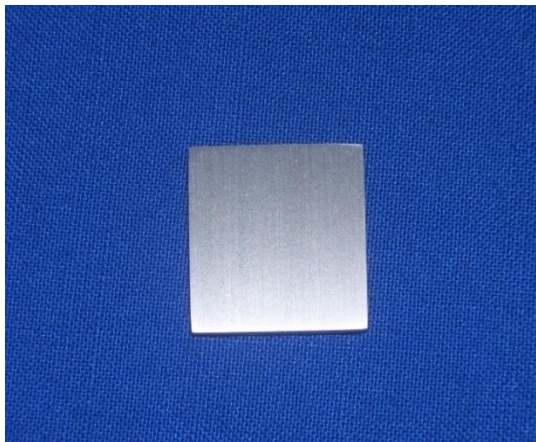
4.2 PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYOS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICA

En esta parte del proyecto se utilizó como base fundamental la norma ASTM G1 (Standard Practice of 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.

4.2.1 Probetas de trabajo. Se utilizaron cincuenta probetas (Cupones cuadrados), cuyas dimensiones fueron las siguientes aproximadamente (Ver fotografía 1):

- 4 mm de espesor
- 25.4 mm de lado
- 1700 mm² de área (17cm²)

Fotografía 1. Probeta de trabajo



Fuente: Los autores

La preparación de las probetas se realizó según la norma ASTM E3-01.

Las probetas fueron cortadas de una barra cuadrada de aleación de aluminio Alsico A380 donada por la empresa PROPULSORA SA. Se le realizaron cortes a

la barra de aproximadamente 4 mm de espesor y 25.4 mm de lado a bajas velocidades de corte para evitar el calentamiento del material.

Después de realizado el corte de las probetas se realizó la limpieza y desengrase, para este procedimiento se utilizaron papel de desbaste de diferentes tamaños de grano 80, 120, 240,400 y 600. Las probetas se lavaron con agua destilada, después se introdujeron en un vaso de precipitados lleno de acetona, y posteriormente se le llevaron a un baño ultrasónico durante 10 minutos, luego se llevaron las probetas a la mufla durante 40 minutos a 110 °C, después se introdujeron en el desecador.

4.2.2 Preparación del electrolito: Mezcla gasolina-bioetanol. Para cada una de las mezclas de gasolina y bioetanol (5%, 10%, 15% y 20%), se utilizaron 300 ml para la realización de cada ensayo. Estas mezclas se prepararon según la norma ASTM D4806-10.

La caracterización de la gasolina fue suministrada por la empresa TERPEL y el bioetanol fue donado por AZÚCAR MANUELITA para la preparación de las mezclas y realización de ensayos. (Ver anexo A y C)

4.2.3 Caracterización del material de trabajo. La composición química de la aleación de aluminio Alsico A380 fue suministrada por la empresa PROPULSORA SA. Con los respectivos porcentajes de cada elemento de aleación presentes en la misma (Ver anexo B).

Para revelar la microestructura de la aleación Alsico A380 se utilizó el reactivo (ácido fluorhídrico, 1ml y 200 ml de H₂O), el ataque químico se realizó sumergiendo la probeta en la solución durante 5 segundos y posteriormente se llevó al microscopio Olympus GX 71, en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander (Laboratorio de Metalografía).

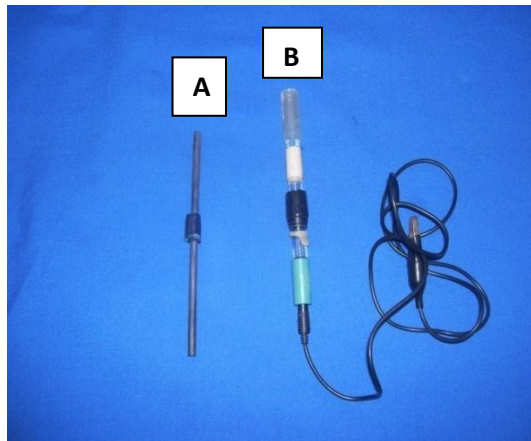
4.3 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

En los ensayos electroquímicos para la evaluación de la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio Alsico A380 en contacto con mezclas de gasolina y bioetanol se emplearon Cloruro de potasio (KCl) y Agar-Agar para hacer el Luggin (con estos dos se forma el puente salino).

Los equipos utilizados en este trabajo de investigación para poder realizar los diferentes ensayos se observan en el ANEXO D.

4.3.1 Electroodos utilizados. En la fotografía 2, se puede observar los electroodos que se utilizaron para los ensayos electroquímicos: A) Electrodo auxiliar (grafito) B) electrodo referencia (Ag/AgCl). El electrodo de trabajo fue la aleación de aluminio Alsico A380 (Ver fotografía 1).

Fotografía 2. Electroodos utilizados



Fuente: Los autores

4.4 ENSAYOS REALIZADOS

4.4.1. Ensayo gravimétrico. El montaje del ensayo de gravimetría se hizo sumergiendo las probetas de aleación de aluminio Alsico A380 en recipientes que contienen 300 ml de solución, mezclas de gasolina-bioetanol de diferentes concentraciones 5%, 10%, 15% y 20% (Ver Fotografía 4). Las probetas fueron dejadas en inmersión para tiempos de 7, 14, 21 y 28 días (monitoreo cada 7 días). Las probetas utilizadas en este ensayo, después de estar sumergidas en la solución de gasolina-bioetanol, fueron sometidas a un baño ultrasónico con acetona por diez minutos. Luego se llevaron al desecador y se dejaron ahí durante 15 min, para ser pesadas en la balanza analítica.

Fotografía 3. Montaje gravimétrico



Fuente: Los autores

4.4.2. Ensayos electroquímicos. El montaje para las pruebas electroquímicas se realizó en una celda de vidrio plana (Ver Fotografía 5). El electrodo de trabajo fue el material en estudio con un área de exposición con el electrolito de 1 cm^2 , utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y un contra electrodo de grafito de alta pureza. Esta celda plana se encuentra conectada al potencióstato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109 (Propiedad del Grupo de Investigaciones en Corrosión).

Fotografía 4. Montaje para ensayos electroquímicos



Fuente: Los autores

4.4.2.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE): Esta prueba se realizó con base en la norma ASTM G3-89, se realizaron estos ensayos para todas las probetas utilizando un rango de barrido de frecuencia de 30.000 Hz a 0.01 Hz, a una amplitud de 90 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos. Para asegurar la confiabilidad de los resultados se realizaron duplicados.

4.4.2.2. Extrapolación Tafel: Esta prueba se realizó después de haber corrido los ensayos anteriores ya que esta prueba es destructiva teniendo en cuenta que se aplica un potencial alto a las probetas, por lo tanto se polariza el material de estudio. El rango que se utilizó fue de -250 mV hasta 250 mV con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1mv/s con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

4.4.2.3. Análisis de imágenes: Las superficies de las probetas se observaron en el microscopio Olympus GX 71, en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander, laboratorio demetalografía, con el fin de determinar los cambios

superficiales que presentaron las probetas al estar expuestas a la solución de gasolina-bioetanol a diferentes tiempos de inmersión.

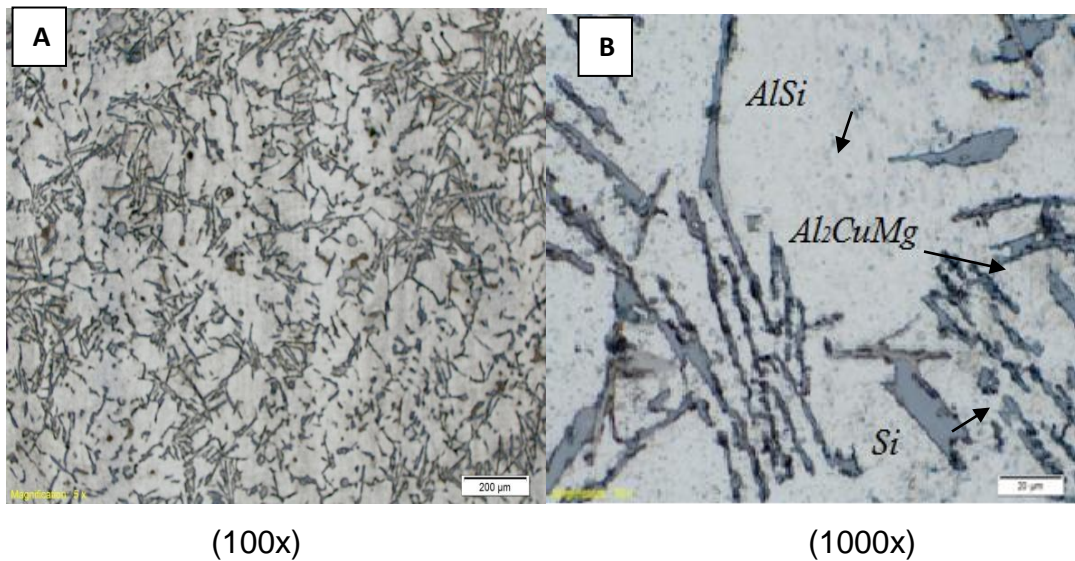
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta parte del trabajo realizado se presentan los resultados obtenidos más importantes en el desarrollo de investigación de esta tesis, de acuerdo con todo lo propuesto en la metodología experimental.

