



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Efectos corrosivos del Biodiesel en Fundición de hierro gris

Ing. José David Castro Castro

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2015

Efectos corrosivos del Biodiesel en Fundición de hierro gris

Ing. José David Castro Castro

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Mecánica

Director (a):

Ph.D. Oscar Edwin Piamba Tulcán

Línea de Investigación:

Investigación de efectos corrosivos a altas temperaturas en ambientes combustibles

Grupo de Investigación:

Corrosión, tribología y energía

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2015

*A mis padres por ser un apoyo incondicional.
A mis amigos por siempre estar pendientes de
mi proceso.*

*"Lo importante de llegar a la meta es recordar
cómo se llegó."*

Agradecimientos

Durante esta etapa de mi vida agradezco profundamente mis padres José Gabriel Castro y Carmen Castro por estar pendiente de mí en todo paso que daba en este proceso.

A mi hermana Estefany Castro por su apoyo, compañía y palabras de aliento cuando las necesité.

A mi director de tesis Oscar Edwin Piamba Tulcán, por sus consejos, asesorías permanentes y enseñanzas a lo largo de este proceso.

Al profesor Jhon Jairo Olaya Flórez, por sus consejos para los procedimientos realizados y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos Giovanni Orozco, Ariel Amaya, Fabio Vallejo, Catalina Melo y Henry Vanegas por sus aportes en la realización de esta tesis aportando con su conocimiento y experiencias.

A mis amigos Daniel Bohórquez, Edison Vega, Natalia Sánchez y Michael Oñate, por estar pendientes de mi proceso dentro de la Universidad y por darme palabras de apoyo en todo momento.

Finalmente a todas las personas que se me escapan en este momento y que estuvieron conmigo durante el tiempo de mi formación.

Resumen

Con la aplicación de nuevas fuentes de energía en el mundo, ha surgido la utilización del Biodiesel como alternativa importante en la sustitución de combustible fósil en los motores Diésel. Uno de los materiales utilizados por la industria que tiene contacto directo con el Biodiesel es la fundición de hierro gris. Este material es utilizado a nivel industrial por su economía a la hora de la fabricación de componentes y alta resistencia mecánica. Sin embargo, tiene deficiencias a nivel químico por su alta reactividad que conlleva a fenómenos de corrosión importantes afectando el desempeño de las partes fabricadas con este.

La tesis "*Efectos corrosivos del Biodiesel en Fundición de hierro gris*", es un trabajo experimental acerca del fenómeno de corrosión en el material mencionado. Para eso se diseñaron tres distintas pruebas para demostrar la afectación del material con el ambiente elegido. Se evaluó el comportamiento de la Fundición de hierro gris con cinco Biodiesel de origen diferente para establecer la característica del biocombustible que más afecta en el fenómeno de corrosión. Los Biodiesel del estudio fueron realizados a partir de sebo vacuno, manteca de cerdo, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de soya y aceite de coco. Se realizaron ensayos de inmersión a temperatura ambiente, inmersión con ciclos a alta temperatura y espectroscopia de impedancia electroquímica. En los ensayos de inmersión, el material estuvo expuesto por 450 horas, registrando periódicamente su peso con una balanza de precisión con resolución de 0.0001 g. El ensayo de corrosión de Espectroscopia por Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó por un periodo de tiempo de 840 horas de exposición.

Palabras clave: Impedancia, Fundición de hierro gris, Biodiesel, Corrosión.

Abstract

With the application of new energy sources in the world, there has been the use of Biodiesel as important in replacing fossil fuel in diesel engines alternative. One of the materials used by the industry that has direct contact with the Biodiesel is gray cast iron. This material is used industrially for its economy when manufacturing components and high mechanical strength. However, it has shortcomings for its high chemical reactivity and leads to significant corrosion phenomena affecting the performance of the parts manufactured with this.

The thesis "Corrosive Effects of Biodiesel in gray iron casting" is an experimental work on the phenomenon of corrosion in said material. Three different tests were made to demonstrate the involvement of the material on the chosen environment. The performance of the gray iron foundry was evaluated with five Biodiesel from different sources to establish the property that most affects the corrosion phenomenon. The Biodiesel of the study were made from beef tallow, lard, sunflower oil, Palm oil, soybean oil and coconut oil. Static immersion tests were performed at room temperature static and cycles at high temperature additional was realized an electrochemical corrosion test. In static immersion tests, the material was exposed for 450 hours, regularly recording his weight on a precision balance with a resolution of 0.0001 g. The Electrochemical corrosion test that was performed by the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was made with a maximum time of 840 hours of exposure.

Keywords: Impedance, gray iron casting, Biodiesel, Corrosion.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de gráficas.....	X
Lista de tablas.....	XIII
Introducción	1
Objetivos.....	1
1. Fundamento teórico.....	3
1.1 Contextualización	3
1.2 Fundición de hierro gris	6
1.3 Biodiesel	8
1.4 Comportamiento Químico y Electroquímico en los metales.....	12
1.4.1 Corrosión	12
1.4.2 Corrosión en metales.....	12
1.4.2.1 Corrosión uniforme	13
1.4.2.2 Corrosión galvánica	14
1.4.2.3 Corrosión por grietas	14
1.4.2.4 Picaduras	14
1.4.2.5 Disolución selectiva o Dealloying	15
1.4.2.6 Erosión-Corrosión.....	15
1.4.2.7 Agrietamiento asistido ambientalmente	16
1.4.3 Corrosión acelerada	16
1.4.4 Corrosión Electroquímica	19
1.5 Investigaciones previas	19
2. Desarrollo Experimental	23
2.1 Preparación de probetas	24
2.2 Fabricación de Biodiesel	26
2.2.1 Procedimiento para la producción de Biodiesel.....	27
2.3 Ensayos de corrosión.....	30
2.3.1 Ensayo de inmersión total a temperatura ambiente	30
2.3.2 Ensayo de inmersión total con temperatura cíclica	31
2.3.3 Ensayo de corrosión electroquímica	32

3. Análisis y Resultados	42
3.1 Caracterización de los Biodiesel	42
3.2 Caracterización del material	43
3.3 Ensayo de corrosión a temperatura ambiente	45
3.3.1 Análisis de resultados de velocidad de corrosión a temperatura ambiente.....	47
3.4 Ensayo de corrosión a temperatura cíclica.....	51
3.4.1 Análisis de resultados de velocidad de corrosión a temperatura cíclica.	53
3.5 Ensayos de corrosión electroquímica mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	60
3.5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Sebo.	60
3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Manteca.....	64
3.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Soya	67
3.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Coco	70
3.5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Girasol	73
3.5.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Palma	76
3.5.7 Análisis de EIS con diferentes Biodiesel.....	80
3.5.8 Análisis de resultados de módulo de impedancia.	83
3.5.8.1 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 0 horas.	83
3.5.8.2 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 24 horas.	84
3.5.8.3 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 48 horas.	85
3.5.8.4 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 72 horas.	86
3.5.8.5 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 96 horas.	87
3.5.8.6 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 144 horas.	88
3.5.8.7 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 840 horas.	89
3.6 Comparación de experimentos	91
4. Conclusiones y recomendaciones	95
4.1 Conclusiones	95
4.2 Recomendaciones.....	97
Bibliografía	99

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Producción de Biodiesel en el mundo en Toneladas por mes. Tomado de [13].	3
Figura 1-2: Producción de Biodiesel en Colombia por mes. Tomado de [14].	4
Figura 1-3: Apariencia del acero Terne después de la inmersión en: a) Diésel b) Mezcla B5 vía metílica. Tomado de [19].	5
Figura 1-4: Diagrama de fase Hierro – Carbono [9].	7
Figura 1-5: Estructura de triglicéridos simple y mezclado [26].	9
Figura 1-6: Esquema del proceso de transesterificación [18].	11
Figura 1-7: Picaduras observadas en el interior de una tubería de aluminio (Izquierda) y una sección de una picadura en una muestra de laboratorio de una tubería de aluminio expuesta a un contenedor de fungicida de cobre [20].	15
Figura 1-8: Línea de recirculación caliente mostrando signos de erosión-corrosión [20].	16
Figura 2-1: Flujograma de experimentación de esta tesis.	24
Figura 2-2: Flujograma de procedimiento para la obtención de las probetas de fundición de hierro gris.	25
Figura 2-3: Esquema Geometría y dimensiones del corte con disco de las probetas de fundición de hierro gris.	25
Figura 2-4: Esquema Geometría y dimensiones finales de las probetas de fundición de hierro gris.	26
Figura 2-5: Flujograma de procedimiento de fabricación del Biodiesel.	29
Figura 2-6: Isométrico de la cámara para el ensayo de corrosión en temperatura cíclica.	32
Figura 2-7: Montaje de puente salino.	33
Figura 2-8: Celda electroquímica con 2 electrodos en forma de placas separados entre sí por una membrana porosa de tejido-no-tejido o por oring, usada en la medidas de EIS con Biodiesel propuesta por Akita [47].	34
Figura 2-9: Celda electroquímica desarrollada para los experimentos de EIS.	34
Figura 3-1: Balanza de precisión Symmetry PA 220.	45
Figura 3-2: Rampa de temperatura vs. tiempo programada en el horno de corrosión cíclica.	51

Lista de gráficas

	Pág.
Gráfica 2-1: Diagramas de Bode de celda tradicional y nueva con solución salina al 3,5% M.....	36
Gráfica 2-2: Diagrama de Nyquist de celda tradicional y nueva con solución salina al 3,5% M.....	37
Gráfica 2-3: Diagramas de Bode de celda nueva con Biodiesel de Palma a diferentes potenciales.....	38
Gráfica 2-4: Diagrama de Nyquist de celda nueva con Biodiesel de Palma a diferentes potenciales.....	39
Gráfica 2-5: Diagramas de Bode de celda nueva con Biodiesel de Palma con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.	39
Gráfica 2-6: Diagrama de Nyquist de celda nueva con Biodiesel de Palma con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.	40
Gráfica 3-1: Micrografías de la fundición de hierro gris sin exposición a Biodiesel. 500X. Pulido con alúmina 10 μ m. Grafitos laminares con fase perlítica en la matriz.....	44
Gráfica 3-2: Gráfica de porcentaje de pérdida total del peso del material de estudio por cada Biodiesel a temperatura ambiente.	46
Gráfica 3-3: Gráfica de Velocidad de corrosión en la fundición de hierro gris por cada Biodiesel a temperatura ambiente.	47
Gráfica 3-4: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente y su Regresión lineal con los datos de masa molecular.....	49
Gráfica 3-5: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente y su Regresión lineal con los datos de índice de Yodo.	50
Gráfica 3-6: Gráfica de porcentaje de pérdida total del peso del material de estudio por cada Biodiesel según ensayo de oxidación cíclica.	52
Gráfica 3-7: Gráfica de Velocidad de corrosión en la fundición de hierro gris por cada Biodiesel en el ensayo de corrosión cíclica a 450 horas de exposición.....	53
Gráfica 3-8: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica y su Regresión lineal con los datos calculados de masa molecular.	55

Gráfica 3-9: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica y su Regresión lineal con los datos obtenidos de índice de Yodo.	56
Gráfica 3-10: Tendencias de velocidades de corrosión en Fundición de Hierro gris expuesto a diferentes Biodiesel con 187, 329 y 450 ciclos de temperatura fluctuante entre temperatura ambiente y 200°C.....	57
Gráfica 3-11: Micrografías de la fundición de hierro gris; A) sin exposición a Biodiesel. 500X. Pulido con alúmina 10 μm . sometida a Oxidación cíclica por 450 horas. 2000X. B) con Biodiesel de Sebo. C) con Biodiesel de Soya. D) con Biodiesel de Girasol. E) con Biodiesel de Manteca. 1000X. F) con Biodiesel de Coco.....	58
Gráfica 3-12: Medición con perfilómetro en la superficie de una probeta de fundición gris y sometida a Oxidación cíclica por 450 horas. Vista en 2D; A) con Biodiesel de Manteca. B) con Biodiesel de Sebo. C) con Biodiesel de Soya. D) con Biodiesel de Coco. E) con Biodiesel de Girasol.	59
Gráfica 3-13: Diagramas de Bode con Biodiesel de Sebo y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	61
Gráfica 3-14: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Sebo y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	62
Gráfica 3-15: Diagramas de Bode con Biodiesel de Manteca y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	64
Gráfica 3-16: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Manteca y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	65
Gráfica 3-17: Diagramas de Bode con Biodiesel de Soya y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	67
Gráfica 3-18: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Soya y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	68
Gráfica 3-19: Diagramas de Bode con Biodiesel de Coco y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	70
Gráfica 3-20: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Coco y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	71
Gráfica 3-21: Diagramas de Bode con Biodiesel de Girasol y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	73
Gráfica 3-22: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Girasol y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	74
Gráfica 3-23: Diagrama de Nyquist con medición a las 840 horas de exposición en celda nueva con Biodiesel de Girasol con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.	75
Gráfica 3-24: Diagramas de Bode con Biodiesel de Palma y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	77
Gráfica 3-25: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Palma y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.....	78
Gráfica 3-26: Diagrama de Bode de fundición de hierro gris expuesto a los Biodiesel de estudio con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz. Tiempos de exposición de 0, 24 y 140 horas.....	81

- Gráfica 3-27:** Influencia [%] de cada grupo de ácidos que componen los Biodiesel de estudio en el módulo de impedancia del material de estudio vs. tiempo de exposición... 90
- Gráfica 3-28:** Comparativo de módulos de impedancia entre todos los Biodiesel con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz..... 92
- Gráfica 3-29:** Comparativo de módulos de impedancia entre todos los Biodiesel con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz y la influencia de los tipos de ácidos grasos contenidos en los Biodiesel..... 93

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Propiedades mecánicas de la fundición de hierro gris con aplicaciones más corrientes. Tomado de [14].	8
Tabla 1-2: Composición en enlaces de ácidos grasos comunes [16].	9
Tabla 1-3: Estructura química de ácidos grasos [16].	10
Tabla 2-1: Propiedades a medir en los Biodiesel de estudio con norma correspondiente a aplicar.	30
Tabla 2-2: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente.	31
Tabla 2-3: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica.	32
Tabla 2-4: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión por impedancia electroquímica.	35
Tabla 3-1: Propiedades del Biodiesel obtenido de diferentes materias primas.	43
Tabla 3-2: Composición de Biodiesel en radicales de los ácidos grasos en porcentajes.	43
Tabla 3-3: Elementos más significativos en la composición química la fundición de hierro gris [15].	44
Tabla 3-4: Masa molecular de los Biodiesel de estudio.	48
Tabla 3-5: Coeficientes obtenidos mediante el análisis de regresión lineal: Velocidad de corrosion vs Masa molecular.	48
Tabla 3-6: Coeficientes obtenidos mediante el análisis de regresión lineal: Velocidad de corrosion vs Índice de yodo.	49
Tabla 3-7: Coeficientes obtenidos mediante el análisis de regresión lineal en el ensayo de corrosión cíclica: Velocidad de corrosion vs Masa molecular.	54
Tabla 3-8: Coeficientes obtenidos mediante el análisis de regresión lineal en el ensayo de corrosión cíclica: Velocidad de corrosion vs Índice de Yodo.	55
Tabla 3-9: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Sebo.	63
Tabla 3-10: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Manteca.	66
Tabla 3-11: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Soya.	69
Tabla 3-12: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Coco.	72

Tabla 3-13: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Girasol.	76
Tabla 3-14: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Palma.	79
Tabla 3-15: Comportamiento del material con los diferentes Biodiesel.	80
Tabla 3-16: Comparativo del módulo de impedancia del material con los diferentes Biodiesel.	80
Tabla 3-17: Comparativo de la resistencia a la polarización del material con los diferentes Biodiesel después de 144 horas de ensayo de impedancia electroquímica.	82
Tabla 3-18: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 0h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	83
Tabla 3-19: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 24h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	84
Tabla 3-20: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 48h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	85
Tabla 3-21: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 72h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	86
Tabla 3-22: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 96h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	87
Tabla 3-23: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 144h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	88
Tabla 3-24: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 840h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.	89

Introducción

En la actualidad, la demanda de recursos ha obligado a la humanidad a investigar a fondo los materiales que se deben usar para tareas muy específicas. En el campo energético, el biodiesel es una fuente relativamente nueva y se conoce muy poco sobre su influencia en los materiales que comúnmente se usan en los motores de combustión, campo principal de acción de este combustible. Países como India y Malasia [1]–[7], han desarrollado investigación alrededor de la compatibilidad del biodiesel con los materiales que se usan en los motores. Este tipo de caracterización puede llevarnos a conocer la afectación real que tiene esta fuente de energía renovable en los materiales comunes que se usan en la industria automotriz. Uno de los materiales en esta industria es la fundición de hierro gris. La fundición de hierro gris es considerada una aleación de hierro con carbono con valores mayores a 2,5 % en peso de este último. Estos entran a fase líquida alrededor de 1150 a 1300°C. Mecánicamente, este material es débil y frágil en tensión como consecuencia de su microestructura [8]. Las puntas de las hojuelas de grafito inmersas en la microestructura son muy finas. Estas puntas pueden servir como puntos de concentración de esfuerzos cuando se aplica un esfuerzo de tracción externa. La resistencia y la ductilidad de este material son mucho más altas bajo cargas de compresión [9], [10]. Este material es utilizado ampliamente en estructuras de base para las máquinas y equipos pesados que están expuestos a las vibraciones [9]. Estas fundiciones exhiben una alta resistencia al desgaste. Además, en el estado fundido tienen una alta fluidez a temperatura de colada, que permite piezas de fundición que tienen formas complejas. Por último, y quizás lo más importante, los hierros fundidos grises están entre los más baratos de todos los materiales metálicos [9], [11].

En esta tesis, se hace un aporte en el área del comportamiento de la fundición de hierro gris cuando es sometida a un ambiente con Biodiesel. Se realizan pruebas simulando casos en aplicaciones en la industria y adicional se realiza una prueba de corrosión

electroquímica para poder determinar que propiedad del medio afecta la corrosión en el material de manera más significativa.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar la propiedad más influyente del Biodiesel en la corrosión de la Fundición de hierro gris.

Objetivos Específicos

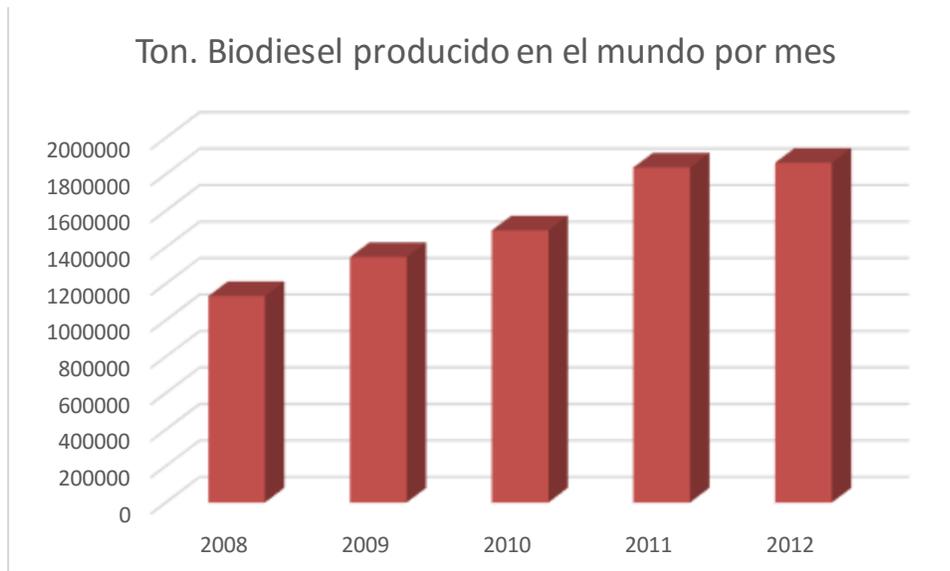
1. Caracterizar los efectos corrosivos en las muestras de fundición de hierro gris sometidas a corrosión en el Biodiesel fabricado.
2. Analizar la relación entre la composición del Biodiesel y los efectos corrosivos en el material de prueba.

1. Fundamento teórico

1.1 Contextualización

Con la demanda energética creciente y una inminente escasez de los combustibles de origen fósil en un futuro no tan lejano, la humanidad ha tenido que ir en la búsqueda de energías de origen renovables que aseguren una estabilidad energética. La producción de biocombustibles a nivel mundial ha crecido de manera exponencial en los últimos años. El desarrollo en la producción de este tipo de combustibles se ha visto favorecido por las políticas de subvención pública adoptadas por los distintos países para cumplir con las exigencias del protocolo de Kioto [12]. Uno de los biocombustibles más utilizado alrededor del mundo es el Biodiesel. En cifras de la Administración de Información de Energía (EIA) de los Estados Unidos [13], la producción del Biodiesel por tonelada entre los años 2008 y 2012 ha crecido de manera acelerada. Este crecimiento se muestra en la figura 1-1.

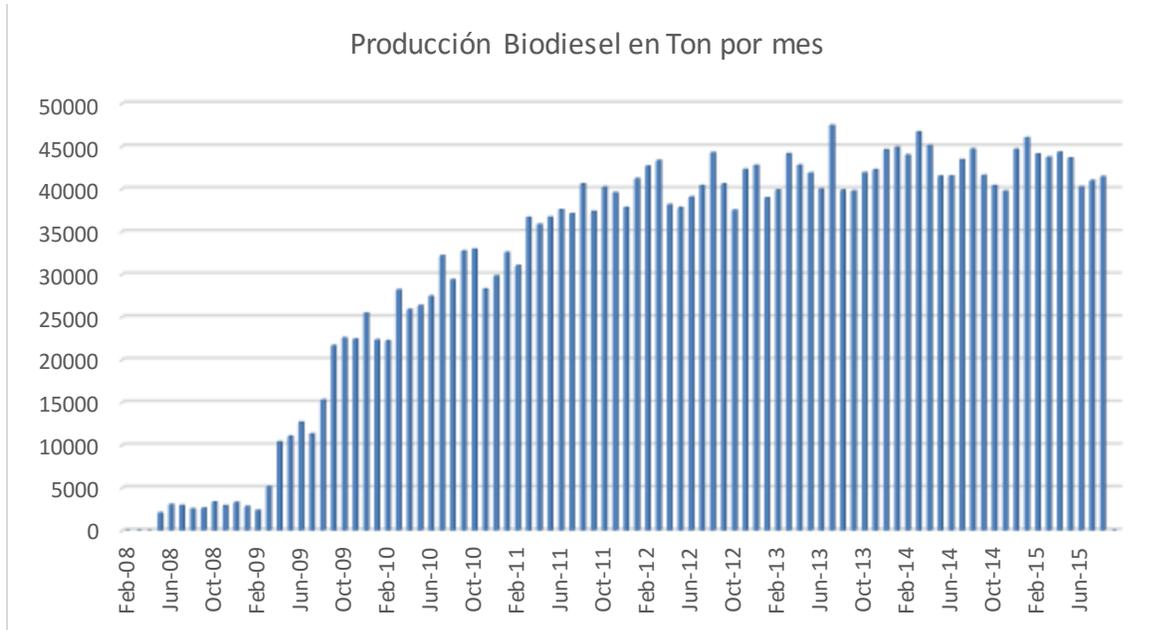
Figura 1-1: Producción de Biodiesel en el mundo en Toneladas por mes. Tomado de [13].



En el ámbito local, la Federación Colombiana de Biocombustibles ha reportado crecimientos sostenidos de producción sostenida del Biodiesel en Colombia desde el 2008 hasta este año. En Colombia, se superan las 40000 Toneladas de producción al mes [14],

siendo el tercer país con mayor producción de Biodiesel en Suramérica después de Argentina y Brasil [13].

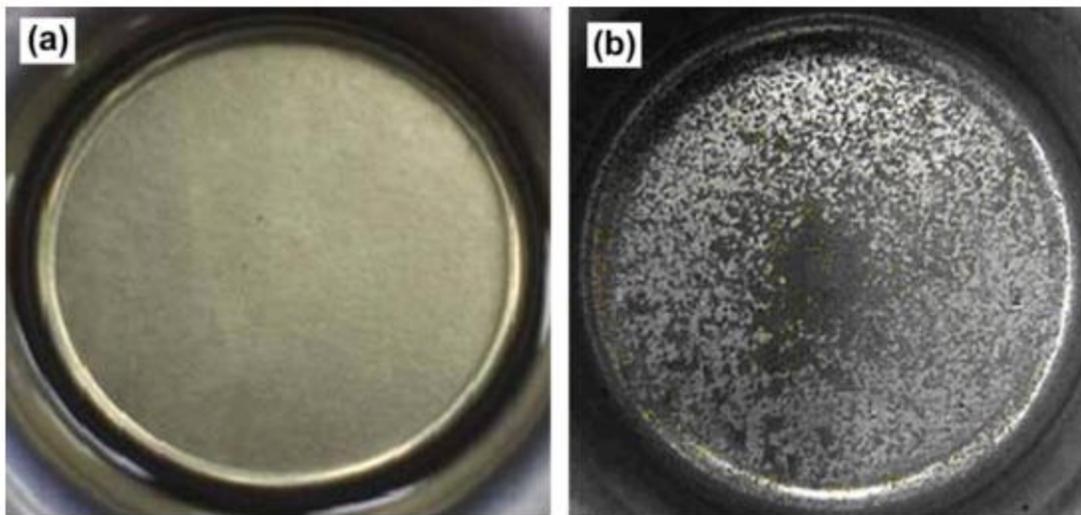
Figura 1-2: Producción de Biodiesel en Colombia por mes. Tomado de [14].



Como se puede apreciar, el uso del Biodiesel es extenso en el mundo y en nuestro país. Este Biodiesel se ha utilizado en forma de mezclas con el Diésel convencional y desde esta política de reemplazo, algunas compañías del sector automotriz han declarado formalmente que el uso de mezclas de Biodiesel – Diésel hasta B20 no anularía la garantía sobre partes expuestas y mano de obra. También, han declarado que el Biodiesel debe cumplir con la norma ASTM D-6571 como condición para validar esta garantía [15]. Sin embargo, este combustible no solo se usa en la industria automotriz sino también en otras aplicaciones que impliquen generación de energía como es el caso de calderas, como aceite para calefacción, en la industria de la aviación como combustible (con limitaciones por su bajo punto de fusión) y máquinas de desplazamiento positivo como el caso de bombas. Además de estos usos, los esteres de los aceites vegetales y las grasas animales pueden ser utilizadas para numerosos propósitos. Los metil-esteres pueden servir como intermedios en la producción de alcoholes grasos de aceites vegetales. Estos alcoholes son usados en surfactantes y elementos para limpieza. Los esteres ramificados de ácidos grasos son usados como lubricantes, con su biodegradación mejorada hace que sea atractivo en cuanto a su impacto en el ambiente [16].

Con la implementación del Biodiesel se ha realizado investigación sobre la afectación que tiene sobre el medio ambiente y emisión de gases a la atmósfera que produce su combustión. Sin embargo, el biodiesel también puede causar degradación, ablandamiento o filtraciones a través de mangueras, juntas, sellos, algunos elastómeros, adhesivos y plásticos con una larga exposición [17]. Autores como Fazal et al. [3], [5], [18] han llegado a conclusiones que el Biodiesel afecta los componentes metálicos y que en este tipo de material, el Biodiesel es más corrosivo que el Diésel. La afectación evaluada se presenta en mayor medida en las aleaciones de cobre que en las aleaciones de ferrosas y de aluminio. Kaul et al. [2] realizó un estudio de corrosión de Biodiesel de origen Hindúes con acero obteniendo una corrosión significativa sobre el material asociada al alto contenido de azufre. Tsuchiya et al. [19] investigaron la corrosión de una lámina de acero Terne (Aleación de Plomo-Estaño) inmersa en Diésel y en mezcla con 5% de Biodiesel por vía metélica. Después de 500 horas, encontraron picaduras sobre el material expuesto a la mezcla con Biodiesel y se llegó a la conclusión que el Número Total de Acidez (TAN) no era suficiente para explicar este fenómeno.

Figura 1-3: Apariencia del acero Terne después de la inmersión en: a) Diésel b) Mezcla B5 vía metélica. Tomado de [19].



Este tipo de investigaciones [2], [3], [5], sugieren indagar sobre esta nueva necesidad de establecer el comportamiento corrosivo que tiene el Biodiesel sobre los materiales que normalmente se exponen cuando se usa el Diésel convencional o por los nuevos procesos de producción implementados en la industria como es la producción este combustible. Se sabe que la corrosión es la desintegración de un material que reacciona con otros

materiales con los que entra en contacto. De acuerdo a la teoría de Nerst, todos los metales tienen tendencia a pasar a una solución. Sin embargo, la extensión de la corrosión varía por los iones metálicos dependiendo en su potencial de oxidación y varias condiciones prevalecientes (temperatura, contenido de agua, etc.) en el combustible [6]. El proceso de corrosión produce productos que pueden que se disuelvan en el medio al que se expone (disolución) o cree capas pasivas en la superficie [20]. Este último mecanismo descrito se le llama pasivación. La pasivación se describe como una capa producida por una reacción sólida que realiza una protección en la superficie de un material cuando este es expuesto a un medio corrosivo [20]. Sin embargo, no siempre la capa pasiva permanece estable en la superficie del material. Esta puede ser removida por agentes externos o por el mismo medio de exposición. Cuando esta capa se debilita, el material vuelve a corroerse y vuelve a producir nuevos productos de corrosión. A este proceso se le llama activación [21].

La importancia de entender el fenómeno de corrosión que se produce en los metales expuestos al biodiesel, ha despertado curiosidad en la comunidad científica alrededor del mundo. A pesar algunas investigaciones [2], [3], [22] realizadas en este campo, uno de los materiales que no ha tenido suficiente investigación es la fundición de hierro gris, siendo un material que tiene una gran aplicación en el campo y que constantemente está expuesto al Biodiesel. Este material se usa para fabricación de partes para automotores de manera masiva, carcazas de equipos industriales, soportería, válvulas, etcétera [23], [24]. Por esa razón, esta tesis tendrá como objeto aportar datos significativos que permitan establecer el efecto corrosivo que tiene el Biodiesel en la Fundición de hierro gris atacando la necesidad que existe por este conocimiento, y también mostrar cuál de sus propiedades afecta el material de estudio de una manera que sea estadísticamente significativa. Para lograr estas metas, con apoyo de la literatura consultada, se harán ensayos de corrosión a temperatura ambiente simulando un almacenamiento del Biodiesel en un recipiente hecho de Fundición de hierro gris. Así como un ensayo de corrosión con ciclos de temperatura con el fin de acelerar el proceso de corrosión y un experimento de corrosión electroquímica con el fin de conocer la naturaleza de este proceso en el material de estudio.

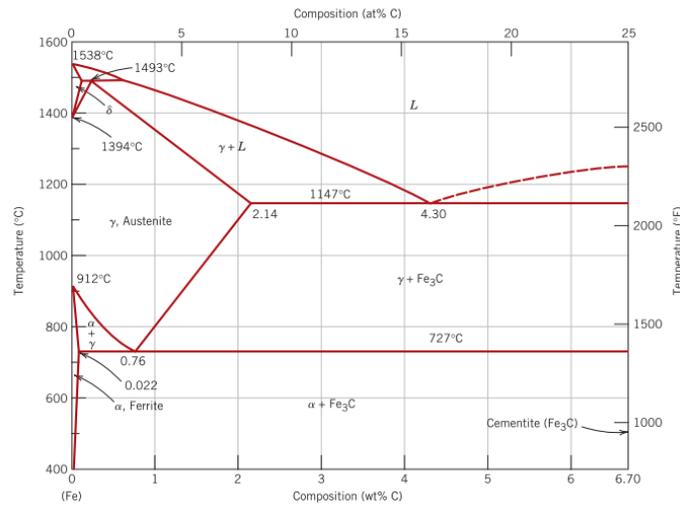
1.2 Fundición de hierro gris

A través de los años, el desarrollo de la humanidad ha alcanzado un crecimiento en todos los campos del conocimiento. Desde la revolución industrial hasta nuestros días, la

demanda de productos y el consumo ha tenido un repunte en nuestra sociedad sin ningún antecedente en la historia del mundo. La invención de los motores ha tenido una vital importancia en este cambio. Parte importante de este desarrollo, trajo un gran avance en el desarrollo de la producción en masa y así mismo se aplicó la utilización de la fundición de hierro gris. La industria automotriz, por su variedad de piezas y los volúmenes de producción, es el principal consumidor de fundición gris [23].

Las fundiciones de hierro gris son aleaciones ferrosas con más del 2,5% de carbono y 1 a 3% de silicio. En la mayoría de las fundiciones grises, el grafito aparece como escamas o láminas, dentro de una matriz de ferrita α o de perlita; la microestructura de una fundición gris típica se reproduce en la siguiente figura.

Figura 1-4: Diagrama de fase Hierro – Carbono [9].



Mecánicamente las fundiciones grises son, a consecuencia de su microestructura, comparativamente frágiles y poco resistentes a la tracción; pues las láminas de grafito actúan como puntos de concentración de tensiones al aplicar un esfuerzo de tracción exterior[25].

Tabla 1-1: Propiedades mecánicas de la fundición de hierro gris con aplicaciones más corrientes. Tomado de [24].

Grado	Número UNS	Composición (% en peso) ^a			Estructura de la matriz	Propiedades mecánicas			Aplicaciones más corrientes
		C	Si	Otros		Resistencia a la tracción [psi × 10 ³ (MPa)]	Límite elástico [psi × 10 ³ (MPa)]	Ductilidad (% EL en 2 pulg.)	
Fundición gris									
SAE G2500	F10005	3,3	2,2	0,7Mn	Perlita + ferrita	25(173)	—	—	Bloque de motores, tambores de freno
SAE G4000	F10008	3,2	2,0	0,8Mn	Perlita + ferrita	40(276)	—	—	Cilindros y pistones de motores

La fundición gris presenta algunas propiedades muy características y útiles, como por ejemplo la efectividad en el amortiguamiento de la energía vibracional [24]. Esta propiedad es muy útil para partes de soporte en máquinas como motores (Tabla 1-1). Además, la fundición gris tiene alta resistencia al desgaste y puede ser utilizado para realizar piezas intrincadas por su elevada fluidez y poca contracción cuando se encuentra en estado líquido [9]. Cabe denotar que la fundición gris, es uno de los materiales utilizados en la industria más baratos que hay.

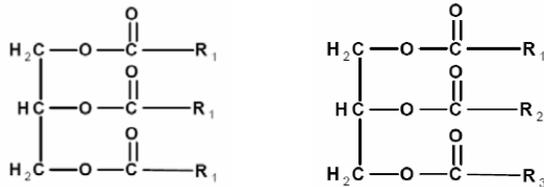
Desde el surgimiento de la industria automotriz, los motores han requerido combustibles para poder funcionar. En la actualidad, la escasez de combustibles de origen fósil como el petróleo junto con la afectación que tienen estos al medio ambiente, han hecho que la humanidad mire como opción hacia el futuro la aplicación de combustibles de tipo renovable que sean amigables con el medio ambiente. Uno de los combustibles aplicados en la actualidad es el Biodiesel. Este es un combustible que tiene origen vegetal y que tiene propiedades parecidas al Diésel convencional. Muchos países han sustituido partes de Diésel convencional por Biodiesel para mitigar el efecto invernadero y cumplir con la demanda creciente de combustible alrededor del mundo.

1.3 Biodiesel

El biodiesel es un combustible de origen renovable denominado como éster alquílico de ácidos grasos obtenido de fuentes vegetales o animales [22]. Dentro de estas, las fuentes vegetales son las más utilizadas en la producción del Biodiesel por su facilidad en obtención en aceites y su precio de producción relativamente bajo. Estos aceites vegetales contienen pequeñas cantidades de monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres y

otros componentes. Sin embargo, los aceites vegetales en su mayoría están compuestos de moléculas llamadas triglicéridos. Los triglicéridos contienen carbono, hidrogeno y oxígeno. Su estructura incluye un glicerol y tres ácidos grasos. Los ácidos grasos que están presentes en los triglicéridos pueden ser del mismo tipo o de diferentes tipos.

Figura 1-5: Estructura de triglicéridos simple y mezclado [26].



Los ácidos grasos pueden ser cadenas de carbonos saturados (uniones entre átomos de Carbono e Hidrógeno en su totalidad) o pueden presentar uniones dobles entre carbonos. Éstos son identificados por su número de átomos de carbono y por la presencia de enlaces dobles en su estructura. Para medir las composiciones de los ácidos grasos se utiliza comúnmente la cromatografía de gases [26]. Este procedimiento se utiliza para determinar con exactitud qué porcentaje de ácidos grasos determinados contiene un aceite vegetal. Un ejemplo de esto, es expuesto en la siguiente tabla.

Tabla 1-2: Composición en enlaces de ácidos grasos comunes [26].