5.1. ANALISIS MICROESTRUCTURAL

La fotografía 5a muestra la metalografía de la aleación de aluminio Alsico A380 a 100 aumentos, donde se observan una matriz dendrítica de color gris claro, que corresponde a una solución sólida compuesta por silicio dentro de la matriz de aluminio formando una sola fase, también se pueden observar granos en forma de agujas de color gris más oscuro, que corresponden al silicio puro proveniente del líquido remanente faltante por solidificar, además se observan granos de color negro que corresponde a un compuesto intermetálico (Al_2CuMg). La fotografía 5b muestra la metalografía a 1000 aumentos. [18]

Fotografía 5. Microestructura Alsico A380



Fuente: Los autores

5.2. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR GRAVIMETRÍA (PÉRDIDA DE MASA)

Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión de cada una de las probetas, se realizó según la norma ASTM G1-90. La velocidad de corrosión se calculó utilizando la ecuación propuesta por la norma. Para calcular la velocidad de corrosión la ecuación que se utilizó fue:

$$\textit{VelocidaddeCorrosión} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \textit{ mpy}$$

K= $3,45 \times 10^6$ (mpy*h/cm)

W= pérdida de masa en gramos

A= área en centímetros cuadrados

T= tiempo de exposición en horas

D= densidad del material en g/cm³ (2,73)

Los datos obtenidos de velocidad de corrosión por el método gravimétrico se encuentran en la tabla número 4.

Tabla 4. Resultados de la técnica gravimétrica

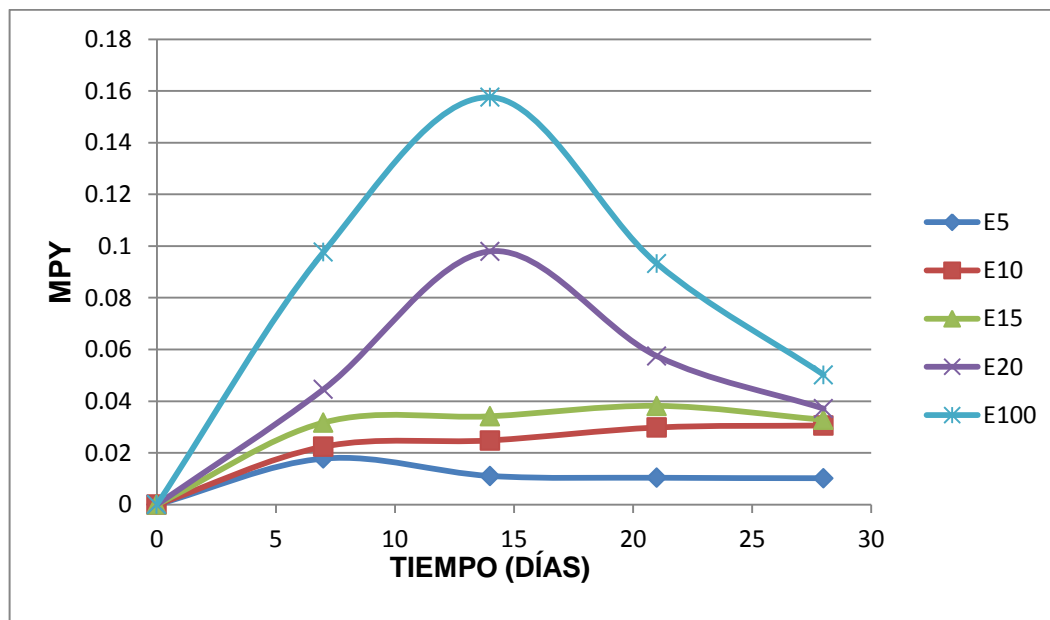
| PROBETAS | TIEMPO (Días) | W _i (g) | W _f (g) | ΔW (g) | mpy |
|----------|---------------|--------------------|--------------------|---------|---------|
| E5 | 7 | 6,86047 | 6,86043 | 0,00004 | 0,01781 |
| | 14 | 6,40868 | 6,40863 | 0,00005 | 0,01109 |
| | 21 | 6,89879 | 6,89872 | 0,00007 | 0,01040 |
| | 28 | 5,77624 | 5,77615 | 0,00009 | 0,01022 |
| E10 | 7 | 6,35961 | 6,35956 | 0,00005 | 0,02242 |
| | 14 | 5,23493 | 5,23482 | 0,00011 | 0,02484 |
| | 21 | 5,75052 | 5,75032 | 0,00020 | 0,02983 |
| | 28 | 5,65192 | 5,65166 | 0,00026 | 0,03060 |
| E15 | 7 | 6,37546 | 6,37539 | 0,00007 | 0,03173 |
| | 14 | 5,90352 | 5,90337 | 0,00015 | 0,03417 |
| | 21 | 6,48930 | 6,48905 | 0,00025 | 0,03821 |
| | 28 | 5,47298 | 5,47269 | 0,00029 | 0,03282 |
| E20 | 7 | 6,12182 | 6,12172 | 0,00010 | 0,04461 |
| | 14 | 5,67802 | 5,67759 | 0,00043 | 0,09799 |
| | 21 | 5,96713 | 5,96675 | 0,00038 | 0,05742 |
| | 28 | 5,50681 | 5,50648 | 0,00033 | 0,03713 |
| E100 | 7 | 6,22928 | 6,22906 | 0,00022 | 0,09769 |
| | 14 | 6,09804 | 6,09733 | 0,00071 | 0,15755 |
| | 21 | 5,70931 | 5,70868 | 0,00063 | 0,09321 |
| | 28 | 5,77219 | 5,77174 | 0,00045 | 0,05023 |

(Porcentaje de etanol en la mezcla: E5=etanol 5% en la mezcla, E10=etanol 10%, E15=etanol 15%, E20=etanol 20%, E100=etanol 100%)

Fuente: Los autores

De los resultados obtenidos por medio de gravimetría según, la tabla 4, se puede observar que a mayor concentración de etanol en las mezclas, la probeta inmersa experimenta un aumento de pérdida de masa, es decir, se aumenta la velocidad de corrosión debido a que al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla, el electrolito se comporta más agresivo sobre la superficie de la aleación Alsico A380. En particular esta aleación de aluminio Alsico A380 presenta una pérdida de masa baja, que se da debido a una posible formación de una capa protectora y pasiva formada cuando el material se encuentra en contacto con el oxígeno. [18]

Figura 4. Pérdida de masa de las probetas en ensayo de inmersión



Fuente: Los autores

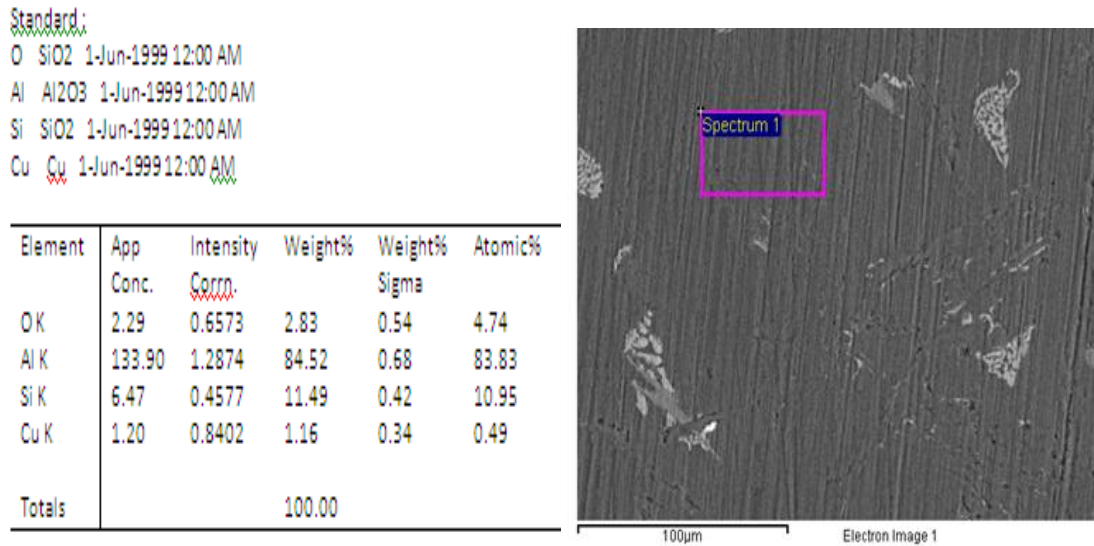
Según la figura 4, las velocidades de corrosión más bajas se presentaron con las mezclas E5y E10 (5% y 10% de bioetanol respectivamente). Para la concentración E5 las velocidades de corrosión se mantuvieron constantes (aproximadamente igual a cero) desde el día 7 hasta el día 28 (día final de la investigación), esto ocurrió, debido a una posible protección de la capa pasiva, formada por productos de corrosión a estas concentraciones. Por otra parte para la concentración E10 se observó un incremento en las velocidades de corrosión con respecto con E5, pero no de manera significativa.

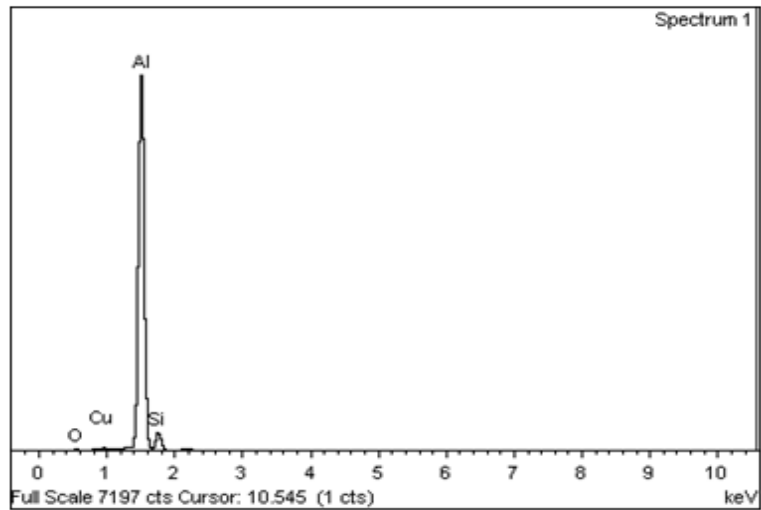
Por otro lado el comportamiento de la mezcla E15, se observa que al inicio de la prueba de gravimetría la velocidad de corrosión fue aumentando hasta un tiempo de inmersión aproximado de 21 días, y después de este tiempo la velocidad de corrosión disminuyó. A su vez la gráfica muestra una tendencia en el comportamiento para las mezclas más agresivas E20 y E100, donde al inicio de la prueba la velocidad de corrosión aumento hasta un tiempo de inmersión de 14 días aproximadamente, y después de este tiempo la velocidad empezó a disminuir

y se estabilizó. Además se observa el pico más alto y pronunciado para la mezcla E100 (máxima velocidad de corrosión=0.15755) donde la velocidad de corrosión es más elevada respecto a las otras mezclas en un tiempo alrededor de 14 días.