Aceite o grasa	Composición en ácidos grasos [%p/p]							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babasú	44-45	15-17	5,8-9	2,5-5,5	12-16	1,4-3		
Canola			4-5	1-2	55-63	20-31	9-10	1-2
Coco	44-51	13-18,5	7,5-10,5	1-3	5-8,2	1-2,6		
Maiz			7-13	2,5-3	30,5-43	39-52	1	
Algodón		0,8-1,5	22-24	2,6-5	19	50-52,5		
Linaza			6	3,2-4	13-37	5-23	26-60	
Oliva		1,3	7-18,3	1,4-3,3	55,5-84,5	4-19		
Palma		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	37-53	6-12		
Maní		0,5	6-12,5	2,5-6	37-61	13-41		1
Colza		1,5	1-4,7	1-3,5	13-38	9,5-22	1-10	40-64
Sésamo			7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48		
Soya			2,3-11	2,4-6	22-30,8	49-53	2-10,5	
Girasol			3,5-6,5	1,3-5,6	14-43	44-68,7		
Grasa animal		3,6	25-37	14-29	26-50	1-2,5		

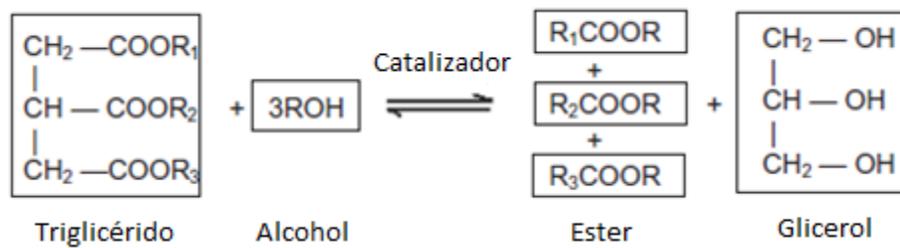
En la tabla anterior, la denominación utilizada para denotar los ácidos grasos contiene un acrónimo con cierta información, por ejemplo, C18:1 se refiere a un ácido graso de 18 carbonos y una unión no saturada [26]. Algunos de los ácidos grasos comúnmente utilizados en la industria y su denominación correspondiente son mostrados a continuación.

Tabla 1-3: Estructura química de ácidos grasos [26].

Ácido graso	Estructura	Acrónimo
Ácido Palmítico	$R - (CH_2)_{14} - CH_3$	C16:0
Ácido Esteárico	$R - (CH_2)_{16} - CH_3$	C:18:0
Ácido Oleico	$R - (CH_2)_7 - CH=CH - (CH_2)_7 - CH_3$	C18:1
Ácido Linoleico	$R - (CH_2)_7 - (CH=CH-(CH_2))_3 - CH_3$	C18:2
Ácido Linolenico	$R - (CH_2)_7 - CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4 - CH_3$	C18:3

Como se dijo anteriormente, los aceites vegetales están compuestos de triglicéridos. Las características de estos triglicéridos, varían en función de los ácidos grasos que lo conforman. Éstos son hidrocarburos con características físicas y químicas que pueden ser clasificados como combustibles líquidos en su gran mayoría, siendo que algunos estén en estado sólido a temperatura ambiente [18], [26], [27].

Para mejorar las características en aprovechamiento de los aceites vegetales desde el punto de vista energético, estos ácidos son sometidos a un proceso de transesterificación. La transesterificación es una reacción de equilibrio que requiere un exceso de alcohol para favorecer la producción de alquilesteres. La reacción supone la transformación de las moléculas de triglicéridos, que son grandes y ramificadas en moléculas de esteres de ácidos grasos, que son lineales no ramificadas más pequeñas y muy similares en tamaño a los componentes del diésel mineral. La reacción de transesterificación se da en presencia de un catalizador que puede ser de carácter ácido, básico, o bien catalizadores heterogéneos como resinas u óxidos metálicos. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente con calentamiento y agitación vigorosa para asegurar contacto íntimo entre reactivos y así disminuir efectos de transferencia de masa [1], [27]. Un esquema de este proceso es presentado a continuación.

Figura 1-6: Esquema del proceso de transesterificación [18].

Las principales variables que afectan la producción de Biodiesel son la calidad de las materias primas, la temperatura, la concentración del catalizador, la reacción molar entre alcohol - aceite y la humedad [18].

Después del proceso de transesterificación, el Biodiesel mantiene los ácidos grasos que componen cada materia prima (aceite) [28]. La instauración de estos ácidos y el tamaño de sus cadenas hidrocarbonadas pueden ser de naturaleza reactiva [29]. Es probable, que un Biodiesel de origen más insaturado sea mucho más reactivo sobre un material específico que un Biodiesel de origen con menor instauración. Esta reactividad puede activar procesos de corrosión. La propiedad que mide la instauración de estos ácidos se llama índice de yodo y es parte esencial para determinar la naturaleza del Biodiesel.

Según estudios recientes [2]–[4], [6], [22], el Biodiesel tiene propiedades corrosivas importantes sobre partes que son del circuito de combustible de los automóviles que funcionan con este combustible. Es de mucha relevancia, que los efectos corrosivos de este combustible sean evaluados en todos los materiales que tienen un contacto directo con él para determinar qué tan compatible es con los materiales que componen todo el circuito y determinar si afecta la vida útil de las partes implicadas. De este circuito, hay una parte importante fabricada en Fundición de hierro gris y por esto una evaluación cuantitativa de que propiedad dentro del Biodiesel afecta la corrosión en este material toma una importancia muy alta. Los procesos corrosivos no se presentan de una manera única. Cada combinación de medio y material expuesto pueden presentar diferentes mecanismos de corrosión.

1.4 Comportamiento Químico y Electroquímico en los metales

1.4.1 Corrosión

De un grado a otro, muchos materiales muestran algún tipo de interacción con un número grande de diversos ambientes. A menudo, algunas interacciones dañan la utilidad del material como resultado del deterioro de sus propiedades mecánicas (por ejemplo su ductilidad y su resistencia), otras propiedades físicas o su apariencia. Ocasionalmente, a disgusto del ingeniero de diseño, el comportamiento de degradación de un material para alguna aplicación es ignorada con consecuencias adversas [25].

La corrosión se denota como la interacción entre un material y su entorno que resulta en el deterioro del mismo [30]. El termino corrosión es derivado del termino latín *corrodere* que significa “comer afuera”. Esta aproximación también nos habla sobre corrosión de materiales no metálicos: polímeros, cerámicos, vidrios y compuestos. Mucha gente usa el término corrosión en cuanto se presenta la afectación en metales y utiliza términos como destrucción, destrucción, degradación o deterioro para algunos materiales no metálicos [30].

Los mecanismos de deterioro son diferentes para cada tipo de material. En los metales, se presenta una pérdida de material real, ya sea por disolución (corrosión) o por la formación de una película o capa no metálica (oxidación). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, el cual se presenta usualmente a temperaturas elevadas o en ambientes bastantes extremos; el proceso es frecuentemente también llamado corrosión para estos materiales. Para los polímeros, los mecanismos y las consecuencias difieren de los metales y cerámicos, y el termino degradación (como se nombró anteriormente) es el más usado para este caso. Los polímeros pueden disolverse cuando son expuestos a un solvente líquido, o ellos pueden absorber el solvente y crecer; también, la radiación electromagnética (principalmente ultravioleta) y el calor pueden causar alteraciones en su estructura molecular [25].

Por la naturaleza del material de estudio en esta tesis, se hará un enfoque sobre la corrosión en materiales metálicos a continuación.

1.4.2 Corrosión en metales

La gente empezó a utilizar el término corrosión para describir la reacción entre metales y el entorno a finales del siglo 17, periodo entre la alquimia y la química. La corrosión en

metales se muestra como el ataque destructivo e involuntario de un material de esta naturaleza; este proceso puede ser electroquímico y ordinariamente empieza en la superficie [25]. Por lo general, la corrosión en metales suele ser por oxidación o por disolución. En el proceso de oxidación, el metal forma polvo o un disgregado superficial que puede ser llamado óxido cuando el metal afectado es el Hierro sin embargo cuando es otro metal se nombra simplemente como productos de corrosión [30]. En el caso de la disolución, el material que se afecta disuelve iones en la solución a la que es expuesto [20]. El proceso de formación de óxidos en la superficie de un metal por la reacción a la que ha sido expuesto se le llama pasivación. Esta capa pasiva sirve como protección del material para parar el proceso de corrosión [20]. Sin embargo, esta capa pasiva puede saturarse o removerse por un agente externo o el mismo medio de corrosión. Esto conlleva a que el material vuelva y reaccione con el medio corrosivo haciendo que se produzcan nuevos productos de corrosión. A este proceso se le conoce con el nombre de activación [21].

Entre los mecanismos de corrosión para los metales, se encuentran varios tipos que pueden ser clasificados, basadas generalmente en su morfología o en su mecanismo de ataque. Los autores difieren en esta clasificación, pero generalmente alguna variación de las siguientes ocho categorías son utilizadas [20].

1.4.2.1 Corrosión uniforme

La corrosión uniforme, también conocida como la corrosión general, es un tipo muy común donde el metal es corroído más o menos de manera uniforme. A menudo, este tipo de corrosión es investigada de manera sencilla, desde su inicio, cuando un metal susceptible está en contacto con un ambiente agresivo. Un ejemplo de este tipo de corrosión puede ser cuando una aguja se deja sumergida en agua y luego de un tiempo, se muestra una afectación superficial en este elemento. La clave de este tipo de corrosión es descubrir como el medio afecta el material con el que está en contacto [20].

Por lo general, este tipo de corrosión se presenta a velocidades significativas que pueden afectar el funcionamiento de las piezas que estén hechas del material afectado. Sin embargo, algunas veces, la corrosión uniforme no afecta las propiedades estructurales de la parte corroída sino solo ocurren defectos cosméticos. Dependiendo la función de la parte, esto se puede considerar una falla o no [20].

1.4.2.2 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica es un modo de falla común. Esta ocurre donde un metal menos noble está en contacto eléctrico con un metal más noble por medio de un electrolito [20]. Entiéndase por un metal noble como un material que no es activo químicamente.

Un modo de falla relacionado, pero no es estrictamente corrosión galvánica, ocurre cuando la fuente de la diferencia de potencial resulta desde una diferencia en la composición del electrolito entre dos zonas. Por ejemplo, diferencias en la concentración de oxígeno puede acelerar el proceso de corrosión del área empobrecida de este. Otra fuente de diferencias de potencial puede ser corrientes eléctricas generadas por una causa externa, por ejemplo, corrientes parasitas desde un equipo eléctrico grande [20].

Típicamente, la corrosión galvánica resulta en un ataque masivo rápido. Pero las diferencias de potencial pueden ser utilizadas para proteger una pieza de metal forzando a que la corrosión ocurra con un ánodo de sacrificio. Esto, por supuesto, es el principio de la protección catódica. Sin embargo, la protección catódica puede fallar en su proceso por lo que se puede presentar fallas por corrosión [20].

1.4.2.3 Corrosión por grietas

La corrosión por grietas es un tipo de corrosión localizada un área que es blindada contra una exposición completa en un ambiente determinado. Este tipo de ataque esta usualmente asociado con pequeños volúmenes de solución estancada causados por huecos, superficies de empaques, depósitos superficiales y grietas debajo de tornillos y remaches. Esta forma de corrosión a veces también es llamada corrosión por depósito o empaque [20].

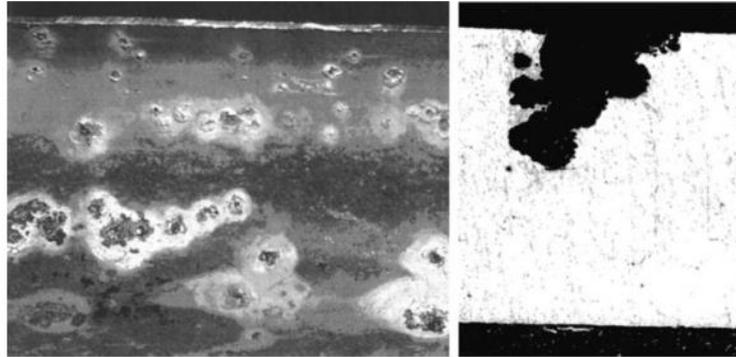
Las grietas son formadas por una variedad de situaciones de diseño. Por ejemplo, los paneles para aeronaves son unidos con remaches, donde la humedad y los gases atmosféricos corrosivos pueden quedar atrapados entre dos paneles, resultando en una corrosión por grietas [20].

1.4.2.4 Picaduras

Las aleaciones mantienen su resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa pasiva, como los aceros inoxidable, las aleaciones de aluminio y las aleaciones de titanio. Estas generalmente no sufren una corrosión uniforme; más bien, las aleaciones usualmente se corroen como el resultado de un rompimiento localizado de una región

pequeña de la capa pasiva. Esta corrosión ocurre rápidamente como un defecto en comparación al material de los alrededores que se encuentra cubierto por la capa pasiva, resultando la formación de una picadura [20].

Figura 1-7: Picaduras observadas en el interior de una tubería de aluminio (Izquierda) y una sección de una picadura en una muestra de laboratorio de una tubería de aluminio expuesta a un contenedor de fungicida de cobre [20].



1.4.2.5 Disolución selectiva o Dealloying

La disolución selectiva o Dealloying, incluye dos fenómenos que se presentan comúnmente y que son conocidos como corrosión gráfitica de fundiciones de hierro y descincación de latones. Estas son dos modos de corrosión relacionadas, en que uno de los componentes de la aleación se filtra selectivamente, dejando atrás una matriz esponjosa y débil. En la descincación, el Zinc se filtra fuera del latón, dejando una matriz de cobre. En la corrosión gráfitica de las fundiciones de hierro, el hierro se corroe y deja atrás una matriz porosa y débil de grafito [20].

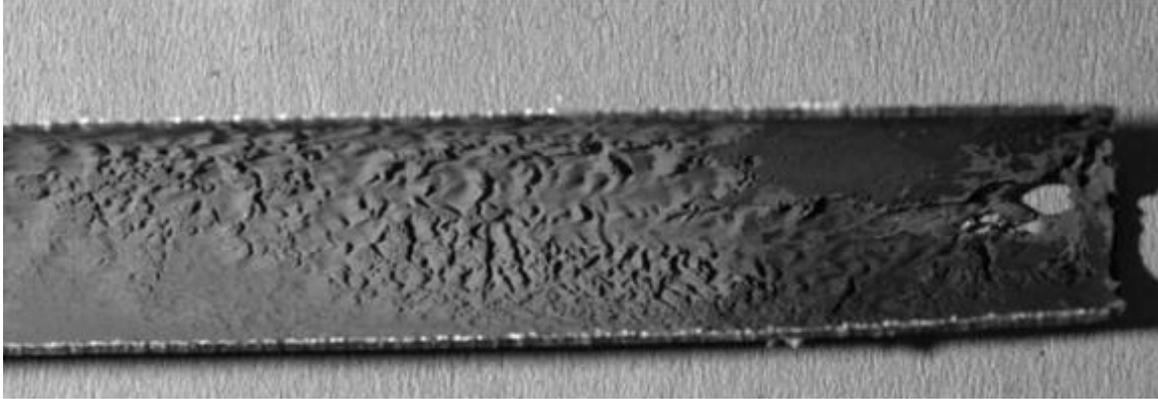
Esta disolución selectiva no es fácil de reconocer por una examinación visual; frecuentemente la matriz no se nota significativamente diferente en comparación al material intacto. La metalografía de una sección puede ser requerida para identificar este tipo de corrosión y determinar su extensión [20].

1.4.2.6 Erosión-Corrosión

Algunos metales se corroen de forma más rápida cuando son expuestos a agua en movimiento. Un buen ejemplo es el cobre: la corrosión es muy acelerada cuando es expuesta a un flujo de agua de más de 1 m/s en la superficie de contacto. En estas

condiciones puede ser encontrado en los sistemas de tuberías de las casas (líneas de recirculación caliente) [20].

Figura 1-8: Línea de recirculación caliente mostrando signos de erosión-corrosión [20].



1.4.2.7 Agrietamiento asistido ambientalmente

El agrietamiento asistido ambientalmente es una causa frecuente de fallas por corrosión porque tiende a ser inesperado. Muchas fallas tempranas ocurren en situaciones donde el agrietamiento por el ambiente es inesperado o desconocido en el tiempo [20].

Generalmente, este tipo de falla requiere una combinación específica de tensión, material y ambiente. Desde los mecanismos fundamentales para el agrietamiento no siempre son entendidos en su totalidad y nuevas combinaciones que causan este tipo de falla son desafortunadamente encontradas por accidente [20].

1.4.3 Corrosión acelerada

La meta principal de los ensayos de corrosión acelerada es obtener la información deseada sobre el comportamiento del proceso de corrosión de un material o el sistema (material – entorno) en una aplicación en particular. Los ensayos de corrosión acelerada son conducidos con una variedad de propósitos, incluyendo [20]:

- Control de calidad.
 - Determinación de variabilidad de bache a bache.
 - Comparación con una referencia normalizada u otro criterio aceptable.
- Estudio de los mecanismos de corrosión.
 - Probar el sistema con factores conocidos y resultados medibles.
- Selección del material.

- Determinación el desempeño en el ambiente comprando con otros materiales.
- Desarrollo de productos resistentes a la corrosión.
 - Determinar los efectos de uno o más cambios de la protección de diseño, incluyendo los nuevos materiales de la construcción y los inhibidores de corrosión.
- Predicción del tiempo de vida en un ambiente específico.
 - Caracterizar la prueba de diseño y determinar los factores de seguridad contra los resultados de la caracterización de desempeños comparables entre muestras.
- Simulación de la atmosfera en un material u objeto.
- Estimulación y simulación de mecanismos de degradación específicos.

En todos los casos de los ensayos de corrosión propuestos es obtener datos aproximados o direccionales rápidamente cuando los datos más exactos toman mucho tiempo en presentarse.

La tarea difícil es encontrar las formas de incrementar la velocidad del proceso de corrosión significativa sin introducir mecanismos extraños o alteraciones los mecanismos específicos de corrosión que ocurren en el ambiente de servicio [20].

Los parámetros típicos medibles en los ensayos de corrosión acelerada incluyen:

- Apariencia visual del material bruto o del producto en el final de la prueba.
- Tiempo de desarrollo del primer signo visual de productos indeseables de corrosión.
- Pérdida de peso.
- Ganancia de peso.
- Velocidad de corrosión (en mm/y, mpy, gmd o A/m²).
- Profundidad de picadura.
- Densidad de picadura.
- Concentración de iones metálicos en la solución.
- Consumo de oxígeno disuelto en el electrolito local o mayor.
- Cambio de pH del electrolito local o mayor.
- Propiedades mecánicas o físicas.
- Parámetros electroquímicos.