También muestra, que para los tiempos de exposición (7 días) las probetas presentaron poco daño superficial para las concentraciones (E5, E10, E15 y E20) ya que las velocidades de corrosión son menores, comparándolo con los demás tiempos de exposición (14, 21 y 28 días), y que entre mayor sea la concentración de bioetanol en la solución existe más daño superficial en las probetas, o sea más corrosión.

Fotografía 6. Análisis EDX de aleación aluminio Alsico A380 (blanco)





Fuente: Laboratorio de microscopia universidad de Antioquia

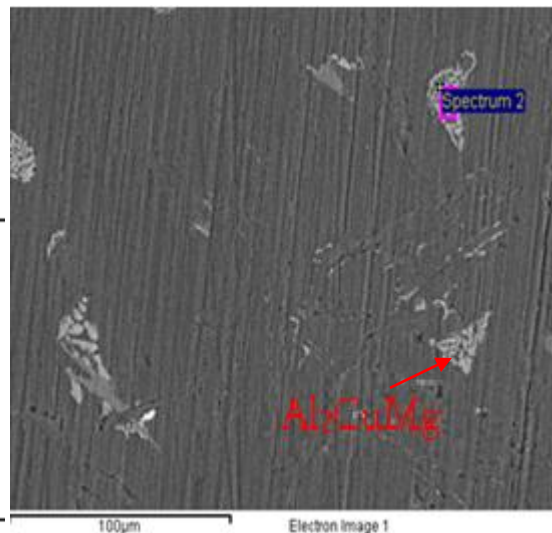
En la fotografía 6, según el espectro se observa el elemento predominante es el aluminio, con un 84.52% en peso. Además, se pueden observar otros elementos en el espectro, tales como silicio con 11.49% en peso, cobre con 1.16% en peso, que son elementos de aleación del material en estudio.

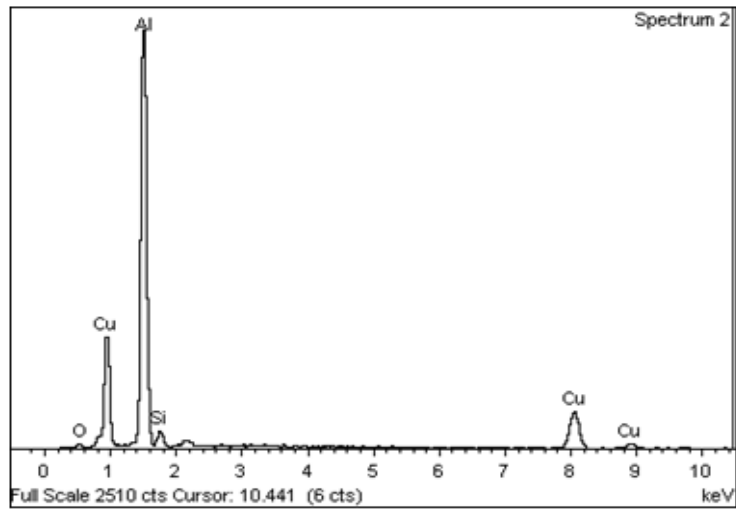
Fotografía 7. Análisis EDX de aleación de aluminio Alnico A380 (blanco)

Standard:

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | App Conc. | Intensity Corr. | Weight% | Weight% Sigma | Atomic% |
|---------|-----------|-----------------|---------|---------------|---------|
| OK | 1.92 | 0.7935 | 2.03 | 0.45 | 4.21 |
| AlK | 52.23 | 0.7380 | 59.62 | 0.74 | 73.18 |
| SiK | 2.18 | 0.4612 | 3.99 | 0.31 | 4.71 |
| CuK | 36.31 | 0.8905 | 34.35 | 0.73 | 17.90 |
| Totals | | | 100.00 | | |





Fuente: Laboratorio de microscopía universidad de Antioquia

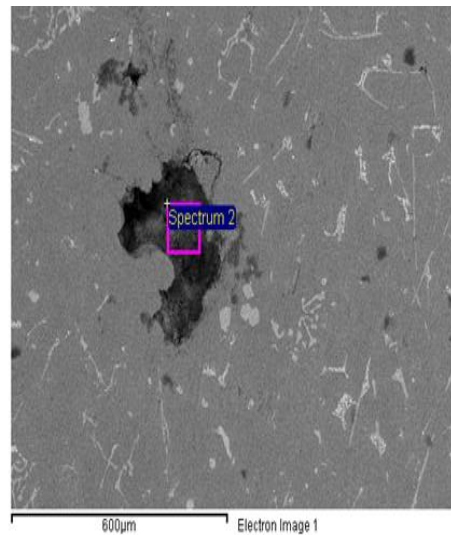
Según fotografía 7, se muestra el análisis EDX para la misma muestra pero en otro punto de la probeta, se observó granos que corresponde al cobre (compuesto intermetálico Al_2CuMg), si se observa el espectro se muestra claramente el elemento predominante es el aluminio con un 59.52% además un incremento en el porcentaje en peso del cobre de 1.16% hasta un 34.35% comparada con el espectro de la fotografía 6. [18]

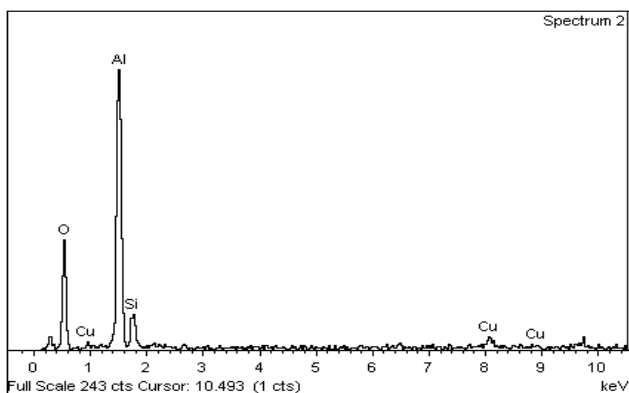
Fotografía 8. Análisis EDX de aleación de aluminio Alsico A380 a 28 días de inmersión para E100

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard:
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | App Conc. | Intensity Corr. | Weight% | Weight% Sigma | Atomic% |
|---------|-----------|-----------------|---------|---------------|---------|
| O K | 6.07 | 1.0680 | 43.08 | 2.24 | 58.88 |
| Al K | 4.41 | 0.8371 | 39.78 | 1.88 | 32.24 |
| Si K | 0.52 | 0.5752 | 6.88 | 0.99 | 5.36 |
| Cu K | 1.11 | 0.8188 | 10.26 | 2.01 | 3.53 |
| Totals | | | 100.00 | | |





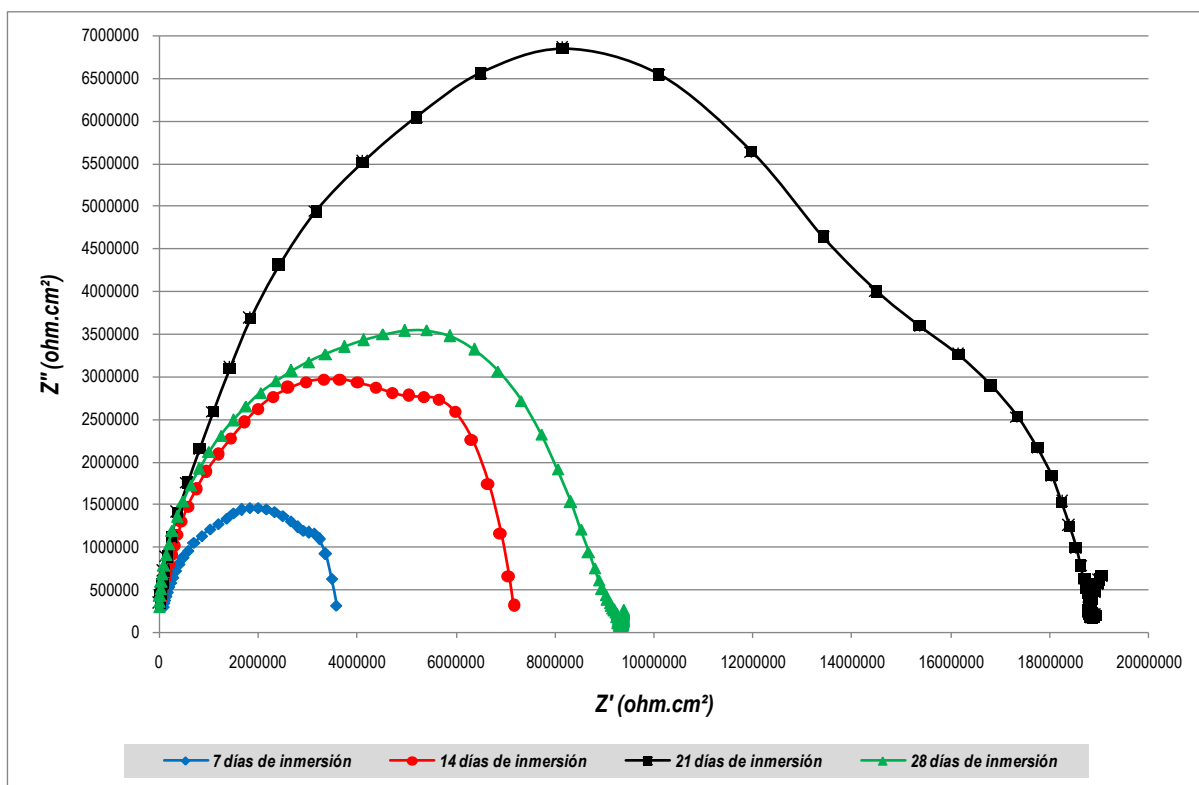
Fuente: Laboratorio de Microscopía de la Universidad de Antioquia

La fotografía 8, muestra el análisis EDX en un punto de la muestra, se observaron productos de corrosión. Según el espectro mostrón una disminución en el porcentaje de aluminio comparado con la tabla de la fotografía 7, pasando del 59.62% al 39.78% en peso, también se identificaron elementos tales como oxígeno que incremento su porcentaje en peso de 2.03% hasta 43.08%, atribuyéndose este comportamiento a la posible formación del óxido de aluminio (Al_2O_3).

5.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

En la figura 5 y figura 6 se observan los diagramas de Nyquist obtenidos para la probeta expuesta a 20% Etanol y 100% Etanol a diferentes tiempos de inmersión en el electrolito.

Figura 5. Diagramas de Nyquist de la aleación de aluminio Alsico A380 en 20% Etanol a diferentes tiempos de exposición.



Fuente: autores del proyecto.

Se observa que la respuesta electroquímica de la muestra da lugar a un arco o semicírculo achatado en la zona de altas y medianas frecuencias, seguido por un segundo arco con baja resolución a frecuencias bajas. El arco en la zona de altas y medianas frecuencias posiblemente se debe al solapamiento de dos arcos que dan como resultado un único arco muy aplanado, encontrándose la reacción de transferencia de carga mucho más favorecida en el material expuesto a etanol puro, debido a un menor diámetro de los semicírculos. Consecuentemente, en estos materiales la presencia de Cu acelera el proceso de corrosión. [18]

Influencia del tiempo de inmersión

Las figuras 5 y 6 muestran el efecto que ejerce el tiempo de inmersión en 20%Etanol y Etanol puro sobre el material Alsico A380.

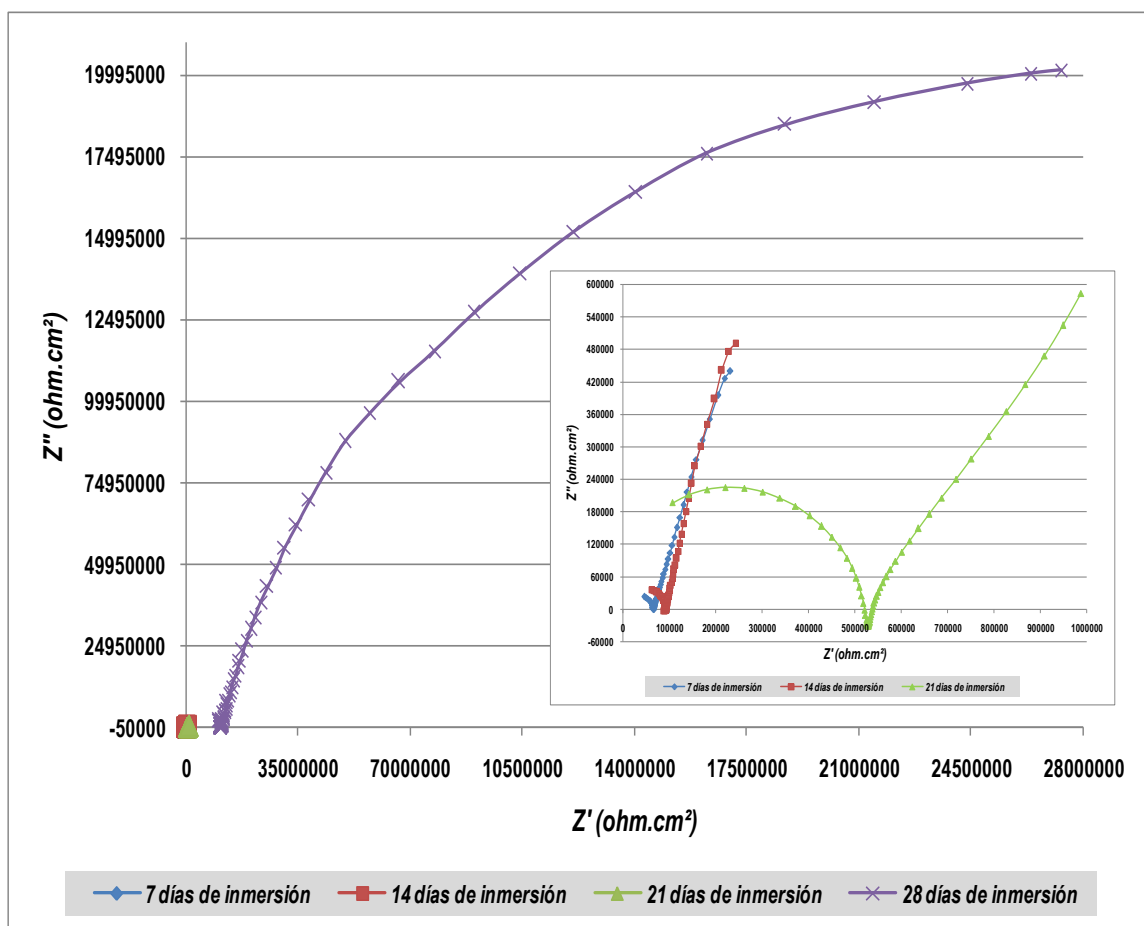
El corto tiempo de exposición (28 días) del material Alsico A380 en el electrolito, no parece afectar significativamente el comportamiento del material a la corrosión en comparación con la concentración de etanol en la mezcla.

Cuando la probeta se expone a altas concentraciones de etanol, los valores de ***R_{ct}*** obtenidos aumentan considerablemente, debido al posible efecto protector de los productos de corrosión. Para las probetas expuestas a etanol puro estos valores son superiores en todos los tiempos, demostrando la alta agresividad del etanol en el medio y la estabilización de la capa protectora de Al₂O₃ (***R_{ct}*** alrededor de 1.0154E+06 Ω.cm² para el sistema 20% Etanol y 2.5732E+07 Ω.cm² para Etanol puro a 7 días de inmersión, comparado con 3.6452E+05 Ω.cm² para 20% Etanol y 4.9345E+08 Ω.cm² Etanol puro a 28 días de inmersión). En el primer sistema (material Alsico A380 en 20% Etanol) este comportamiento se explica por la formación de una delgada película de productos de corrosión que a partir de los 14 días de exposición disminuye su carácter protector, mientras el aumento de ***R_{ct}*** a partir del día 21 del material Alsico A380 en etanol puro, se puede explicar por la formación de una capa de productos de corrosión de mayor grosor que dificulta la difusión de especies en la interfase metal/electrolito.

Para las probetas la tendencia general es un aumento de los valores de ***R_{ct}*** con el tiempo de inmersión, asociado posiblemente con la formación de una película de productos de corrosión con un ligero carácter protector.

Algunos autores afirman que la presencia de Cu, da lugar a compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico con respecto a la matriz de aluminio. Ocasionalmente la presencia de pares galvánicos Al/Cu en la superficie del material.

Figura 6. Diagramas de Nyquist de la aleación de aluminio Alsico A380 en 100% Etanol a diferentes tiempos de exposición.



Fuente: autores del proyecto.

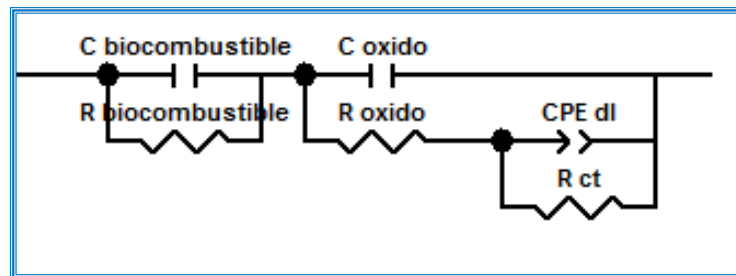
De acuerdo al espectro de impedancias mostrado (Ver Anexo E), se observan valores de ángulo de fase cercanos a 90 grados, en el intervalo de altas frecuencias, lo cual es indicio de un comportamiento capacitivo en la región del electrolito, con procesos relacionados con transferencia de carga.

5.3.1. Circuito equivalente. Se realizaron simulaciones para diferentes tipos de interfases electrodo/electrolito (5%, 10%, 15%, 20%, y 100% Etanol) utilizando el software Zview (Scribner Associates, Inc), además del ajuste de datos experimentales. Los datos experimentales se analizaron a través de un circuito

equivalente compuesto por elementos simples como resistencias, condensadores y elementos complejos como los elementos de fase constante (CPE). Zview se utiliza como una herramienta para la generación de los espectros de los circuitos equivalentes en diagramas de Nyquist y Bode, y para una rápida variación de las propiedades de cada elemento en el circuito eléctrico.

Para hacer el ajuste se propuso el modelo de la **Figura 7**, pero como la distribución real de las cargas no es totalmente de tipo condensador, se cambió por un elemento CPE.

Figura 7. Circuito eléctrico utilizado para describir el sistema electroquímico aleación de Aluminio/Biocombustible.



Fuente: autores del proyecto.

A altas y medianas frecuencias, se puede observar los elementos correspondientes al electrolito $R_{\text{biocombustible}}$ y $C_{\text{biocombustible}}$ (Comportamiento del biocombustible), almacenamiento de carga debido a la dificultad del flujo de corriente por el choque de las moléculas del electrolito que se encuentran en continuo movimiento, por esta razón se la asocia un $C_{\text{biocombustible}}$.

$R_{\text{óxido}}$ y $C_{\text{óxido}}$ son la resistencia y el componente capacitivo del óxido en la superficie de la aleación, los componentes son puros, porque permiten el acceso del medio corrosivo a la superficie metálica, el etanol licúa elementos volátiles de la gasolina (Carboxilos), liberándose una fase acuosa de la misma, esta agua reacciona con el aluminio formando Al_2O_3 , siendo a su vez este óxido poroso, el

agua fluye a través de las porosidades quedando en contacto directo con el aluminio puro.