La selección de los factores experimentales o condiciones a incluir en los ensayos de corrosión acelerada depende en que tan conocidos son los factores que afectan y los mecanismos de corrosión en el ambiente de servicio y que decisiones se toman basadas en los resultados [20].

Los parámetros del ensayo y métodos deben ser ajustados para adaptar los numerosos materiales y las estrategias de protección ante la corrosión asociadas a la exposición a ambientes gaseosos, líquidos o sólidos. Una lista no exhaustiva de posibles factores a considerar en un ensayo de corrosión acelerada para algunas condiciones de servicios dadas son [20]:

- Iones reactivos y especies no iónicas químicas o biológicas en soluciones acuosas.
- Iones reactivos y especies no iónicas químicas o biológicas en soluciones no acuosas.
- Oxígeno gaseoso.
- Ozono.
- Radiación solar de varias longitudes de onda.
- Partículas que desgastan la superficie del material.
- Partículas que temporalmente se adhieren a la superficie del material.
- Partículas que permanentemente se adhieren a la superficie del material.
- Temperaturas extremas y cíclicas.
- Presiones extremas y cíclicas.
- Velocidad de reposición de reactantes a la superficie del material.
- Velocidad de reposición de no reactantes a la superficie del material.
- Nivel de agitación (o estancamiento) del ambiente.
- Condición química inicial del material de estudio.

A lo largo de los años, la enseñanza más importante que ha salido a la luz es que la tasa más alta de los daños por corrosión se produce cuando se presenta la transición de húmedo a seco, no cuando el material está totalmente inmerso en el ambiente corrosivo [20].

Para esta tesis, los ensayos realizados son inmersos totalmente en el ambiente corrosivo para tener un mejor control pero esto será explicado en detalle más adelante.

1.4.4 Corrosión Electroquímica

Las evaluaciones de corrosión usualmente tienen dos objetivos principales: predecir la compatibilidad antes que un material sea usado en un ambiente y para ayudar a entender el comportamiento de un material en un entorno determinado [20]. Cuando los efectos corrosivos de un ambiente hacia un material son muy lentos las técnicas electroquímicas proveen una alternativa viable para una rápida evaluación o predicción del comportamiento corrosivo. Estas técnicas pueden ser explicadas como un dispositivo de medición directamente colocado en el circuito eléctrico creando el proceso de corrosión. Por lo general, la interpretación de las mediciones de estos ensayos se examina de acuerdo a la respuesta medida que puede ser voltaje o corriente que pasa a través del circuito.

Las técnicas electroquímicas más comúnmente utilizadas para el estudio de la corrosión con [20]:

1. Diagramas de potencial termodinámico-pH.
2. Escaneos de polarización potenciodinámica cíclica (especialmente para predecir la corrosión localizada).
3. Técnica de resistencia a la polarización.
4. Espectroscopia de impedancia electroquímica.
5. Prueba de velocidad sensible con énfasis en un electrodo de cilindro rotatorio en fluidos de fase única.

Muchos autores [21], [31]–[36], se han valido de técnicas electroquímicas, además de las técnicas anteriormente nombradas, para evaluar la afectación de medios, en su gran mayoría conductores de electricidad, que tiene en los diferentes metales.

1.5 Investigaciones previas

En el campo investigativo de la compatibilidad entre el Biodiesel y diversos materiales se ha venido trabajando con gran interés. Los ensayos realizados en las investigaciones sugieren realizar pruebas de inmersión estática a tiempos de exposición largos debido a que el proceso corrosivo del Biodiesel en los metales ocurre con alta duración [6]. Para efectos de caracterización de muestras, los diferentes autores de estos estudios han aplicado diferentes técnicas de caracterización de materiales entre las cuales se encuentran la difracción de rayos X, utilizada para determinar que agentes se formaron en la superficie de los materiales sometida a la corrosión [20], [37]–[39] y el Análisis de

impedancia, para determinar qué tan afectado está el material por la corrosión por la capacidad de conducción eléctrica con corriente alterna [30], [40]–[42]. En el manual de la ASM de metales [43]–[46], explican procedimientos experimentales utilizados por varios autores en los trabajos realizados para evaluar los efectos corrosivos sobre la fundición de hierro gris [2]–[6].

Savita Kaul, profesor asociado al instituto indio de petróleo, hizo un estudio titulado “Comportamiento de corrosión del Biodiesel a partir de aceites de semillas hindúes en partes de motores Diesel”. En este estudio, se tomaron las plantas *Jatropha curcas*, *Pongamia glabra*, *Salvadora oleoides* y *Madhuca indica* como las materias primas de los Biodiesel a producir. Estos se compararon con el Diésel de origen fósil. La parte del motor sometida a prueba de inmersión estática de 300 días fue un anillo de pistón que estaba compuesto de acero. Se encontró que la mayor corrosión se presenta cuando el medio corrosivo es el biodiesel de *Salvadora oleoides*, con una pérdida de peso en la muestra de 2,1 mg. Comparando con la prueba de control, el autor muestra que la pérdida de peso que se presenta cuando el medio corrosivo es el Diesel convencional que fue de 0,1 mg [2].

M. A. Fazal, profesor de la Universidad de Malasia, ha venido estudiando en los últimos años los efectos corrosivos en varios materiales que son utilizados comúnmente en la industria automotriz. En sus conclusiones, muestra que el Biodiesel es un agente corrosivo más agresivo para las aleaciones de cobre que para las aleaciones de hierro y las aleaciones de aluminio [1]. También encontró que el desgaste y la fricción de partes de motores tienen menor valor en concentraciones altas de biodiesel a comparación del diesel convencional [3]. En un estudio posterior, este autor sometió cobre, aluminio, fundición de hierro gris y latón a corrosión en biodiesel de palma, encontrando que el material más afectado era el cobre y el menos afectado era la fundición de hierro gris [4]. Luego, hizo pruebas con diferentes inhibidores mezclados en el biodiesel de palma y determinó que la inhibición de la corrosión era atribuida a la capacidad de absorción de átomos del inhibidor en la superficie del material de prueba, que en este caso fue la fundición de hierro gris [5].

B. Singh, profesor de la Universidad de Banaras, realizó en el año 2011, un análisis de la corrosión en partes de motores de combustión interna producida por Biodiesel y sus mezclas a partir de estudios hechos por varios autores, entre los cuales se encontraban los profesores Kaul y Fazal. El profesor Singh llegó a la conclusión que la corrosión en partes metálicas y elastómeros tienen una duración larga. Además, en concordancia

encontrada con autores anteriores, el biodiesel es un medio corrosivo más agresivo que el diesel convencional [6].

Adriano Akita en su tesis doctoral realizada en el año 2013, realizó un estudio electroquímico de corrosividad de biodiesel en diferentes materiales. Dentro de esta tesis, se encuentra un prototipo de celda electroquímica funcional para realizar este tipo de estudios logrando buenos resultados [47]. Sin embargo, solo evalúa un tipo de Biodiesel y los materiales usados son diferentes al material de esta tesis. Esta celda planteada, hace de base para la celda electroquímica utilizada en esta tesis con unas modificaciones que son explicadas en el capítulo de experimentación.

En algunos de los trabajos anteriormente nombrados concluyen que la afectación en la corrosión de los materiales de estudio, aceros, aluminios, latones, cobre, elastómeros, fundiciones de hierro gris, tiene una incidencia directa el número total de acidez que posee el biodiesel [2], [6], [7], [18], [48].

Nombrando el ámbito local, en la Universidad Nacional de Colombia, se ha venido trabajando en temáticas de investigación acorde a las necesidades de nuestra sociedad. En el Grupo de investigación en corrosión, tribología y energía, existe la línea de investigación Efectos corrosivos en ambientes combustibles, en la cual hay interés en investigar la temática de esta tesis.

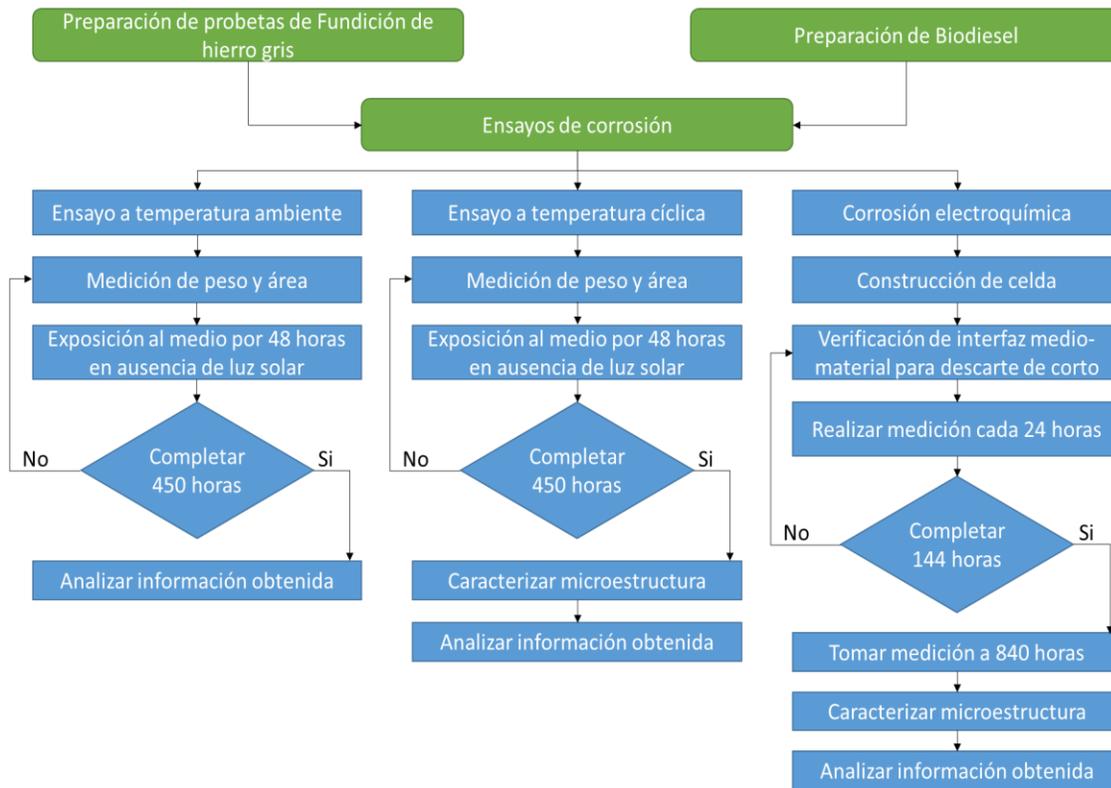
Ariel Amaya, estudiante de doctorado de la Universidad Nacional de Colombia, ha realizado estudios sobre los efectos corrosivos del diésel y biodiesel de palma sobre la fundición de hierro gris a temperatura ambiente y en ciclos de temperatura. Como se ha nombrado anteriormente, este material es ampliamente utilizado en la industria de los combustibles tanto en la producción como en su uso final por sus ventajas en costos, alta resistencia mecánica y características de producción. De allí la importancia de esa investigación. Sin embargo, Amaya et. al no describe el mecanismo de corrosión del material cuando se expone la fundición de hierro gris al Biodiesel [22]. Tomando esta investigación como punto de partida, esta tesis se trazó el objetivo de identificar que propiedad del Biodiesel produce el efecto corrosivo sobre este material, así como su mecanismo de corrosión.

2. Desarrollo Experimental

Con el uso creciente del biodiesel en el mundo, realmente no se ha terminado de evaluar qué impacto tiene este biocombustible en los materiales y especial en los motores Diesel. En los antecedentes nombrados, los estudios realizados han estado enfocados a materiales como cobre, zinc, acero, aluminio y polímeros pero no a la fundición de hierro gris que es uno de los materiales que más se usa en la actualidad en la industria automotriz.

Teniendo la necesidad de indagar sobre el impacto del biodiesel sobre la fundición de hierro gris, los experimentos de esta tesis fueron enfocados hacia demostrar el efecto corrosivo de seis Biodiesel con materias primas comunes y que en algunos de los casos se han usado como alternativa viable en varios países del mundo [1]. Las materias primas elegidas para el estudio fueron el aceite de palma, el aceite de coco, el aceite de soya, el aceite de girasol, el sebo vacuno y la manteca de cerdo. ***Estas materias primas tienen diferencias significativas en su composición de ácidos grasos, grado de insaturación y tamaño de cadenas hidrocarbonadas. Por estas razones, se eligieron estas materias primas.***

Para evaluar las propiedades corrosivas de los diferentes Biodiesel, se plantearon tres experimentos que serán explicados más adelante. A continuación se describirán los diferentes procedimientos que se hicieron a lo largo del desarrollo experimental.

Figura 2-1: Flujo de experimentación de esta tesis.

2.1 Preparación de probetas

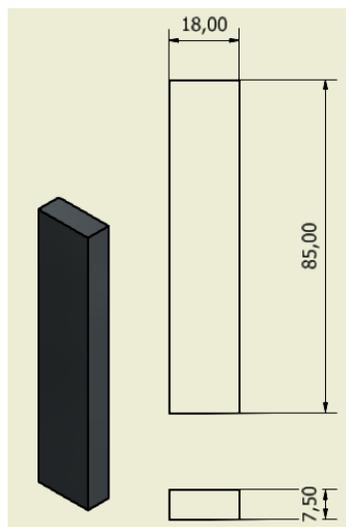
El material de estudio fue la fundición de hierro gris extraídas de una camisa de un motor diésel. Las probetas se obtuvieron de una sola camisa de fundición con el fin de lograr una uniformidad en sus propiedades fisicoquímicas lo más parecidas posible. El total de probetas a obtener son de 60 probetas. El proceso seguido para la obtención de estas probetas, es mostrado en el siguiente flujo de experimentación.

Figura 2-2: Flujograma de procedimiento para la obtención de las probetas de fundición de hierro gris.



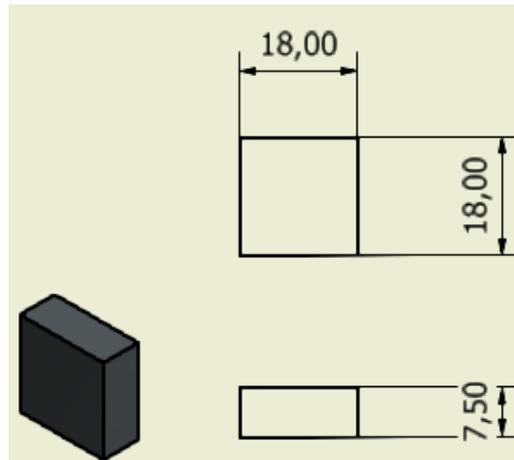
Las probetas fueron cortadas en partes iguales con disco especial para su nivelación en fresadora con escariador. Estas primeras piezas, tenían las siguientes medidas y geometría:

Figura 2-3: Esquema Geometría y dimensiones del corte con disco de las probetas de fundición de hierro gris.



Luego de este corte y nivelado, se realizó un corte final en hilo dejando la probeta en sus dimensiones finales como lo muestra el siguiente esquema.

Figura 2-4: Esquema Geometría y dimensiones finales de las probetas de fundición de hierro gris.



Estas medidas finales se toman como promedio en relación a todas las probetas cortadas. El corte con hilo se hace para evitar desperdiciar el material y adicional a esto, mantener la microestructura lo más estable posible.

Luego de este proceso, las probetas fueron pulidas con lijas de agua desde la número 80 hasta la número 1200 y posteriormente llevadas a paño con alúmina hasta llegar al brillo espejo. Después de este procedimiento, se realizaron mediciones de área, masa, composición química y microestructura de las probetas.

2.2 Fabricación de Biodiesel

Las materias primas escogidas para realizar los diferentes medios corrosivos para los ensayos de corrosión fueron:

- Sebo vacuno.
- Manteca de cerdo.
- Aceite de coco.
- Aceite de soya.
- Aceite de Girasol.

Cabe destacar que fue adicionado en los ensayos el biodiesel de palma ya que se contaba con su disposición y por la importancia en el uso actual de la industria nacional e internacional.

El proceso de fabricación del biodiesel, fue realizado en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia con los reactores y elementos necesarios.

2.2.1 Procedimiento para la producción de Biodiesel

Materias primas:

- 500 mL de aceite de cada materia prima (manteca de cerdo, sebo, coco, soya y girasol).
- 100 mL de metanol anhidro.
- 1.75 g de hidróxido de sodio (hojuelas).
- Papel o cinta para marcar los recipientes.

Equipos necesarios:

- Reactor con condensador y agitación magnética.
- Balanza de precisión.
- Dos (2) Plataformas de calentamiento con agitación magnética.
- Dos (2) Beaker de 600 mL.
- Un (1) Beaker de 100 mL.
- Termómetro.
- Dos (2) agitadores.
- Espátula.
- Vidrio.
- Una (1) probeta de 150 mL con testigo.
- Un (1) Embudo de decantación de 700 mL.
- Un (1) Erlenmeyer de 200 mL con tapa.
- Un (1) Embudo.

Procedimiento

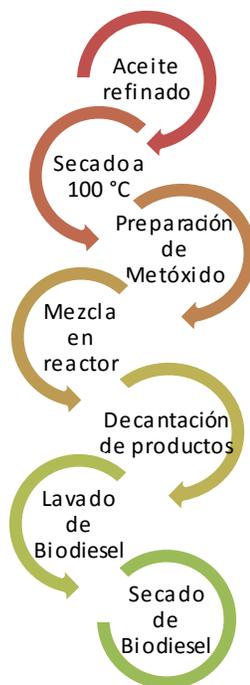
1. Colocar los 500 mL de aceite en un Beaker de 600 mL y ubicarlo en una plataforma de calentamiento con agitación magnética a una temperatura de 100°C durante 15 minutos. La agitación debe estar activa en todo momento hasta el punto de no salpicar el aceite por fuera del Beaker.
2. Luego de esto, graduar la plataforma a una temperatura de 50°C y dejar la agitación activa durante 15 minutos más.
3. En la balanza de precisión, colocar en un vidrio 1.75 g de hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio es una sustancia muy peligrosa de manejar así que se recomienda que sea tratado con guantes, gafas de protección y tapabocas en todo momento.
4. En la probeta de 150 mL, se dispone de 100 mL de metanol. En lo posible, dejar tapada la probeta porque este líquido es muy volátil. La inhalación de metanol puede ocasionar ceguera por lo que se debe manejar con mucho cuidado.
5. En el Erlenmeyer con tapa, envasar los 100 mL de metanol y con mucho cuidado agregar los 1.75 g de hidróxido de sodio. Inmediatamente se realiza este suministro, tapar el Erlenmeyer. Esta reacción es exotérmica y produce el metóxido de sodio. Esta sustancia es altamente corrosiva por lo que se debe manejar con mucho cuidado.
6. Con el Erlenmeyer tapado, se coloca un agitador magnético dentro de este recipiente y se vuelve a tapar para montarse en la plataforma de agitación. Tener mucho cuidado de no suministrar calor en este proceso. Fijarse en todo momento de esta mezcla hasta que no se noten hojuelas de hidróxido de sodio.
7. En el reactor con calentamiento y agitación magnética, se gradúa la temperatura a 60°C y se ubica un agitador magnético con una rotación media. Se incorpora el aceite reposado y con mucho cuidado, el metóxido de sodio. La agitación debe estar activa en todo momento.
8. Se tapa el reactor y se coloca el condensador operativo. La mezcla en el reactor se deja por una hora.
9. Después de este tiempo, se retira la mezcla del reactor y se suministra al embudo de decantación dejando separar los productos obtenidos del proceso por ocho horas.
10. Utilizando la válvula del embudo, se separa la glicerina y el biodiesel en dos recipientes separados.