Al estar en contacto el H_2O con el Aluminio, el Al pierde electrones de la superficie (se oxida), y se reduce el hidrógeno del agua, esta reacción es reversible y ocurre muy rápidamente ocasionando que el mecanismo que controla la doble capa electroquímica es por transferencia de carga. **R_{ct} y CPE_{dl}** , es la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa electroquímica respectivamente. [24]

Los valores de capacidad de la doble capa electroquímica que aparecen en la Tabla 5, proporcionan información sobre la superficie real expuesta al medio agresivo y la rugosidad de la misma. De tal modo que este parámetro sirve para determinar la susceptibilidad del material a sufrir un proceso de corrosión electroquímica.

Tabla 5. Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol)

| Tiempo de Inmersión (Días) | Probeta | R biocombustible ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C biocombustible F/cm^2 | R óxido ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C óxido F/cm^2 | R ct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | CPE dl F/cm^2 | CPE dl-P | Chi squared |
|----------------------------|-------------|---|---|--|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------|-------------|
| 7 | 5% Etanol | 1.2468E+06 | 4.5834E-11 | 9.8075E+07 | 1.5098E-11 | 1.6931E+07 | 5.982E-12 | 0.986 | 1.4387E-03 |
| | 10% Etanol | 7.1321E+05 | 6.2062E-11 | 2.1603E+07 | 2.4011E-11 | 4.1685E+06 | 8.0301E-10 | 0.968 | 3.0084E-03 |
| | 15% Etanol | 9.5265E+05 | 3.9820E-11 | 7.8500E+06 | 3.8739E-11 | 1.8362E+08 | 1.1711E-09 | 0.493 | 3.5306E-03 |
| | 20% Etanol | 1.4238E+05 | 3.6503E-11 | 2.5063E+06 | 2.2876E-11 | 1.0154E+06 | 2.1433E-10 | 0.961 | 2.7238E-03 |
| | 100% Etanol | 45291 | 4.2007E-11 | 19700 | 4.3004E-10 | 2.5732E+07 | 2.8549E-06 | 0.792 | 8.6940E-04 |
| 14 | 5% Etanol | 1.9624E+06 | 3.6348E-09 | 6.58E+07 | 7.5904E-11 | 4.0016E+07 | 4.9152E-10 | 0.737 | 2.6500E-03 |
| | 10% Etanol | 3.7000E+04 | 9.9879E-10 | 1.4234E+07 | 7.4051E-11 | 4.1115E+07 | 2.2343E-09 | 0.721 | 4.5638E-03 |
| | 15% Etanol | 6.6265E+05 | 1.6466E-10 | 7.5378E+06 | 1.5779E-10 | 1.4092E+07 | 1.3676E-09 | 0.832 | 5.8720E-03 |
| | 20% Etanol | 2.5597E+06 | 2.6014E-11 | 6.7245E+05 | 2.8302E-11 | 3.9529E+06 | 3.7133E-11 | 0.953 | 4.5858E-03 |
| | 100% Etanol | 28628 | 3.0669E-11 | 62828 | 8.195E-11 | 1.5502E+07 | 3.00E-06 | 0.846 | 3.3114E-03 |
| 21 | 5% Etanol | 1.6969E+05 | 4.2549E-10 | 2.9379E+07 | 1.5363E-11 | 2.4027E+09 | 7.1735E-10 | 0.666 | 1.9013E-03 |
| | 10% Etanol | 1.4712E+06 | 6.0486E-11 | 3.6199E+07 | 1.9893E-11 | 1.70E+08 | 5.0132E-10 | 0.66 | 6.0603E-03 |
| | 15% Etanol | 1.616E+06 | 5.3187E-11 | 3.2266E+07 | 1.8205E-11 | 1.7752E+08 | 5.5487E-10 | 0.622 | 3.9174E-03 |
| | 20% Etanol | 1.495E+06 | 3.4036E-11 | 1.4053E+07 | 2.7193E-11 | 3.1207E+06 | 3.1486E-09 | 0.755 | 1.0896E-03 |
| | 100% Etanol | 3.4692E+05 | 2.5213E-11 | 1.7799E+05 | 2.3271E-10 | 4.1191E+06 | 3.3403E-06 | 0.637 | 1.01E-03 |
| 28 | 5% Etanol | 1.5862E+07 | 7.5495E-11 | 1.481E+06 | 2.4019E-11 | 2.2632E+09 | 2.3401E-10 | 0.482 | 1.1749E-03 |
| | 10% Etanol | 3.6755E+05 | 1.4417E-10 | 5.465E+07 | 1.611E-11 | 1.258E+08 | 1.303E-10 | 0.848 | 7.5349E-03 |
| | 15% Etanol | 4.1866E+05 | 1.3546E-10 | 5.5015E+07 | 1.6034E-11 | 1.2364E+08 | 1.2403E-10 | 0.857 | 6.1546E-03 |
| | 20% Etanol | 5.4358E+06 | 6.0128E-11 | 3.2056E+06 | 2.2533E-11 | 3.6452E+05 | 2.8483E-11 | 0.988 | 7.5434E-03 |
| | 100% Etanol | 1.0705E+07 | 1.1801E-13 | 2.5827E+05 | 9.7343E-10 | 4.9345E+08 | 1.2248E-08 | 0.844 | 7.4152E-04 |

Fuente: autores del proyecto.

En las probetas expuesta a etanol puro los valores de capacidad (**Cdl**) aumentan gradualmente durante los primeros 21 días señalando un incremento de la rugosidad superficial provocado por la disolución de la matriz metálica (Al) en el electrolito. Mientras que para las probetas expuestas a la mezcla de 20% Etanol este parámetro tiende a permanecer constante o disminuir con el tiempo de inmersión indicando una mayor estabilidad de la superficie. Aunque la

interpretación de este parámetro resulta difícil por el desconocimiento de la constante dieléctrica de los óxidos.

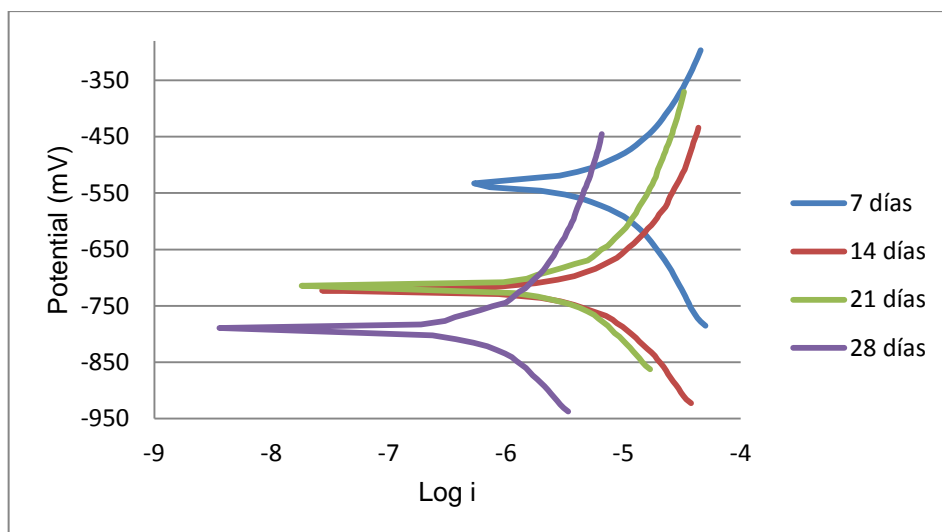
En cuanto a la influencia de la composición de la matriz se deduce lo siguiente: la presencia de precipitados de Cu que permanecen sobre la superficie, incrementa el área efectiva de las zonas catódicas.

5.4. EXTRAPOLACIÓN TAFEL

Mediante esta técnica electroquímica se puede ver el comportamiento de este tipo de material, Alsico A-380, al estar expuestas a diferentes mezclas de gasolina y etanol, realizando un análisis cada 7 días (7, 14, 21 y 28 días de estar las probetas sumergidas en cada una de las mezclas).

Las figuras 8 y 9 muestran las curvas de Tafel a concentraciones E20 y E100, a los diferentes tiempos de inmersión en el electrolito.

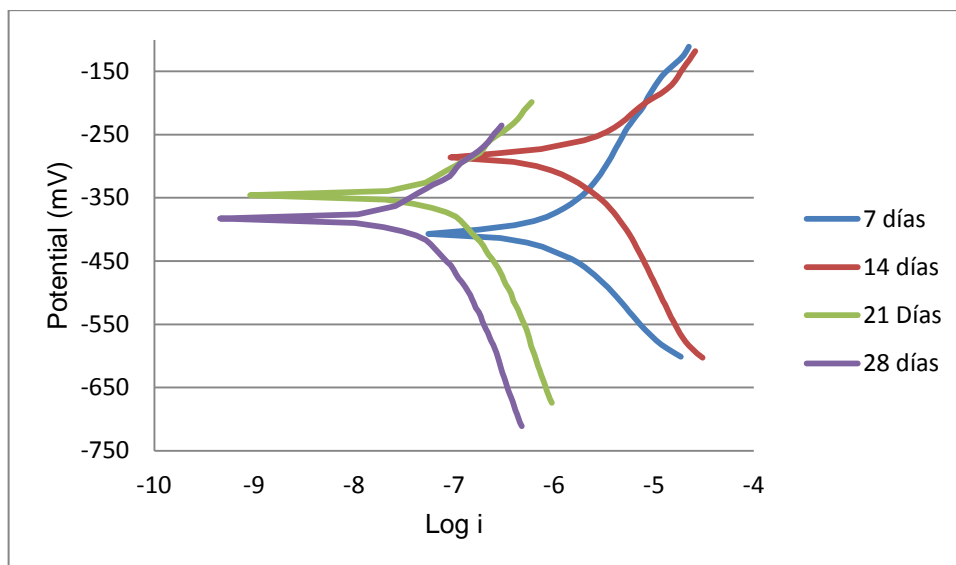
Figura 8. Curvas Tafel E20 (mezcla gasolina/bioetanol)



Fuente: Los Autores

En la figura 8 para mezclas de E20 se puede observar claramente una disminución del potencial de corrosión y una disminución de la densidad de corriente con el aumento de los tiempos de inmersión, la velocidad de corrosión se disminuye (Ver tabla 6), por una posible evolución de la capa pasiva que se forma, siendo más protectora con el aumento del tiempo, debido a que estas condiciones de mezclas favorece la formación de esta capa de óxido con el tiempo.