11. El biodiesel debe ser lavado con 100 ml de agua a una temperatura de 50 °C y agitación magnética durante 10 minutos.
12. Luego de esto, incorporar la mezcla de Biodiesel con agua al embudo de decantación y dejar reposar por una hora.
13. Repetir los pasos 11 y 12 tres veces o hasta que el biodiesel no se vea opaco.
14. Teniendo el Biodiesel lavado, se envasa en un Beaker y se calienta con agitación constante a 110 °C por 10 minutos.
15. Dejar reposar un poco y envasar el Biodiesel seco con su respectiva etiqueta.

Advertencias

El alcohol metílico o metanol es altamente tóxico, reactivo y volátil. Para realizar el proceso se debe utilizar guantes, gafas y manipular los reactivos en un espacio cerrado con extractor de gases, en una capilla o utilizar máscara cerrada con filtro de moléculas orgánicas. La exposición al alcohol y a sus vapores, pueden causar ceguera, urticaria, enrojecimiento en la piel, picazón, inflamación e irritación [26].

Figura 2-5: Flujograma de procedimiento de fabricación del Biodiesel.



Luego de obtener los Biodiesel de las diferentes materias primas se harán mediciones según la siguiente tabla.

Tabla 2-1: Propiedades a medir en los Biodiesel de estudio con norma correspondiente a aplicar.

Propiedad medida	Norma a usar
Densidad a temperatura ambiente.	ASTM D4052
Viscosidad cinemática a 40°C.	ASTM D445
Masa molecular	N/A
Índice de yodo	EN 14111
Corrosión en lámina de cobre	ASTM D130
Composición en ácidos grasos	N/A

Estas propiedades darán una idea importante de la naturaleza de cada Biodiesel obtenido y darán las pautas para evaluar que propiedad afecta la corrosión en el material. En el caso de la composición de ácidos grasos de los Biodiesel, se realizará el ensayo de cromatografía gaseosa en el laboratorio de combustibles de la Universidad Nacional de Colombia. La masa molecular se calculará a partir de los resultados obtenidos en la cromatografía de gases.

2.3 Ensayos de corrosión

Para los ensayos de corrosión en esta tesis, se han propuesto tres experimentos diferentes con el fin de mostrar los efectos corrosivos de los cinco Biodiesel producidos.

2.3.1 Ensayo de inmersión total a temperatura ambiente

Este ensayo se realiza con recipientes no reactivos con el Biodiesel ni con la probeta de estudio. Se sumerge la probeta dentro del recipiente con una clase de Biodiesel por un total de 450 horas. Los recipientes son puestos dentro de un horno apagado con el fin que la temperatura se mantenga lo más estable posible.

Los recipientes utilizados son transparentes con el fin de tener un control sobre el nivel del Biodiesel y así garantizar que la probeta este totalmente sumergida a lo largo del ensayo. En este ensayo, se tomarán medidas en el peso por periodos de cuarenta y ocho (48) horas en las primeras cinco (5) mediciones y luego una medida al final del ensayo.

En cada medición, se hará una rutina de limpieza de las probetas en un baño con ultrasonido con tres solventes diferentes (Metil etil acetona, Isopropanol y n-Hexano).

Luego de esta limpieza, se realizarán las medidas en una balanza de precisión con una resolución de 0.0001 g. Por último, luego de realizada la medición de masa, las probetas se sumergirán nuevamente dentro de su recipiente con su medio corrosivo respectivo.

Para empezar el experimento, se tomarán los datos iniciales de masa luego de limpieza y dimensiones de la probeta con un calibrador pie de rey digital. Se realizaran tres repeticiones para garantizar una repetibilidad de los resultados. Las combinaciones de mediciones a realizar en este experimento es mostrado en la siguiente tabla.

Tabla 2-2: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente.

		BIO DIESEL					
		SEBO	MANTECA	SOYA	COCO	GIRASOL	PALMA
PROBETAS DE FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS	LOTE E	TA-E-E1	TA-M-E2	TA-S-E3	TA-C-E4	TA-G-E5	TA-P-E6
	LOTE F	TA-E-F1	TA-M-F2	TA-S-F3	TA-C-F4	TA-G-F5	TA-P-F6
	LOTE G	TA-E-G1	TA-M-G2	TA-S-G3	TA-C-G4	TA-G-G5	TA-P-G6

2.3.2 Ensayo de inmersión total con temperatura cíclica

Esta prueba se realizará con recipientes de acero inoxidable con el fin de no afectar el ensayo y garantizar que los ciclos se realicen de forma correcta. Para este experimento se cuenta con el horno de oxidación cíclica del laboratorio de fundición de la Universidad Nacional de Colombia. Este posee un mecanismo que mueve las probetas desde un horno hasta una cámara de soplado de manera automática. El control automatizado que tiene el horno, permite ajustar la parte caliente hasta 700 °C y los tiempos de permanencia de la plataforma de probetas en los lados frío y caliente.

En el ensayo a realizar, se ajustarán ciclos de cuarenta y cinco (45) minutos de la siguiente manera:

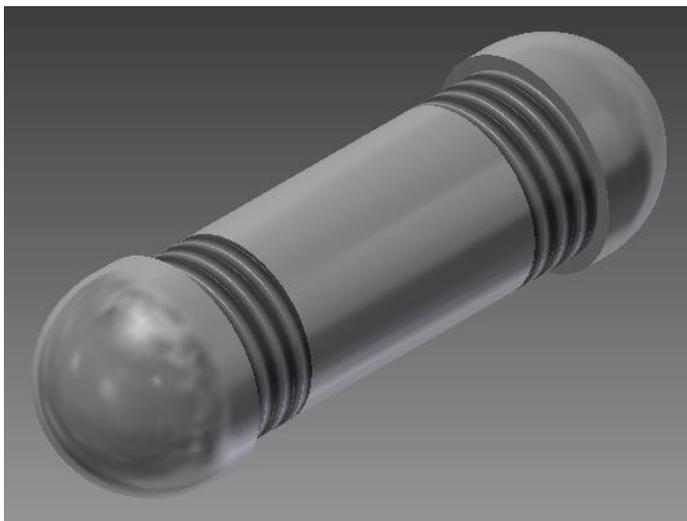
- Lado caliente: Manejará una temperatura de 200 °C y un tiempo de permanencia de 30 minutos.
- Lado frío: Se ajustará un tiempo de permanencia de 15 minutos.

Se estima una curva de 15 minutos para que el horno se estabilice en cada ciclo a la temperatura de 200 °C porque en cada ciclo el horno queda expuesto por un periodo de tiempo corto al ambiente, ocasionando una pérdida de temperatura. El tiempo total del ensayo será de 450 horas o 450 ciclos.

La cámara de acero inoxidable, tendrá en su interior la probeta del material de estudio totalmente sumergida en el medio de corrosión elegido (cualquier Biodiesel producido).

Como en el experimento anterior, se harán seis (6) mediciones en la masa de las probetas con la balanza de precisión (resolución de 0.0001 g) después de realizar la rutina de limpieza propuesta.

Figura 2-6: Isométrico de la cámara para el ensayo de corrosión en temperatura cíclica.



En este ensayo también se tomarán los datos iniciales de masa y área expuesta. Se realizarán tres repeticiones por cada combinación posible del experimento para garantizar una tendencia de comportamiento coherente. Luego de los ensayos, se realizará una caracterización de la superficie de las probetas con microscopía óptica y perfilometría. Las combinaciones de mediciones a realizar en este ensayo es mostrado a continuación.

Tabla 2-3: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica.

		BIODIESEL					
		SEBO	MANTECA	SOYA	COCO	GIRASOL	PALMA
PROBETAS DE FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS	LOTE B	TC-E-B1	TC-M-B2	TC-S-B3	TC-C-B4	TC-G-B5	TC-P-B6
	LOTE C	TC-E-C1	TC-M-C2	TC-S-C3	TC-C-C4	TC-G-C5	TC-P-C6
	LOTE D	TC-E-D1	TC-M-D2	TC-S-D3	TC-C-D4	TC-G-D5	TC-P-D6

2.3.3 Ensayo de corrosión electroquímica

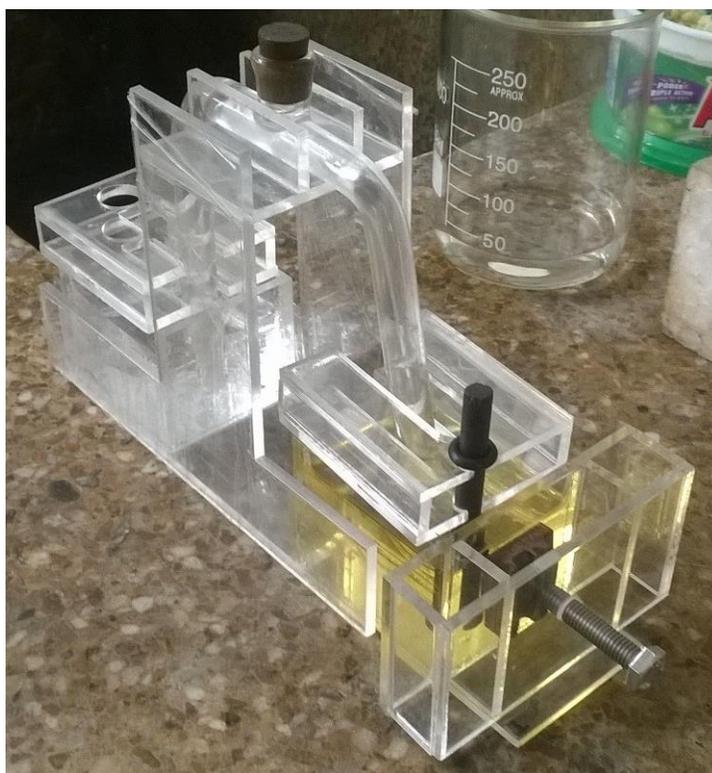
De las diferentes pruebas de corrosión electroquímica, se realizará la espectroscopia de impedancia electroquímica, realizando mediciones en las 0, 24, 48, 72, 96, 144 y 840 horas

de ensayo. Para realizar las mediciones, se utilizará un potenciostato marca GAMRY referencia 600.

Para esta prueba, se indagó mucho en el tipo de celda y el electrodo de referencia a utilizar ya que para una sustancia como el Biodiesel, la celda convencional y los electrodos de referencia que normalmente son usados para realizar estos ensayos no aplican.

La primera aproximación que se hizo, fue utilizando un puente salino de cloruro de potasio con un capilar Luggin. Este montaje fue basado en un montaje propuesto por Scully et al. [49]. El montaje es mostrado en la siguiente figura.

Figura 2-7: Montaje de puente salino.



Este montaje mostró resultados coherentes las primeras 24 horas, sin embargo el puente se empezaba a contaminar con Biodiesel por lo que después de este tiempo, no se lograban más mediciones. Además, el biodiesel quedaba expuesto al ambiente por lo que se contaminaba con agua rápidamente. Cabe denotar que este montaje se usaba un electrodo de referencia de Calomel saturado el cloruro de potasio y un contraelectrodo de carbono.

Luego de esta prueba, se encuentra una celda funcional para realizar corrosión electroquímica con Biodiesel propuesta en la tesis doctoral del ingeniero Adriano Akita que se titula *“Estudo eletroquímico da corrosividade de biodiesel para aço carbono e outros*

materiais metálicos usados em veículos automotores”. La celda propuesta por esta tesis está compuesta de un juego de electrodos gemelos del mismo material (Electrodo de trabajo y contraelectrodo) y un electrodo de referencia de tungsteno.

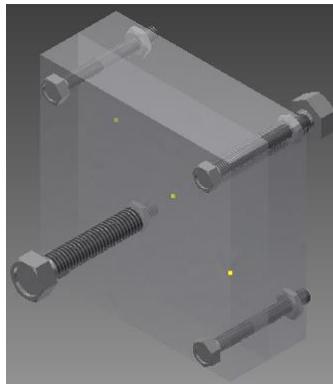
Figura 2-8: Celda electroquímica con 2 electrodos en forma de placas separados entre sí por una membrana porosa de tejido-no-tejido o por oring, usada en la medidas de EIS con Biodiesel propuesta por Akita [47].



Como se describe en la figura, la cámara en donde se encuentra el electrolito (Biodiesel) es formada por un oring entre los dos electrodos y suministrada a través de un capilar y una jeringa.

Basándose en la celda para realizar análisis de impedancia nombrada anteriormente, se desarrolla una celda que consta de dos paneles paralelos entre sí con tornillos de ajuste para su cierre y un tornillo en la mitad del panel con el fin de hacer contacto con el electrodo de trabajo.

Figura 2-9: Celda electroquímica desarrollada para los experimentos de EIS.



Los paneles fueron fabricados en acrílico y los tornillos de ajuste tienen un largo de 2” aproximadamente con el fin de que las probetas tengan espacio suficiente para su montaje.

El contraelectrodo que se usará esta hecho en Carbono de alta pureza y su forma será en forma de placa. Entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se montará un oring hecho en Buna-N o nitrilo de 14 mm de diámetro interno y un espacio aproximado de 2 mm entre placas cuando la celda quede ajustada. En el oring, se colocará una lámina de Titanio que será el electrodo de referencia y dos jeringas que serán de suministro y alivio.

En este experimento se realizarán tres repeticiones en las mediciones por cada Biodiesel evaluado. Las combinaciones de mediciones a realizar en este ensayo son mostradas a continuación.

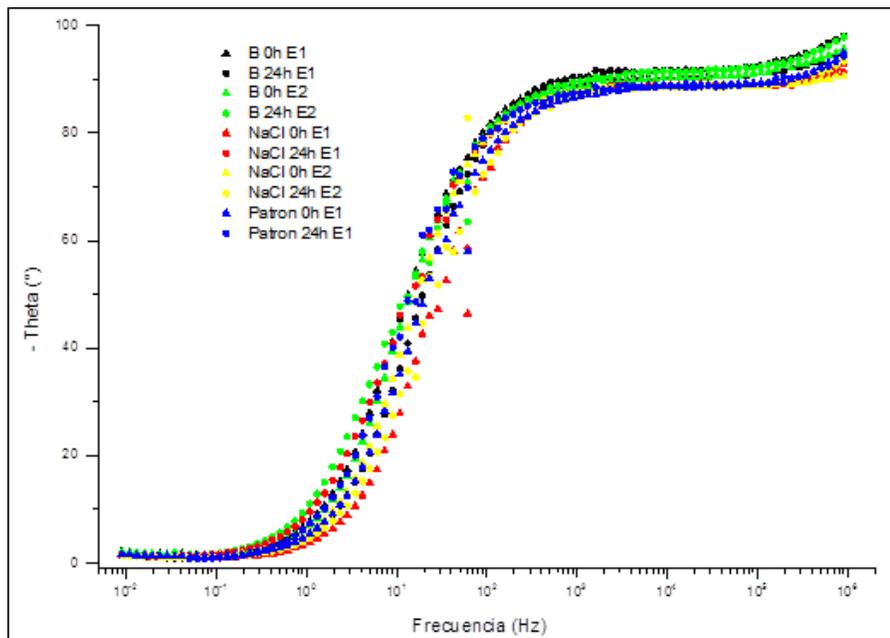
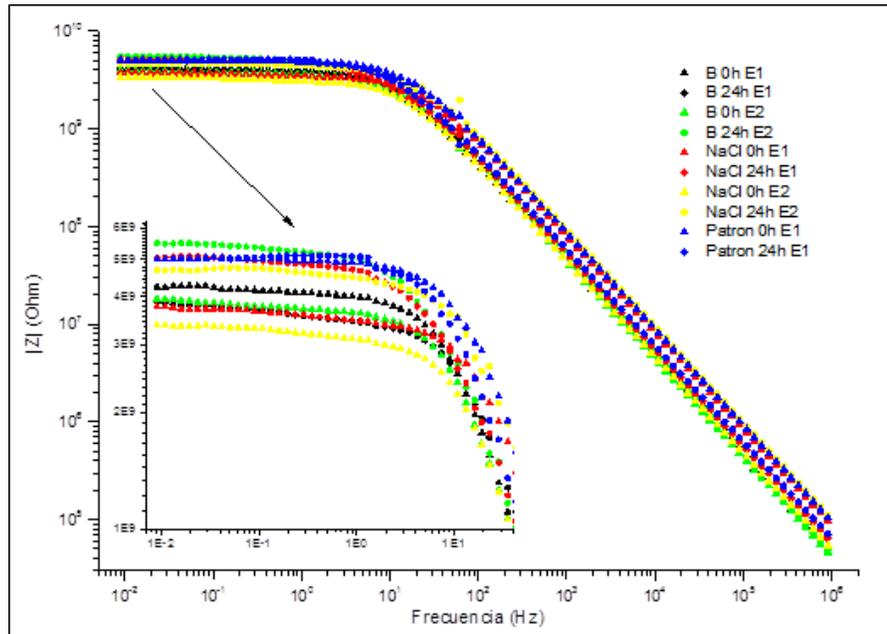
Tabla 2-4: Matriz de mediciones a realizar en el ensayo de corrosión por impedancia electroquímica.

		BIODIESEL																	
		SEBO			MANTECA			SOYA			COCO			GIRASOL			PALMA		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
TIEMPO DE EXPOSICIÓN	0 HORAS	BE00E1	BE00E2	BE00E3	BM00E1	BM00E2	BM00E3	BS00E1	BS00E2	BS00E3	BC00E1	BC00E2	BC00E3	BG00E1	BG00E2	BG00E3	BF00E1	BF00E2	BF00E3
	24 HORAS	BE24E1	BE24E2	BE24E3	BM24E1	BM24E2	BM24E3	BS24E1	BS24E2	BS24E3	BC24E1	BC24E2	BC24E3	BG24E1	BG24E2	BG24E3	BF24E1	BF24E2	BF24E3
	48 HORAS	BE48E1	BE48E2	BE48E3	BM48E1	BM48E2	BM48E3	BS48E1	BS48E2	BS48E3	BC48E1	BC48E2	BC48E3	BG48E1	BG48E2	BG48E3	BF48E1	BF48E2	BF48E3
	72 HORAS	BE72E1	BE72E2	BE72E3	BM72E1	BM72E2	BM72E3	BS72E1	BS72E2	BS72E3	BC72E1	BC72E2	BC72E3	BG72E1	BG72E2	BG72E3	BF72E1	BF72E2	BF72E3
	96 HORAS	BE96E1	BE96E2	BE96E3	BM96E1	BM96E2	BM96E3	BS96E1	BS96E2	BS96E3	BC96E1	BC96E2	BC96E3	BG96E1	BG96E2	BG96E3	BF96E1	BF96E2	BF96E3
	144 HORAS	BE144E1	BE144E2	BE144E3	BM144E1	BM144E2	BM144E3	BS144E1	BS144E2	BS144E3	BC144E1	BC144E2	BC144E3	BG144E1	BG144E2	BG144E3	BF144E1	BF144E2	BF144E3
	840 HORAS	BE840E1	BE840E2	BE840E3	BM840E1	BM840E2	BM840E3	BS840E1	BS840E2	BS840E3	BC840E1	BC840E2	BC840E3	BG840E1	BG840E2	BG840E3	BF840E1	BF840E2	BF840E3

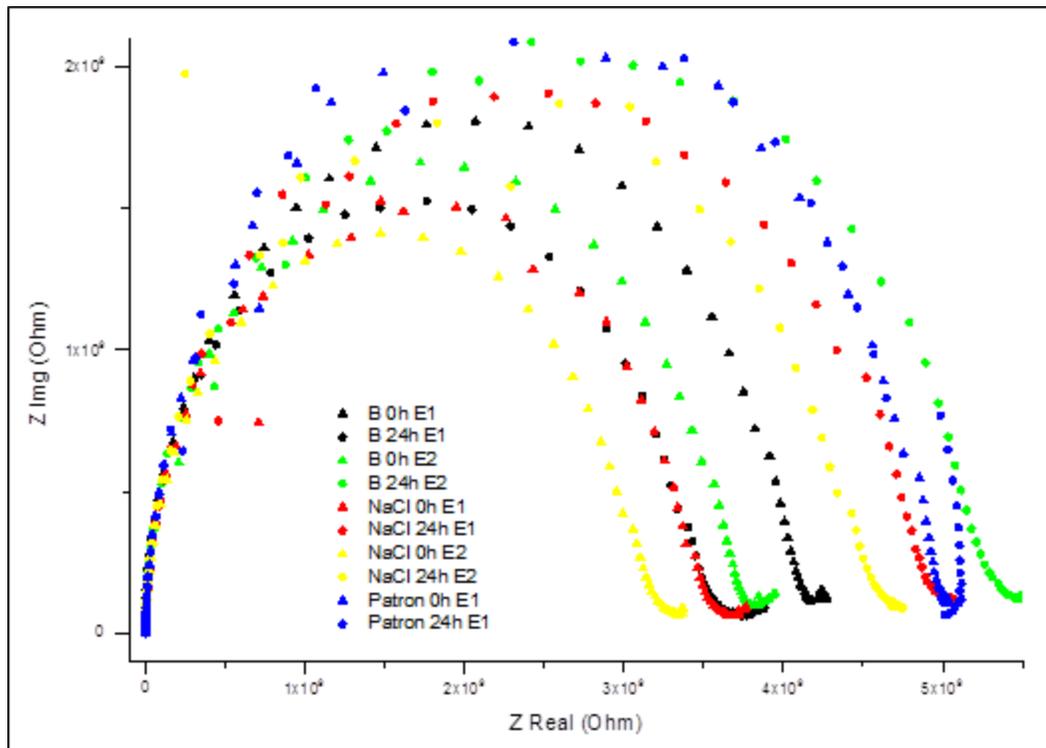
Luego de la construcción del prototipo, se realizaron experimentos preliminares con solución salina al 3,5% M y en paralelo, se realizó una prueba con una celda tradicional con electrodo de referencia de calomel saturado en KCL. Este ensayo fue realizado por 24 horas de exposición con los mismos electrodos de trabajo (material de estudio) y contraelectrodo (Carbono).

Consecutivamente, fue realizado un ensayo de prueba con la celda nueva y con Biodiesel de Palma para verificar que las medidas fueran coherentes y que el equipo respondiera de manera correcta. Este ensayo fue realizado con un potencial de 10 mv en un intervalo de frecuencias entre 0,9 MHz hasta 0,01 Hz. Los datos obtenidos en ambas pruebas son mostrados en las siguientes gráficas.

Gráfica 2-1: Diagramas de Bode de celda tradicional y nueva con solución salina al 3,5% M.



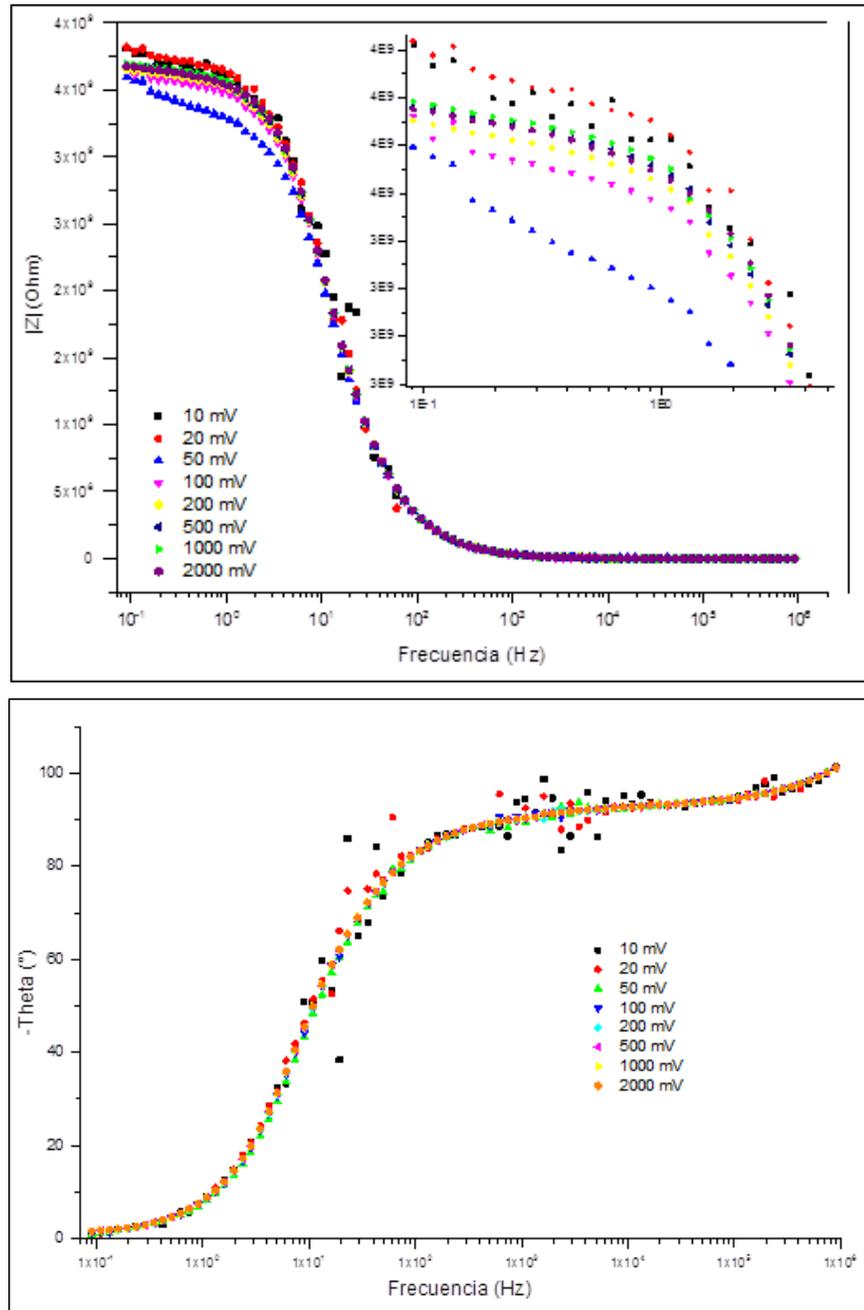
Gráfica 2-2: Diagrama de Nyquist de celda tradicional y nueva con solución salina al 3,5% M.



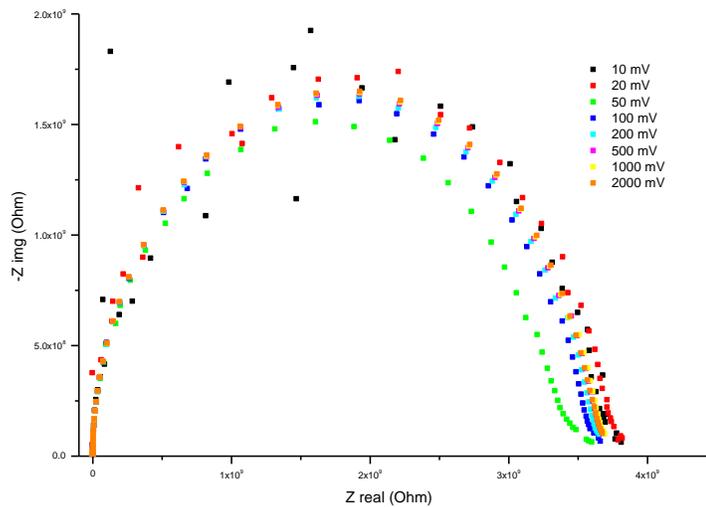
Estas gráficas muestran que las mediciones realizadas en la celda tradicional (patrón) y la celda nueva se encuentran en el mismo orden de magnitud de impedancia así como en las mediciones de ángulo de fase según los diagramas de Bode. Asimismo, se observa un comportamiento similar (pasivación) en el diagrama de Nyquist. En los ensayos preliminares con Biodiesel de palma como electrolito, hay un comportamiento que no es concluyente sino hasta mediciones posteriores.

Luego de validar la celda, se realizan pruebas a diferentes potenciales con Biodiesel de Palma y se elige el potencial de 200 mv para los ensayos por que presenta muy buena estabilidad en la medición y menor nivel de ruido. Se alcanza a percibir que las mediciones con potenciales por debajo de 100 mv afecta la adquisición de datos (puntos dispersos). Este mismo comportamiento se puede observar en los diagramas de bode.

Gráfica 2-3: Diagramas de Bode de celda nueva con Biodiesel de Palma a diferentes potenciales.

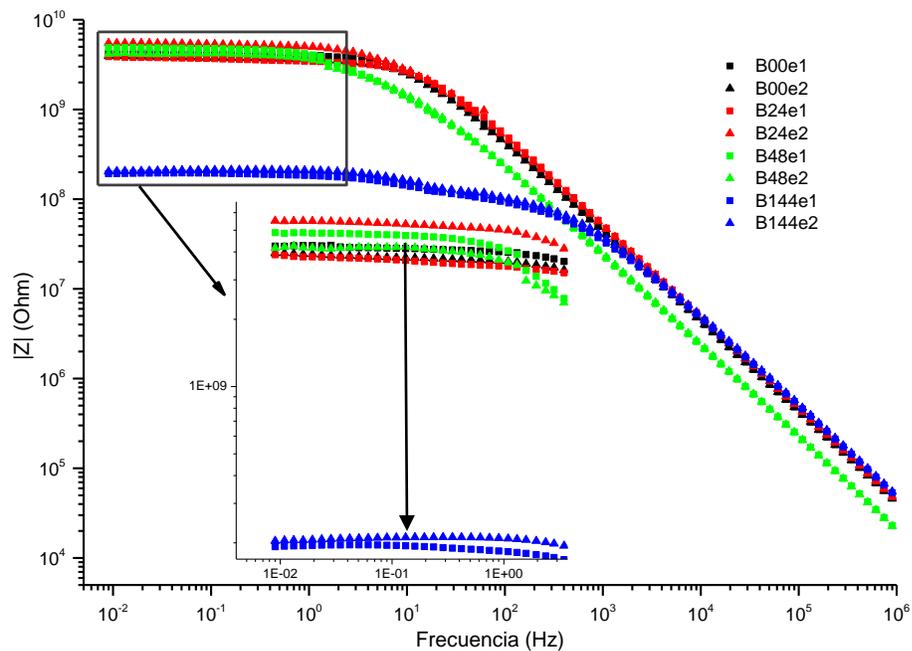


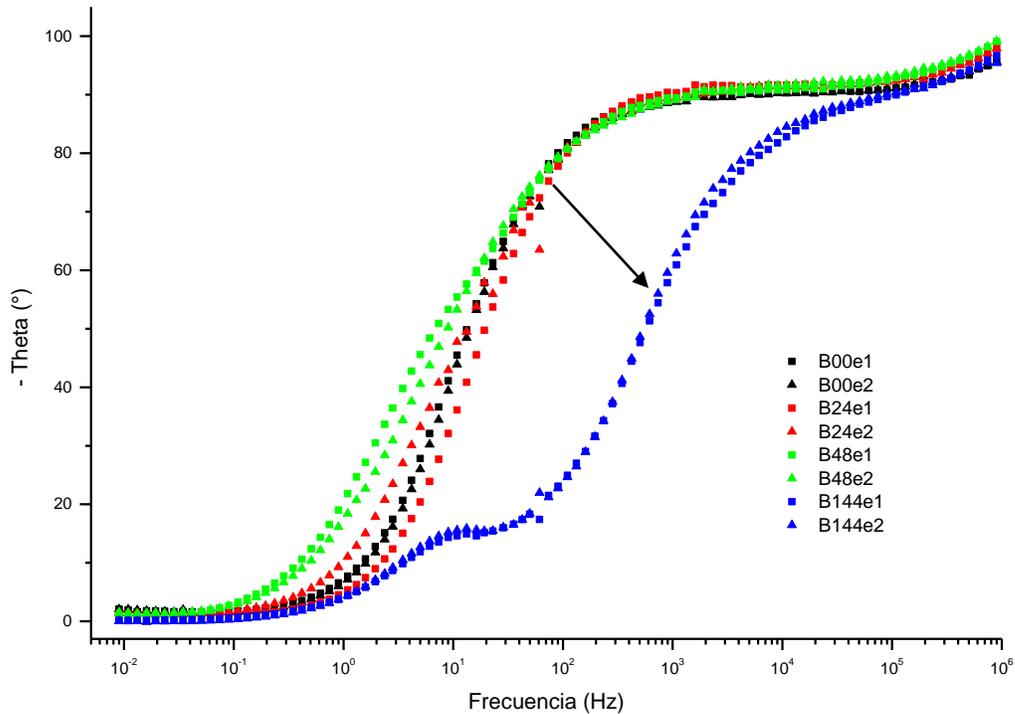
Gráfica 2-4: Diagrama de Nyquist de celda nueva con Biodiesel de Palma a diferentes potenciales.



Como última prueba preliminar, se realizó una prueba con la nueva celda y Biodiesel de palma como electrolito por 144 horas de exposición para verificar que las mediciones fueran correctas en los parámetros elegidos (potencial de trabajo y electrodos). En esta última prueba, se hizo en un intervalo de frecuencias de 0,9 MHz a 0,01 Hz, tomando 12 puntos por década, Los resultados obtenidos en esta aproximación son los siguientes:

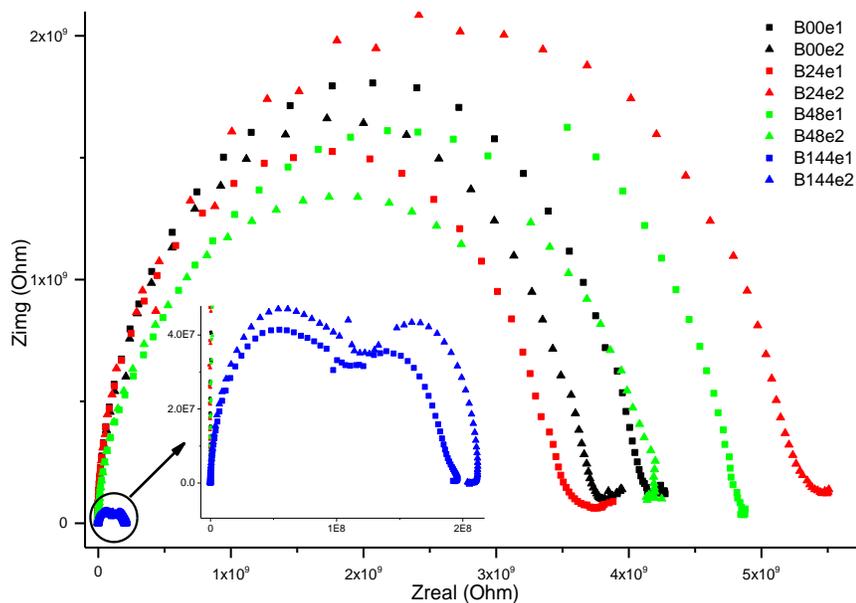
Gráfica 2-5: Diagramas de Bode de celda nueva con Biodiesel de Palma con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





En los diagramas de Bode, se aprecia una afectación fuerte en el material a las 144 horas de exposición. Esto se puede apreciar en la disminución significativa de los valores de Impedancia y en el desplazamiento hacia la derecha en el ángulo de fase a frecuencias entre 10^2 y 10^4 Hz.

Gráfica 2-6: Diagrama de Nyquist de celda nueva con Biodiesel de Palma con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



En el diagrama de Nyquist, se obtienen afectaciones contrarias en los lotes de prueba a 48 horas de exposición, sin embargo a las 144 horas se observa un doble semicírculo lo que puede denotar un comportamiento de difusión o el comportamiento de un electrodo poroso. Este proceso será aclarado más adelante. En bajas frecuencias, se muestra un proceso leve de adsorción.

3. Análisis y Resultados

Con el fin de medir los efectos corrosivos del biodiesel sobre la fundición de hierro gris se realizaron tres tipos de ensayos. El primer ensayo se hizo una prueba de inmersión estática de las muestras a temperatura ambiente y ausencia de luz solar para la medición de la pérdida de masa. En el segundo ensayo, se realizó una inmersión de muestras del material de estudio en biodiesel sometido a cambios cíclicos de temperatura, en donde se buscó incrementar el efecto del medio corrosivo. Se midió la pérdida de masa y se hizo una caracterización morfológica de las muestras. En el tercer ensayo, se buscó validar mediante el método de impedancia electroquímica, el comportamiento que se presenta en la interface biodiesel superficie de fundición de hierro gris. Los datos obtenidos por cada ensayo fueron analizados utilizando el método de regresión lineal en los dos primeros experimentos y el método de regresión lineal múltiple en el tercer ensayo. Todos los tratamientos estadísticos realizados tuvieron como fin encontrar la correlación entre la composición del biodiesel y las variables de corrosión medidas.