Figura 9. Curvas Tafel E100 (mezcla gasolina/bioetanol)



Fuente: Los Autores

En la figura 9, se puede ver el comportamiento de este material para mezcla E100. Entre los días 7 y 14 se puede observar un aumento del potencial de corrosión y un aumento de la densidad de corriente (equivalente a un aumento de la velocidad de corrosión) pudiéndose atribuir este comportamiento a la posible formación de una capa de óxido y a discontinuidades de los productos de corrosión. A partir de este tiempo los potenciales de corrosión y las densidades de corriente disminuyen como consecuencia de una capa de óxido más protectora, es decir, disminuye el intercambio de electrones entre la superficie del metal y el electrolito.

Observando las curvas obtenidas durante el desarrollo de este proyecto de grado no se pudo observar la presencia de corriente límite a las diferentes mezclas (corriente límite de corrosión) es decir una tendencia lineal de la densidad de corriente paralela al eje de potenciales, por lo tanto no hay control por difusión. Además los valores de las pendientes catódicas y anódicas no son similares una respecto a la otra, por lo que el control de estos sistemas tampoco es mixto, por lo tanto se podría decir que estos sistemas tienen un control por transferencia de carga.

Los valores de velocidad de corrosión para estos sistemas fueron calculados según la norma ASTM G-102, los cálculos se llevaron a partir de la siguiente fórmula:

$$CR = K_1 \times \frac{i_{corr}}{\rho} \times EW$$

Dónde:

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

K_1 : 3.27×10^{-3} , mm g / $\mu\text{A Cm yr}$

EW: Peso equivalente 0.0927

ρ : Densidad del material 2.73 [g/cm^3]

En la tabla 6 se observó lo descrito anteriormente, lo que indica que a medida que aumenta el tiempo de inmersión de las probetas en las mezclas de gasolina y etanol, la velocidad de corrosión disminuye, permitiendo así corroborar la formación de una posible capa protectora.[18]

Tabla 6. Valores de los parámetros determinados mediante la técnica de extrapolación Tafel

| PROBETAS | TIEMPO (Días) | E_{corr} Vs Ag/AgCl [mV] | I_{corr} (μ A/cm ²) | β_c | β_a | mpy (electroquímica) |
|----------|---------------|----------------------------|--|-----------|-----------|------------------------|
| E5 | 7 | -648.6 | 0.75 | -116.77 | 49.954 | 8.35×10^{-5} |
| E5 | 14 | -940 | 0.21 | -148.36 | 34.586 | 2.36×10^{-5} |
| E5 | 21 | -1040 | 0.01 | -113.57 | 40.332 | 1.6×10^{-6} |
| E5 | 28 | -1109 | 0.008 | -134.71 | 52.859 | 9×10^{-7} |
| E10 | 7 | -678.7 | 1.39 | -120.57 | 46.691 | $1,545 \times 10^{-4}$ |
| E10 | 14 | -571.9 | 0.11 | -115.31 | 111.71 | $1,18 \times 10^{-5}$ |
| E10 | 21 | -897.7 | 0.08 | -137.6 | 63.112 | $8,7 \times 10^{-6}$ |
| E10 | 28 | -915.7 | 0.052 | -115.17 | 48.874 | $5,8 \times 10^{-6}$ |
| E15 | 7 | -338.9 | 0.29 | -146.17 | 38.485 | $3,26 \times 10^{-5}$ |
| E15 | 14 | -225.3 | 0.52 | -95.96 | 96.852 | $5,79 \times 10^{-5}$ |
| E15 | 21 | -304.3 | 0.14 | 93.71 | 77.2 | $1,55 \times 10^{-5}$ |
| E15 | 28 | -324.3 | 0.12 | 98.091 | 82.422 | $1,32 \times 10^{-5}$ |
| E20 | 7 | -532.6 | 4.54 | -184.92 | 75.924 | $5,042 \times 10^{-4}$ |
| E20 | 14 | -722.9 | 4.81 | -186.77 | 64.066 | $5,34 \times 10^{-4}$ |
| E20 | 21 | -714.5 | 3.43 | -179.57 | 35.214 | $3,808 \times 10^{-4}$ |
| E20 | 28 | -789.5 | 0.49 | -133.61 | 49.274 | $5,48 \times 10^{-5}$ |
| E100 | 7 | -407 | 0.07 | -186.55 | 67.838 | 7×10^{-6} |
| E100 | 14 | -286.2 | 0.93 | -133.85 | 54.499 | $1,038 \times 10^{-4}$ |
| E100 | 21 | -435.9 | 0.08 | -178.07 | 49.331 | $8,7 \times 10^{-6}$ |
| E100 | 28 | -382.9 | 0.04 | -175.7 | 28.91 | $4,2 \times 10^{-6}$ |

Fuente: Los Autores

Para todas las mezclas y tiempos, las velocidades de corrosión fueron bajas de acuerdo a lo que se espera de una aleación de aluminio en contacto con mezclas de bioetanol-gasolina.

Cabe anotar que los compuestos intermetálicos encontrados por DRX, podrían ser focos de corrosión galvánica, pero debido a las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo, no se pudo detectar.

6. CONCLUSIONES

- Se observó un cambio en la variación de las velocidades de corrosión con el cambio de la concentración en el electrolito, a su vez las velocidades de corrosión no cambiaron significativamente con la variación del tiempo de exposición, siendo la concentración la variable más influyente en el proceso de corrosión.
- Las velocidades de corrosión para la aleación de aluminio Alsico A380, según la técnica gravimétrica y técnica electroquímica de Tafel calculadas son relativamente bajas (para E100%, 14 días 0.15755 mpy y E20%, 14 días 5.34×10^{-4} mpy respectivamente), por lo cual se puede decir que las mezclas de gasolina y bioetanol, a estas concentraciones, se consideran poco nocivas para el material.
- En la aleación de aluminio Alsico A380 podría formarse la alúmina (Al_2O_3), como producto de corrosión proveniente de la mezcla entre el oxígeno y el aluminio, esta película de óxido a su vez es protectora evitando que la velocidad de corrosión aumente y posterior deterioro del material.
- Mediante la técnica electroquímica de extrapolación tafel se determinó que el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga. Ya que en las curvas obtenidas no se pudo observar la presencia de corriente límite en las diferentes mezclas, además los valores de las pendientes catódicas y anódicas no son similares una respecto a la otra.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda para otros proyectos de investigación que se encuentren relacionados con mezclas de gasolina-bioetanol, trabajar a temperaturas mayores de 27⁰C incrementando los tiempos de exposición en los diferentes materiales y a su vez aumentando las concentraciones de las mezclas, además también se podría estudiar y verificar el mecanismo de corrosión de la capa pasiva.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Luis Augusto Horta Nogueira. Aspectos complementarios para la definición de un programa de bioetanol en américa central. Convenio CEPAL/República Federal de Alemania. LC/MEX/R.857 28 de mayo de 20004
- [2] R. D. Kane and J. G. Maldonado. Stress Corrosion Cracking in fuel ethanol: A Newly Recognized Phenomenon. Paper: 04543. Houston Texas 2004
- [3] Albístur Goñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla. Corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de Bioetanol y Gasolina. Marzo, 2008, Vol. 1. Disponible en internet : <http://www.gef.es/Congresos/25/PDF/4-12.pdf>
- [4] 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. Disponible en internet: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200905459/abstract>
- [5] Petra Spitzer, Paola Fisicaro, Steffen Seitz, Rachel Champion, pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize. Abril, 2009. Disponible en internet: <http://www.springerlink.com/content/508663p810j58q7t/>
- [6] I. J. Park, Y. H. Yoo, J. G. Kim, D. H. Kwak, W. S. Ji, Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effects of dissolved oxygen in the fuel. Septiembre 2010.
- [7] M. Baile Puig. Estudio del comportamiento frente a la corrosión. 2005. (Consultado en noviembre 2011). Disponible en internet: <http://tdx.cat/bitstream/handle/10803/6045/25Mtbp25de29.pdf?Sequence...>

[8] Tipos de pistones (Consultado en octubre 2011). Disponible en internet: <http://www.automotriz.net/tecnica/pistones.html>

[9] Escrito por Pedro Garcés Terradillos, Miguel Ángel Climent Llorca, Emilio Zornoza Gómez. Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado. Editorial Club Universitario, 2008. Pág.: 85 y 89

[10] Juan Mendoza Flores. Rubén Durán Romero. Joan Genescá Llongueras. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Notas. Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química, UNAM

[11] H. H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook 2da (ed R. W. Revie) (John Wiley & Sons. Londres. 2000)

[12] Etanol como combustible vehicular, capítulo 2, pág: 41, 11/11/2008. Disponible en internet: <http://www.bioetanoldecana.org/es/download/cap2.Pdf>

[13] CNE, informe sobre el marco regulatorio de los biocarburantes, con identificación de barreras para su desarrollo en España y especial consideración de los aspectos asociados a las actividades de logística y distribución. Exp. 2 sept de 2005. Dpe n^o 544 pdf

[14] Bioetanol de caña de azúcar una energía para el desarrollo sostenible. 2008. Resumen ejecutivo. Disponible en internet: http://www.bioetanoldecana.org/es/download/resumo_executivo.pdf

[15] Vânia Marcia Pasa Duarte. Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas E6, y la infraestructura para su manejo en México. Marzo 2010. UFMG. Pag: 43 y 44. Pdf. Disponible en internet: <http://www.sener.gob.mx/res/.../sp-RecomendacionesTecEtanol/Mezclas.pd...>