3.1 Caracterización de los Biodiesel

El biodiesel fue realizado en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia. Se usó el procedimiento descrito anteriormente (Numeral 2.2.1). Luego, se caracterizó el producto obtenido en el laboratorio de combustibles de la Universidad Nacional de Colombia obteniendo los siguientes resultados mostrados en las siguientes tablas.

Tabla 3-1: Propiedades del Biodiesel obtenido de diferentes materias primas.

	Sebo	Manteca	Soya	Coco	Girasol
Densidad [g/mL] (21 °C)	0,8753	0,8750	0,8831	0,8525	0,8869
Viscosidad Cinemática [mm²/s] (40°C)	6,0373	5,3913	4,6323	3,5593	5,2073
Masa Molecular [g/mol]	302,5	332,654	293,1	239,5	331,312
Índice de Yodo	47,26	56,83	123,05	11,25	116,50
Corrosión en lámina de cobre	1a	1a	1a	1a	1a

Tabla 3-2: Composición de Biodiesel en radicales de los ácidos grasos en porcentajes.

	Sebo	Manteca	Soya	Coco	Girasol
Laúrico - 12:0	0,000	0,000	0,000	0,453	0,000
Mirístico - 14:0	0,040	0,010	0,000	0,325	0,024
Palmítico - 16:0	0,274	0,280	0,116	0,119	0,032
Esteárico - 18:0	0,256	0,130	0,032	0,017	0,063
Oleico - 18:1	0,391	0,460	0,204	0,033	0,470
Linoleico - 18:2	0,016	0,060	0,597	0,053	0,143
alfa-linolénico - 18:3	0,022	0,007	0,050	0,000	0,120

El número de yodo de los Biodiesel de estudio fue calculado por el método expuesto por Kyriakidis et. al [50], en el cual se utiliza la fórmula 3.4.

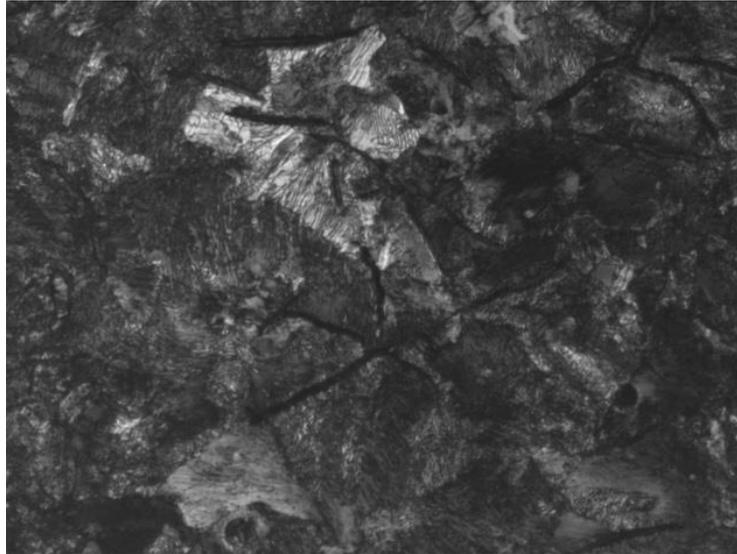
$$C_4 = xC_1 + yC_2 + zC_3 \quad [3.1] \quad [50]$$

Siendo C_4 el índice de yodo, C_1 , C_2 y C_3 , las concentraciones de los Biodiesel clasificados en Mono-insaturado, Bi-insaturado y Tri-insaturado respectivamente. Las variables x , y y z fueron halladas por Kyriakidis et. al en su trabajo siendo sus respectivos valores 1, 1.5 y 2.62 [50]. Los índices de yodo encontrados están consignados en la tabla 3-1.

3.2 Caracterización del material

Para la caracterización del material de las muestras, se realizaron pruebas de análisis mediante microscopía óptica. Para tal fin, se utilizó un microscopio óptico marca Leco 500 con mediciones de hasta 2000X. Las mediciones realizadas fueron hechas antes y después de realizar el ensayo de corrosión cíclica con los diferentes Biodiesel.

Gráfica 3-1: Micrografía de la fundición de hierro gris sin exposición a Biodiesel. 500X. Pulido con alúmina 10 μm . Grafitos laminares con fase perlítica en la matriz.



Las imágenes obtenidas fueron analizadas según los criterios establecidos en la norma ASTM A48M-03 y se determinó por la microestructura presentada (figura 3-1), que la fundición de estudio es clase 30 por la presencia mayoritaria de perlita en la matriz y los grafitos laminares tipo A de tamaño 5.

El material de estudio, también fue sometido a un análisis de composición química en el laboratorio de metalografía mediante un espectrómetro de emisión óptica marca Baird-Spectrovac 1000. Con los resultados obtenidos, se corroboraron los resultados obtenidos por Amaya et al. en su publicación [22]. Los datos obtenidos en esta caracterización son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 3-3: Elementos más significativos en la composición química la fundición de hierro gris [22].

Material	Hierro	Carbono	Silicio	Manganeso	Fósforo
	%	%	%	%	%
Fundición de hierro gris	93,41	3,45	1,66	0,66	0,02

Para determinar qué tipo de fundición gris es el material de estudio, se realizó el cálculo de carbono equivalente con los resultados de la composición obtenida mediante la espectroscopia de emisión óptica con la fórmula 3.1. Este cálculo muestra como resultado que la fundición gris es hipoeutéctica.

$$CE = \%C + 0.33 (\%Si + \%P) \text{ [3.2] [51]}$$

$$CE = 3,45 + (,33 * 1,66) + (,33 * ,02) = 4,004$$

3.3 Ensayo de corrosión a temperatura ambiente

El ensayo de corrosión a temperatura ambiente consiste en la inmersión estática de una muestra de fundición de hierro gris en biodiesel por un periodo de tiempo controlado, según se describió en el numeral 2.3.1. La medición de las variaciones en la masa de cada probeta se realizó según el método propuesto por la norma ASTM G1 [52], Para esta medición se utilizó una balanza de precisión Symmetry PA 220 que tiene una capacidad máxima de 220g y una resolución de 0,0001g. Se hicieron tres repeticiones por medición para asegurar una repetibilidad en las mediciones obtenidas. También se midieron las dimensiones de las diferentes probetas con un calibrador pie de rey digital marca Mitutoyo CD-8" CSX-B con resolución de 0,01mm. Antes de realizar cada medición se realizó un proceso de limpieza de las probetas. En el proceso de limpieza se usó Acetona, Isopropanol y n-Hexano, además de un equipo de ultrasonido por periodos de 10 minutos.

Figura 3-1: Balanza de precisión Symmetry PA 220.

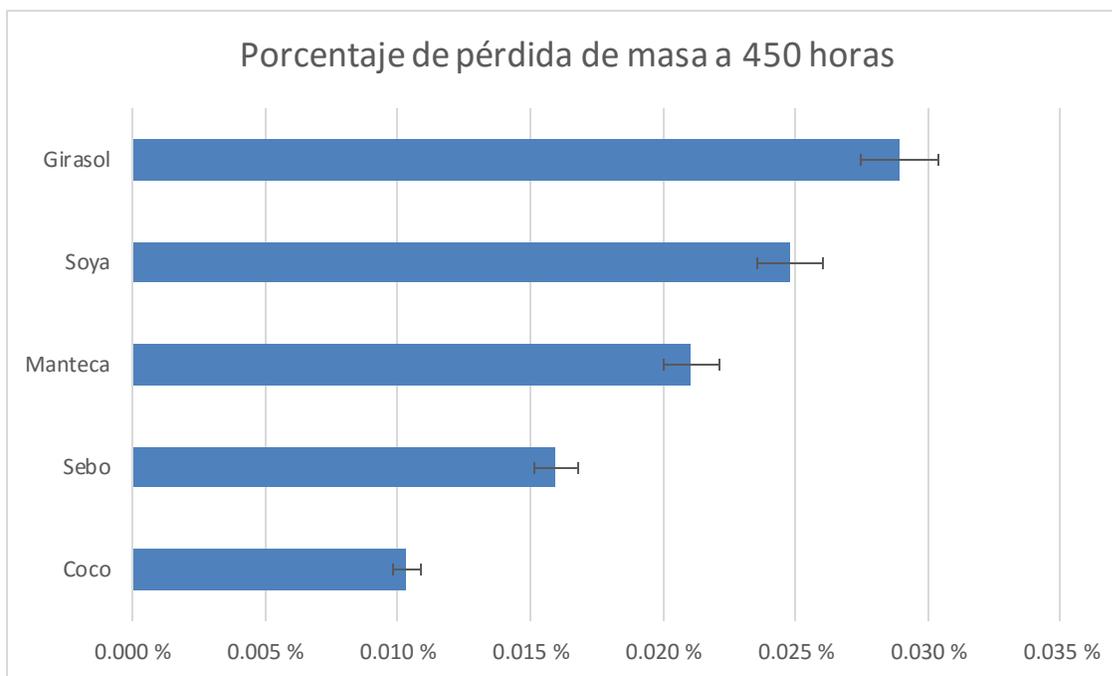


Después de realizado el experimento, se tomaron mediciones de la pérdida total de masa en porcentaje comparado con el peso inicial de cada combinación probeta – Biodiesel con la siguiente formula.

$$\text{Porcentaje de masa total} = (\text{Masa inicial} - \text{Masa final}) * 100\% \text{ [3.3]}$$

Las mediciones realizadas después del tiempo total de ensayo son mostradas en la gráfica 3-2.

Gráfica 3-2: Gráfica de porcentaje de pérdida total del peso del material de estudio por cada Biodiesel a temperatura ambiente.



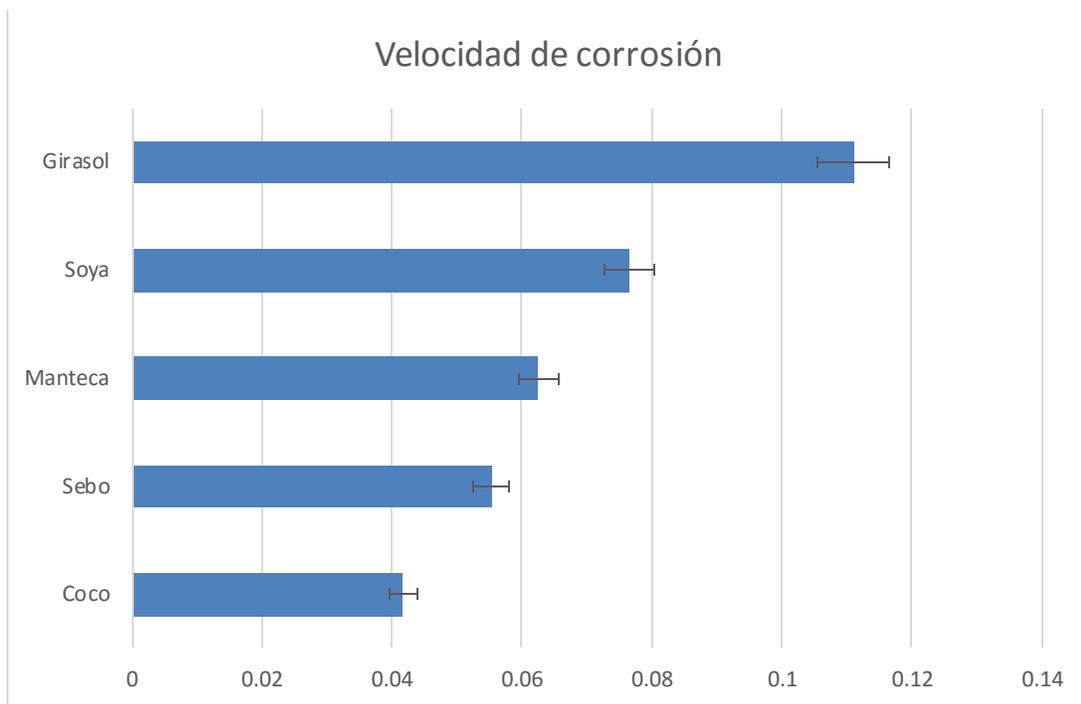
En la gráfica 3-2, se puede observar que el Biodiesel que presentó el mayor valor de pérdida de masa fue la fundición expuesta al Biodiesel de Girasol, con un valor de casi 0,030% de su peso inicial. Le siguen el Biodiesel de Soya y el Biodiesel de Manteca que presentan pérdidas de masa mayores al 0,020%.

Con los valores de pérdida de masa medidos y las dimensiones de las muestras, se realiza el análisis de velocidad de corrosión, según la norma ASTM G31 [53]. Las variables para realizar el análisis de velocidad de corrosión son: la masa perdida (L), la densidad del material (d), el área expuesta (A) y el tiempo de exposición (t).

$$Velocidad\ de\ corrosi\o{n}\ [mpy] = \frac{L\ [g] * 3.46 * 10^6}{A\ [cm^2] * d\ \left[\frac{g}{cm^3}\right] * t\ [h]} \quad [3.4] \quad [53]$$

Los resultados obtenidos de velocidad de corrosión a temperatura ambiente son presentados en la gráfica 3-3.

Gráfica 3-3: Gráfica de Velocidad de corrosión en la fundición de hierro gris por cada Biodiesel a temperatura ambiente.



Se puede observar que la mayor velocidad de corrosión, tras las 450 horas del ensayo, corresponde al ensayo realizado con Biodiesel de Girasol. De igual manera, se observa que el ensayo que presenta la menor velocidad de corrosión es el realizado con el Biodiesel de Coco. Aparentemente, hay una relación entre las materias primas del Biodiesel y la velocidad de corrosión, aspecto que será estudiado a continuación.

3.3.1 Análisis de resultados de velocidad de corrosión a temperatura ambiente.

Con el fin de identificar si existe alguna influencia entre la composición del biodiesel y el efecto corrosivo del Biodiesel sobre la fundición de hierro gris se realizaron dos tipos de análisis.

El primero busca identificar si existe correlación entre el tamaño de las moléculas del biodiesel y la velocidad de corrosión. Para este análisis se utiliza el valor de la masa molecular calculado para cada tipo de biodiesel como indicador del tamaño de la molécula. En el segundo análisis se evaluará la correlación entre la velocidad de corrosión y la

composición de los biodiesel, expresada en función del índice de Yodo como indicador de la saturación de las cadenas de esteres que conforman el biodiesel.

- **Análisis de Regresión “Velocidad de corrosión vs. masa molecular”**

La masa molecular es calculada a partir de la concentración de radicales de ácidos grasos presentes en los esteres del Biodiesel, según la tabla 3-2. Los valores de masa molecular calculada para cada Biodiesel se presentan en la tabla 3-4.

Tabla 3-4: Masa molecular de los Biodiesel de estudio.

Biodiesel	Sebo	Manteca	Soya	Coco	Girasol
Masa molecular [g/mol]	302	332	293	239	331

Los datos de velocidad de corrosión y masa molecular del biodiesel son analizados utilizando la técnica de regresión lineal [54]. Los resultados de correlación obtenidos se presentan en la tabla 3-5.

Tabla 3-5: Coeficientes obtenidos mediante el analisis de regresión lineal: Velocidad de corrosion vs Masa molecular.

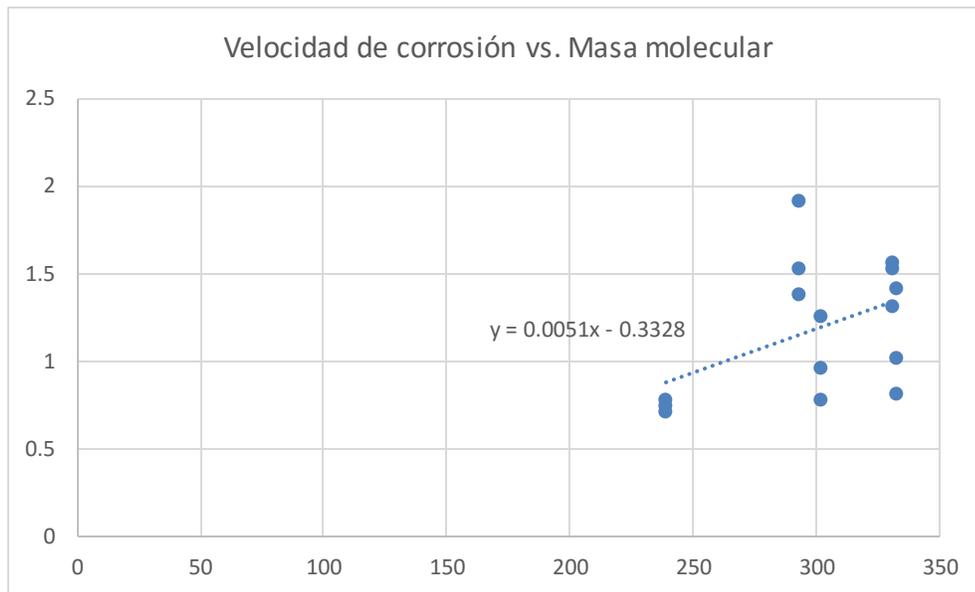
	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	-3.33E-01	2.76E-01	-1.21E+00
Masa molecular	5.06E-03	9.16E-04	5.52E+00

Suma de cuadrados Total	2.003
Coefficiente de determinación R ²	0.160
Coefficiente de correlación múltiple	0.470
F	3.676
Valor crítico de F	7.74E-02

Los resultados del análisis de regresión lineal muestran que, aunque el tamaño de muestra utilizado es el suficiente para estudiar la correlación, el coeficiente de correlación R² es muy bajo. Este bajo valor de R² permite inferir que no existe una correlación significativa entre el tamaño de las moléculas, entendida como el tamaño de las cadenas de ácidos

grasos, y la velocidad de corrosión en el ensayo desarrollado. Dicha conclusión también se infiere al comparar los valores de las constantes Beta con el valor del error estadístico de cada constante, los cuales son comparables en magnitud. Esta correlación débil es evidenciada en la gráfica 3-4, que muestra que los valores obtenidos de masa molecular en el ensayo no se acercan a una relación lineal con la velocidad de corrosión.

Gráfica 3-4: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente y su Regresión lineal con los datos de masa molecular.



$$M_{py} = -3,33E-01 + 5,06E-03 * \text{Masa molecular} [3.5]$$

- **Análisis de regresión “Velocidad de corrosión vs. Índice de Yodo”**

Al realizar el análisis de correlación, utilizando el método de regresión lineal, entre los resultados de velocidad de corrosión y el índice de yodo se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3-6: Coeficientes obtenidos mediante el análisis de regresión lineal: Velocidad de corrosión vs Índice de yodo.

	Betas	Err. Est. Coef.	Estadístico t
Intercepto	6.58E-01	3.31E-02	1.98E+01
Índice de Yodo	7.38E-03	4.00E-04	1.84E+01

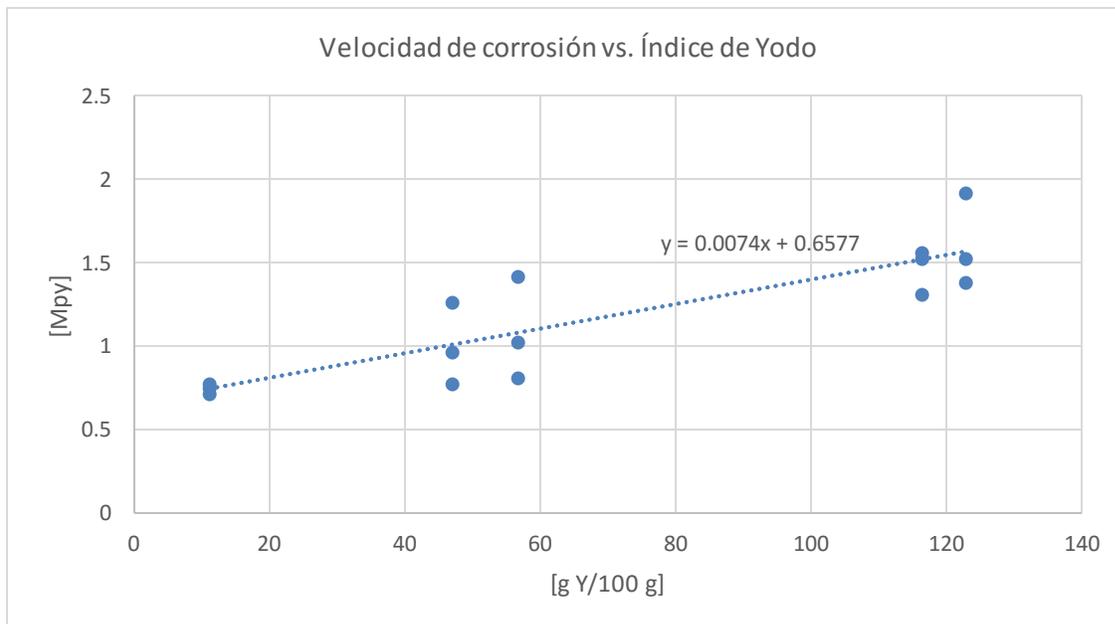
Suma de cuadrados Total	2.003
Coefficiente de determinación R²	0.974
Coefficiente de correlación múltiple	0.862
F	37.474
Valor crítico de F	3.65E-05

Los resultados del análisis de regresión lineal muestran que el tamaño de muestra utilizado es el suficiente para estudiar la correlación. El coeficiente de correlación R^2 es muy alto, 0,97, y permite inferir que existe una correlación significativa entre la velocidad de corrosión en el ensayo desarrollado y el índice de Yodo del Biodiesel. Los errores estadísticos de cada coeficiente obtenido son menores en un orden de magnitud, por lo que se puede decir que la aproximación que se hace de los coeficientes es cercana a la realidad en el comportamiento de la velocidad de corrosión.

Dado que el índice de yodo aumenta con la concentración de radicales de ácidos insaturados en la composición del Biodiesel, se puede inferir que la velocidad de corrosión es mayor a medida que la concentración de ácidos grasos insaturados en la materia prima es mayor. Esto puede ser observado en la gráfica 3-5.

La ecuación resultante del análisis de regresión lineal es la siguiente:

Gráfica 3-5: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente y su Regresión lineal con los datos de índice de Yodo.

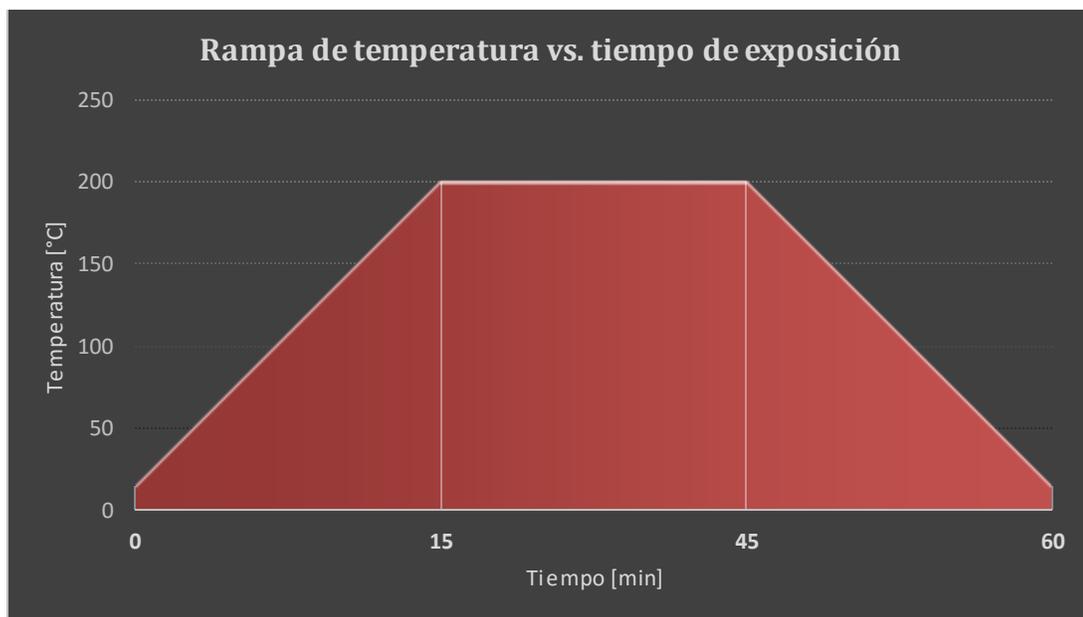


$$\text{Mpy} = 6,58\text{E-}01 + 7,38\text{E-}03 \cdot \text{Índice de Yodo} \quad [3.6]$$

3.4 Ensayo de corrosión a temperatura cíclica

El ensayo de corrosión a temperatura cíclica consiste en la inmersión de una muestra de fundición de hierro gris en biodiesel por un periodo controlado, según se describió en el numeral 2.3.2. La medición de las variaciones en la masa de cada probeta se realizó según el método propuesto por la norma ASTM G1 [52]. Se realizaron mediciones de masa inicial y dimensiones de cada una de las probetas sometidas a corrosión cíclica y se hizo mediciones de masa cada 48 horas en la balanza Symmetry PA 220. Se mantuvo el procedimiento de limpieza por ultrasonido con los mismos fluidos (Acetona, Isopropanol y n-Hexano) del ensayo a temperatura ambiente. Se realizaron tres repeticiones por medición para asegurar una repetibilidad en las mediciones obtenidas. El experimento de corrosión cíclica se realizó en el horno de calentamiento cíclico del laboratorio de fundición de la Universidad Nacional de Colombia. Este equipo cuenta con un PLC en donde se programaron los tiempos de enfriamiento y calentamiento así como la temperatura de calentamiento. La rampa que se programó en el horno de temperatura a la que se sometieron las probetas expuestas al Biodiesel contra el tiempo es mostrada en la figura 3-2.

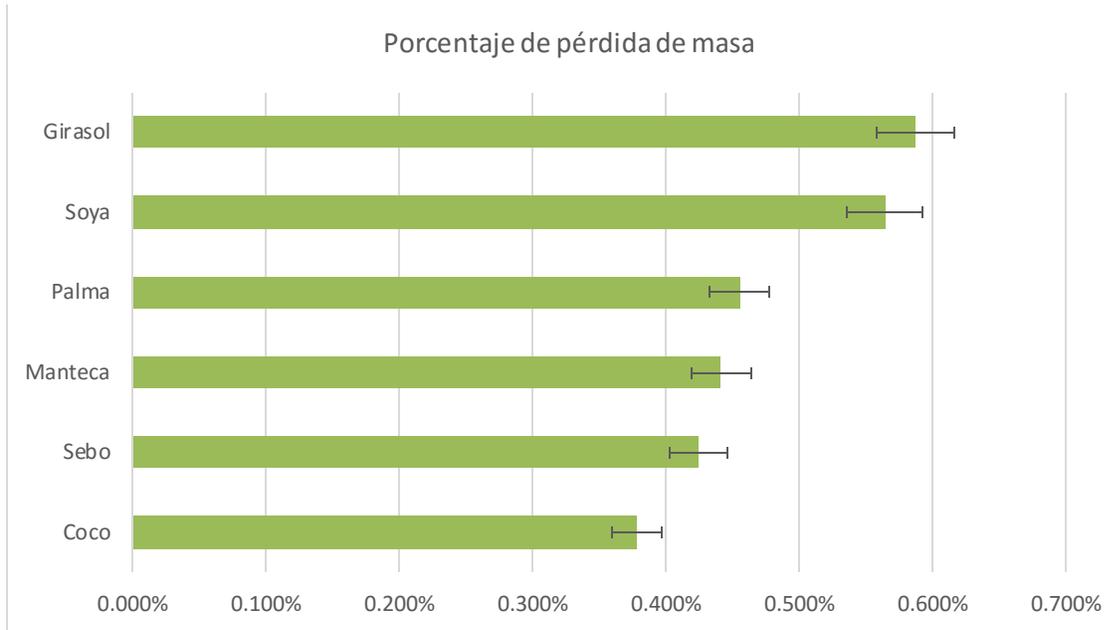
Figura 3-2: Rampa de temperatura vs. tiempo programada en el horno de corrosión cíclica.



Para este ensayo, se realizaron pruebas adicionales con el Biodiesel de Palma sobre el material de estudio con el fin de tener una representación más amplia sobre la composición

de los ácidos grasos de los medios de estudio. Los resultados obtenidos son mostrados en la gráfica 3-6.

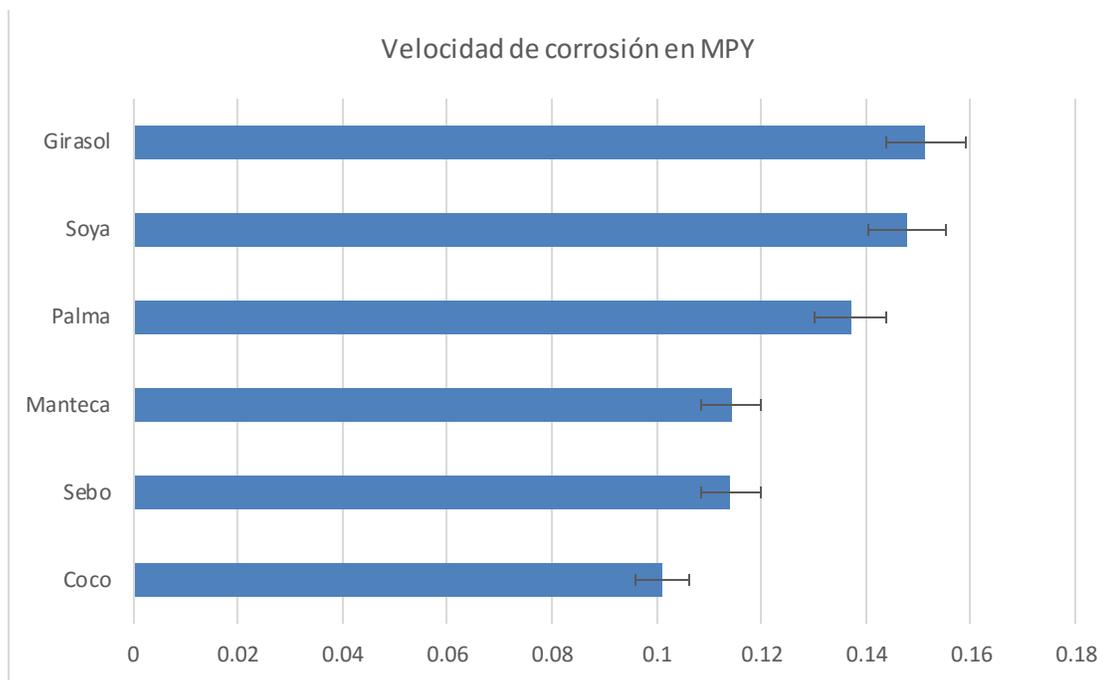
Gráfica 3-6: Gráfica de porcentaje de pérdida total del peso del material de estudio por cada Biodiesel según ensayo de oxidación cíclica.



En comparación con el experimento a temperatura ambiente, los porcentajes en la pérdida de peso son más elevados. Esto significa que la temperatura tiene efecto en la activación del proceso de corrosión del material. En la gráfica 3-5, se puede observar que el material expuesto a los diferentes medios que presentó la mayor magnitud en la pérdida de masa fue la fundición expuesta al Biodiesel de Girasol, con un valor de casi 0,600% de su peso inicial. Le siguen el Biodiesel de Soya y el Biodiesel de Palma que presentan pérdidas de masa de 0,565% y 0,456% respectivamente.

Para este experimento, se calcula de igual manera que en el experimento a temperatura ambiente, la velocidad de corrosión de las probetas expuesta al Biodiesel por 450 horas según la norma ASTM G31[53]. La gráfica de velocidad obtenida para este ensayo fue la siguiente:

Gráfica 3-7: Gráfica de Velocidad de corrosión en la fundición de hierro gris por cada Biodiesel en el ensayo de corrosión cíclica a 450 horas de exposición.



Se puede observar que la mayor velocidad de corrosión, tras las 450 horas del ensayo de corrosión a temperatura cíclica, corresponde a la fundición expuesta al Biodiesel de Girasol. De igual manera, se observa que el ensayo que presenta la menor velocidad de corrosión es del material expuesto al Biodiesel de Coco. A continuación, se estudia la correlación entre la velocidad de corrosión y la materia prima utilizada para el Biodiesel.

3.4.1 Análisis de resultados de velocidad de corrosión a temperatura cíclica.

De la misma manera que en el ensayo de corrosión a temperatura ambiente, se realiza el tratamiento estadístico de los datos obtenidos por medio de la regresión lineal [54], teniendo como variables de entrada las dos variables aplicadas en el ensayo anterior (índice de yodo y masa molecular) y como variable de salida la velocidad de corrosión calculada a partir de las pérdidas de masa medidas. Esto con el objetivo de determinar las incidencias del tamaño de molécula de los ácidos que componen los Biodiesel y su grado de saturación con relación a la velocidad de corrosión.

- **Análisis de Regresión “Velocidad de corrosión vs. masa molecular”**

Los valores de masa molecular utilizados para este análisis corresponden a los datos previamente calculados a partir de la composición de ácidos grasos enunciados en la tabla 3-2 y que se presentan en la tabla 3-4.

Los datos de velocidad de corrosión y masa molecular del biodiesel son analizados utilizando la técnica de regresión lineal [54]. Los resultados de correlación obtenidos se presentan en la tabla 3-7.

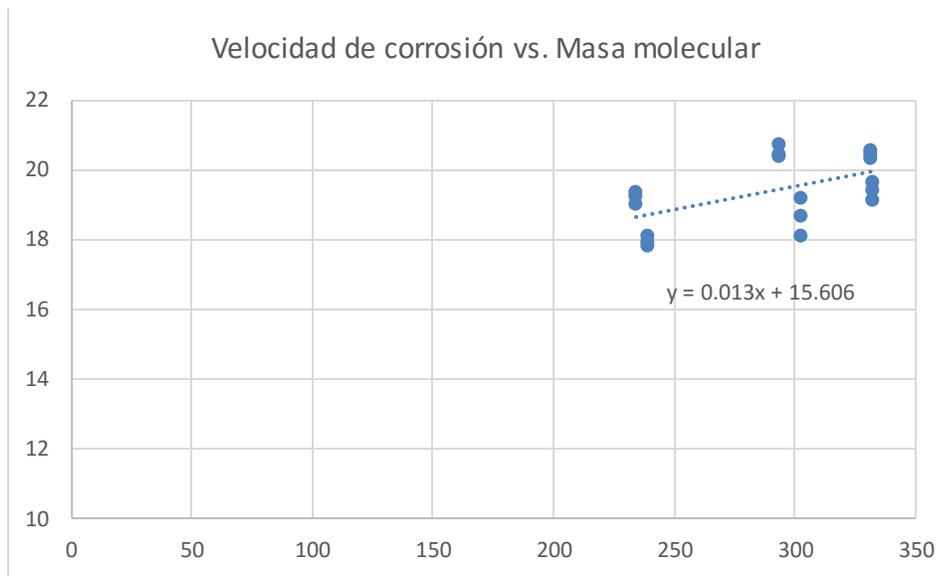
Tabla 3-7: Coeficientes obtenidos mediante el analisis de regresión lineal en el ensayo de corrosión cíclica: Velocidad de corrosion vs Masa molecular.

	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	1.57E+01	1.52E+00	1.04E+01
Masa molecular	1.26E-02	5.27E-03	2.40E+00

Suma de cuadrados Total	14.120
Coefficiente de determinación R²	0.291
Coefficiente de correlación múltiple	0.540
F	5.751
Valor crítico de F	3.10E-02

Los resultados del análisis de regresión lineal muestran que, aunque el tamaño de muestra utilizado es el suficiente para estudiar la correlación. Sin embargo, el coeficiente de correlación R^2 es muy bajo. Este bajo valor de R^2 permite deducir que no existe una correlación significativa entre el tamaño de las moléculas y la velocidad de corrosión en esta experimentación. Esta afirmación es comprobada por el coeficiente de correlación mostrado en la regresión (0,540). En la gráfica 3-8, es evidente que los datos tratados de masa molecular por medio de la regresión, no tienen influencia en la velocidad de corrosión que presenta el material en el ensayo.

Gráfica 3-8: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica y su Regresión lineal con los datos calculados de masa molecular.



$$Mpy = 1.57E01 + 1.26E-02 * \text{Masa molecular} [3.7]$$

- **Análisis de regresión “Velocidad de corrosión vs. Índice de Yodo”**

Al realizar el análisis de correlación, utilizando el método de regresión lineal, entre los resultados obtenidos de velocidad de corrosión a temperatura cíclica y el índice de yodo se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla 3-8.

Tabla 3-8: Coeficientes obtenidos mediante el analisis de regresión lineal en el ensayo de corrosión cíclica: Velocidad de corosion vs Índice de Yodo.

	Betas	Err. Est. Coef.	Estadístico t
Intercepto	1.78E+01	9.26E-02	1.92E+02
Índice de Yodo	2.26E-02	1.18E-03	1.93E+01