- [16] Oscar Fabián Higuera. Biocombustibles y su aplicación en Colombia. Mayo 2007. Universidad Tecnológica de Pereira ISSN0122-1701. Pág.: 171 y 175. Disponible en internet: http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/.../83310171_175.p...
- [17] C. Berlanga, M. V. Biezma, y J. Fernández. Revisión y estado del arte de la corrosividad del etanol y sus mezclas con gasolina. 2011, ISSN:0034-8570.
- [18]Raúl Arrabal Duran. Optimización de la resistencia a la corrosión y oxidación de materiales compuestos A3xx.x-SiCp mediante tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid 2006.Tesisdoctorado.
- [19] ASTM D4806-10, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.
- [20] ASTM G31-72(2004), Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- [21] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [22] ASTM G3-89(2010), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [23] ASTM E3-01, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
- [24] S. M. Traldi, J. L. Rossi and I. Costa. An electrochemical investigation of the corrosion behavior of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in alcoholic environments, Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.(2003) Pág: 86-90

[25] Ing. Jorge H. Goldin. S. Inspector de Oleoductos. 2002, Pág: 10 y 11

[26] Ing. Jorge H. Goldin S. Seminario Inspector de Oleoductos. Ministerio de Energía y Minas de Guatemala. Celade Petróleos de Venezuela 2002. Pág: 10-13

ANEXOS

ANEXO A. Caracterización del bioetanol



Manuelita S.A.
 NIT 8913000241
 ÁREA LABORATORIO PA

No. 65824

RESULTADO DE ANÁLISIS

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

| CARACTERÍSTICA | UNIDAD | RESULTADO DEL ANÁLISIS | ESPECIFICACIÓN (RESOLUCIÓN 1565 DEL 27) | | MÉTODO PRUEBA |
|---|--------|------------------------|---|----------|----------------|
| 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 | ABRT/NER 8800 |
| CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA | uS/m | 75 | | 500 | ABRT/NER 10547 |
| DENSIDAD A 20 °C | Kg/L | 799.70 | | 791.5 | ASTM D4052 |
| % ALCOHÓLICO A 20°C | %Vol | 99.80 | 98.5 | | Método Pm |
| % ALCOHÓLICO A 20°C | %Masa | 99.79 | 99.2 | | Método Pm |
| ALCALINIDAD | | NEGATIVA | Negativo | Negativo | ABRT/NER 0990 |
| MATERIAL NO VOLÁTIL A 105°C | mg/L | 0.20000 | | 30 | NER 3011 |
| ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE | | | TABLA 1B | | |
| DENSIDAD A 20 °C (VEHICULO) | Kg/L | 799.00 | | 791.5 | ASTM D4052 |
| % ETANOL (VEHICULO) | %Vol | 97.67 | 96.3 | | |
| CONTENIDO DE AGUA | %Vol | 0.0899 | | 07 | ASTNE 1094-05 |
| CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE | %Vol | 2.04 | 2 | 3 | NOTA 3 |
| TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE | °F | 78.9 | Nota 2 | Nota 2 | |
| PH | | 8.08 | 8.5 | 9.0 | ASTM B423 |
| CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH.) | uS/m | 79 | | | ABRT/NER 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.

ADRI A. ESCOBAR A.

Fuente: Manuelita S.A.

ANEXO B. Composición química de aleación de aluminio Alsico A380



FICHA TECNICA DE PRODUCTO

ALEACIÓN DE ALUMINIO ALSICO A - 380

SECCIÓN 1. IDENTIFICACION Y COMPOSICION:

Nombre: **ALSICO A-380.**

Normas Equivalentes: ANSI A380.1, ASTM B179/SC84AB, UNS A13801, DIN G-ALSi8CU3

Composición Nominal:

| | |
|-----------------|--------------|
| Cobre (Cu): | 3.00 - 4.00% |
| Hierro (Fe): | 0.70 - 1.00% |
| Silicio (Si): | 7.50 - 9.50% |
| Magnesio (Mg): | 0.10% máx. |
| Manganeso (Mn): | 0.50% máx. |
| Zinc (Zn): | 2.90% máx. |
| Aluminio (Al): | Resto |

SECCIÓN 2. PROPIEDADES FISICAS

Descripción: Lingote de color y brillo gris plata, muy sonoro, tenaz y liviano.

Densidad: 2.74 g/cm³

Coefficiente de dilatación lineal: 21µm/m°C

Intervalo de fusión: 540 - 595 °C

Contracción lineal proporción al moldeo: 1.2%

Temperatura de colada o trabajo: 635 - 705 °C

Dureza Brinell: 90

Resistencia a la tracción: 315 N/mm²

Resistencia a la Corrosión: Por agua del mar: Poca. Por ácidos diluidos: Insatisfactoria

SECCION 3. USOS:

Toda clase de piezas de maquinaria a fundir por inyección, de fácil colada, también por inyección a presión.

SECCION 4. PRESENTACIÓN:

Lingotes: forma 34 (medidas: 600 mm x 115 mm x 75 mm). Cada lingote lleva el número de colada y el nombre de la aleación acuñado en la parte superior, en la base lleva el logo de PROPULSORA S.A. en bajo relieve.

Peso aproximado: 9.5 Kg / lingote

Embalaje: lingotes sueltos o zunchados a solicitud del cliente.

Zona Franca Permanente del Cauca - Etapa 3, Vía Privada Propal-La Cabaña
PBX 57 2 8259911 / FAX: 57 2 8259409 / FAX Contabilidad: 57 2 8259421
FAX Ventas: 57 2 8259422 - Guachené(Cauca)-Colombia

Web site: www.propulsora.com.co

e-mail: propulsora@propulsora.com.co



PROPULSORA® S.A.
ESPECIALISTAS EN ALEACIONES DE METALES NO FERROSOS



SECCIÓN 5. ALMACENAMIENTO:

Debe almacenarse en un sitio cubierto, cerrado a temperatura ambiente. Mantener limpio el lugar de almacenamiento y libre de sustancias corrosivas.

PROPULSORA S.A., está en capacidad de producir cualquier tipo de aleación, cumpliendo normas internacionales o particulares del cliente.
Nuestros productos son elaborados bajo los controles establecidos por un Sistema de Gestión de Calidad que cumple con los requisitos de ISO 9001:2008 los cuales han sido certificados independientemente por Bureau Veritas Certification, bajo el Certificado Número CO 232933

Zona Franca Permanente del Cauca - Etapa 3. Vía Privada Propal-La Cabaña
PBX 57 2 8259911 / FAX: 57 2 8259409 / FAX Contabilidad: 57 2 8259421
FAX Ventas: 57 2 8259422 - Guachené(Cauca)-Colombia




ANEXOC. 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 | 55,80 |
| Índice de refracción (20°C) | | D-1218 | 1,3577 | 1,4282 | 1,4402 | 1,4114 | 1,423 |
| Contenido de agua | ppm | D-1744 | 4083,60 | 201,00 | 320,00 | 518,00 | 565,00 |
| % v/v de etanol | % | D-5845 | 99,96 | 0 | 0 | 10,28 | 10,16 |
| Presión de vapor Reid (37,8°C) | kPa | D-323 | 18,33 | 55,14 | 55,14 | 54,38 | 56,24 |
| % p/p de azufre | % | D-4294 | 0 | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,03 |
| Corrosión en lamina de cobre (50°C) | clasificación | D-130 | 1a | 1a | 1a | 1a | 1a |
| RON | | D-2699 | 120 | 84,80 | 93,40 | 84,30 | 93,30 |
| MON | | D-2700 | 96 | 78,00 | 82,00 | 77,80 | 80,80 |
| Índice antidetonante (RON+MON)/2 | | | 108 | 81,40 | 87,80 | 81,05 | 87,05 |
| Índice de cierre de vapor ICV(*) | kPa | | | 77,85 | 75,83 | 98,58 | 102,81 |
| Herrumbre | clasificación | D-665 | R1 | R5 | R5 | R1 | R1 |
| Poder calorífico | MJ/kg | D-240 | 29,62 | 46,10 | 46,55 | 44,61 | 44,20 |
| Destilación | | D-86 | | | | | |
| Punto inicial de ebullición | K | | | 313,30 | 315,20 | 317,60 | 313,40 |
| 10% | K | | | 333,40 | 335,40 | 330,00 | 327,60 |
| 50% | K | | | 381,60 | 387,90 | 371,20 | 371,80 |
| 90% | K | | | 450,50 | 461,10 | 432,20 | 444,80 |
| Punto final de ebullición | K | | | 493,20 | 505,90 | 480,10 | 494,20 |
| % v/v a 70°C) | % | | | 19,90 | 18,30 | 39,10 | 41,20 |
| % v/v a 100°C) | % | | | 44,00 | 41,60 | 51,10 | 50,50 |
| % v/v a 190°C) | % | | | 93,60 | 90,50 | 96,50 | 93,90 |
| Pérdidas | ml | | | 0,70 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Residuo | ml | | | 0,70 | 1,00 | 1,00 | 0,80 |
| Cromatografía % v/v | | D-6623 | | | | | |
| Parafinas | | | 0 | 12,37 | 5,86 | 15,82 | 10,61 |
| Isoparafinas | | | 0 | 30,90 | 26,12 | 29,09 | 25,85 |
| Aromáticos | | | 0 | 22,07 | 30,66 | 16,24 | 22,76 |
| Benceno | | | 0 | 0,66 | 0,66 | 0,75 | 0,70 |
| Naftenos | | | 0,02 | 10,54 | 7,52 | 12,-0 | 9,81 |
| 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 | 1,82 | 3,27 |

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

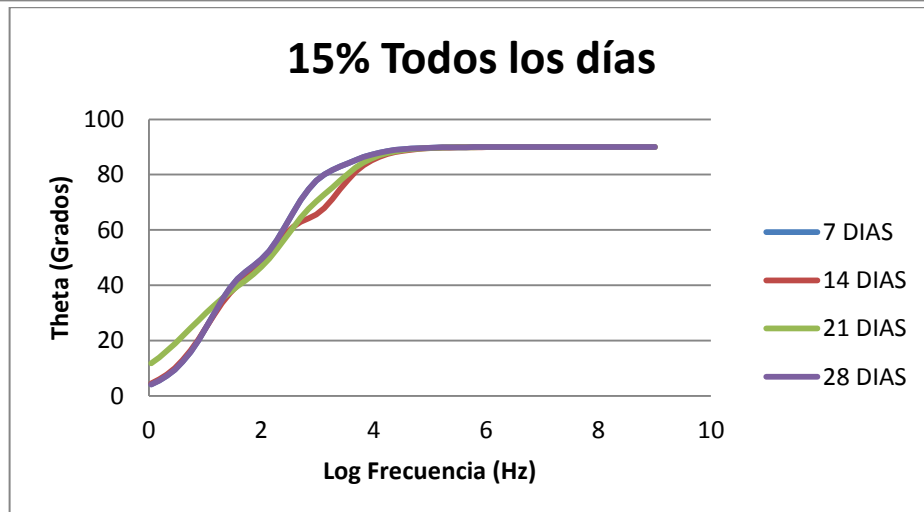
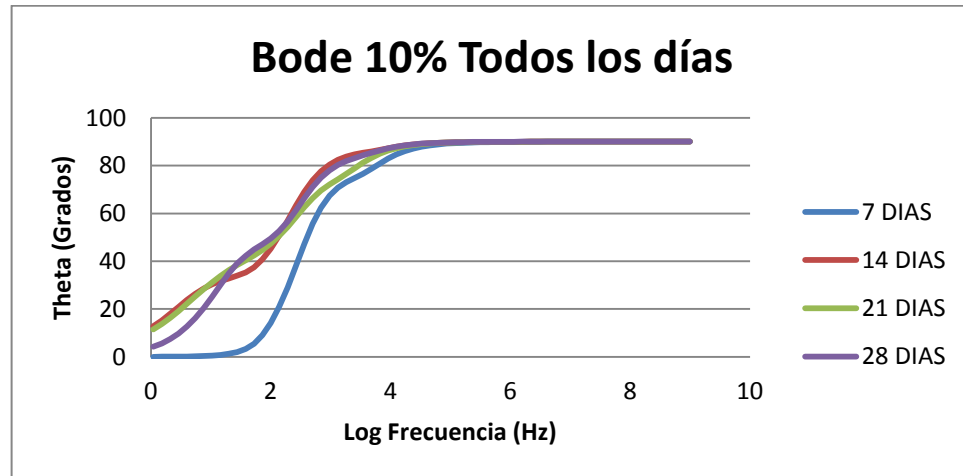
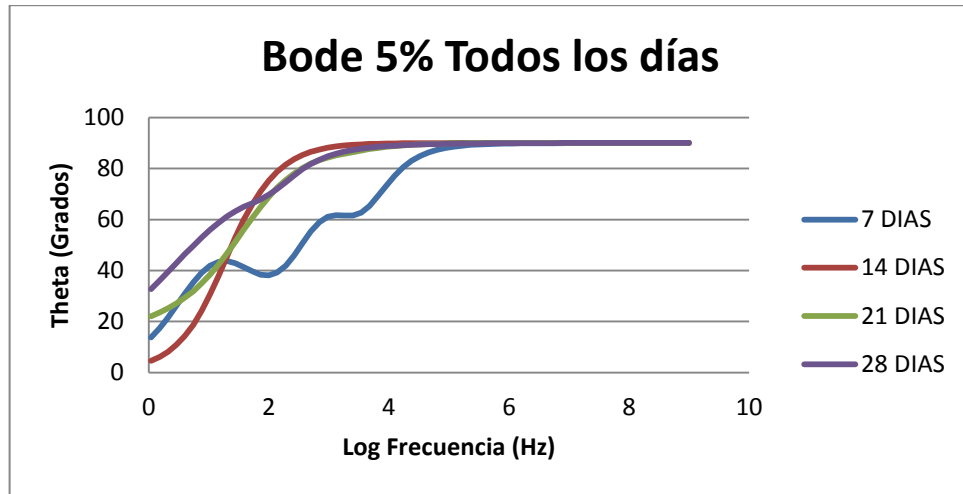
Fuente: Torres Jaime; Molina Daniel.

ANEXO D. Equipos utilizados para ensayos electroquímicos

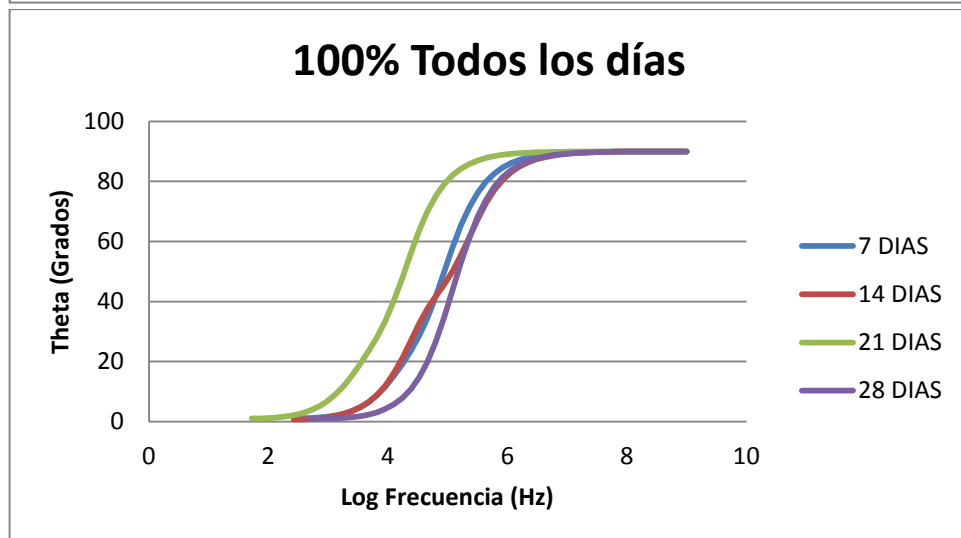
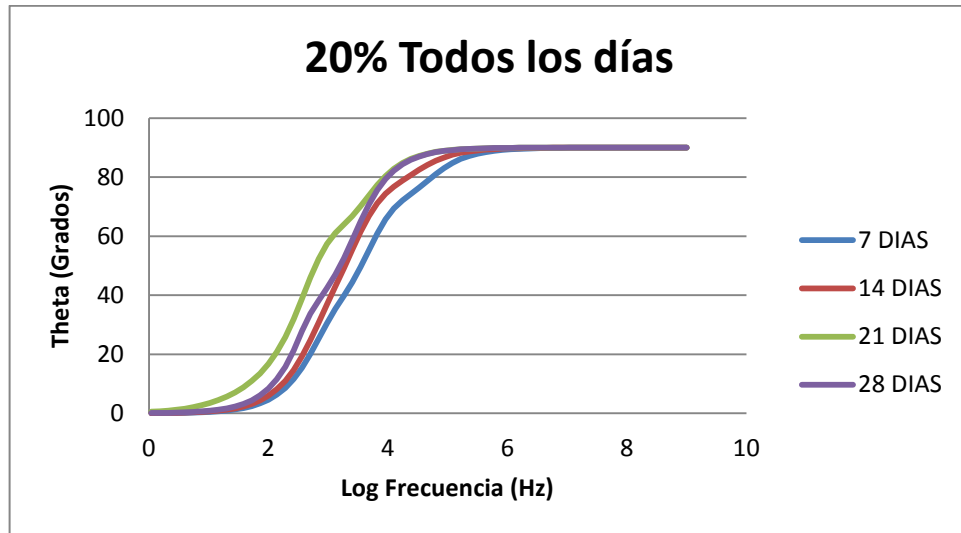
| EQUIPO | EQUIPO |
|--|--|
| <p data-bbox="380 434 833 468">Campana extractora de gases</p>  | <p data-bbox="1057 434 1260 468">Horno- mufla</p>  |
| <p data-bbox="477 758 737 791">Balanza analítica</p>  | <p data-bbox="1076 758 1240 791">Desecador</p>  |
| <p data-bbox="412 1115 802 1148">Plancha de calentamiento</p>  | <p data-bbox="1029 1115 1289 1148">Baño ultrasónico</p>  |
| <p data-bbox="500 1451 714 1522">Potenciostato ACM-GILL</p>  | <p data-bbox="992 1451 1325 1522">Microscopio olympus BX 51</p>  |

Fuente: Los autores

ANEXO E. Diagramas Bode para todas las concentraciones a diferentes tiempos de inmersión

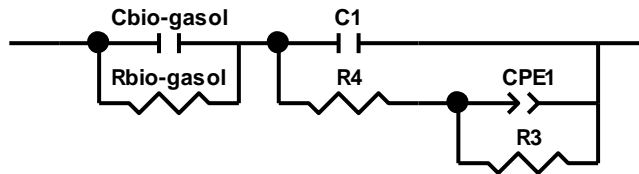


Fuente: Los Autores



Fuente: Los Autores

ANEXO F. Porcentaje de error del circuito equivalente (EIE)



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|------------|----------|------------|------------|---------|
| Cbio-gasol | Fixed(X) | 4,5624E-11 | N/A | N/A |
| Rbio-gasol | Fixed(X) | 1,2614E06 | N/A | N/A |
| C1 | Fixed(X) | 1,5236E-11 | N/A | N/A |
| R4 | Fixed(X) | 9,6206E07 | N/A | N/A |
| CPE1-T | Free(±) | 6,0699E-12 | 6,4445E-13 | 10,617 |
| CPE1-P | Fixed(X) | 1,507 | N/A | N/A |
| R3 | Fixed(X) | 1,5381E07 | N/A | N/A |

Chi-Squared: 0,010698

Weighted Sum of Squares: 1,0163

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\SA\ZModels\AppendixC LI Battery.mdl
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,01 - 1000000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus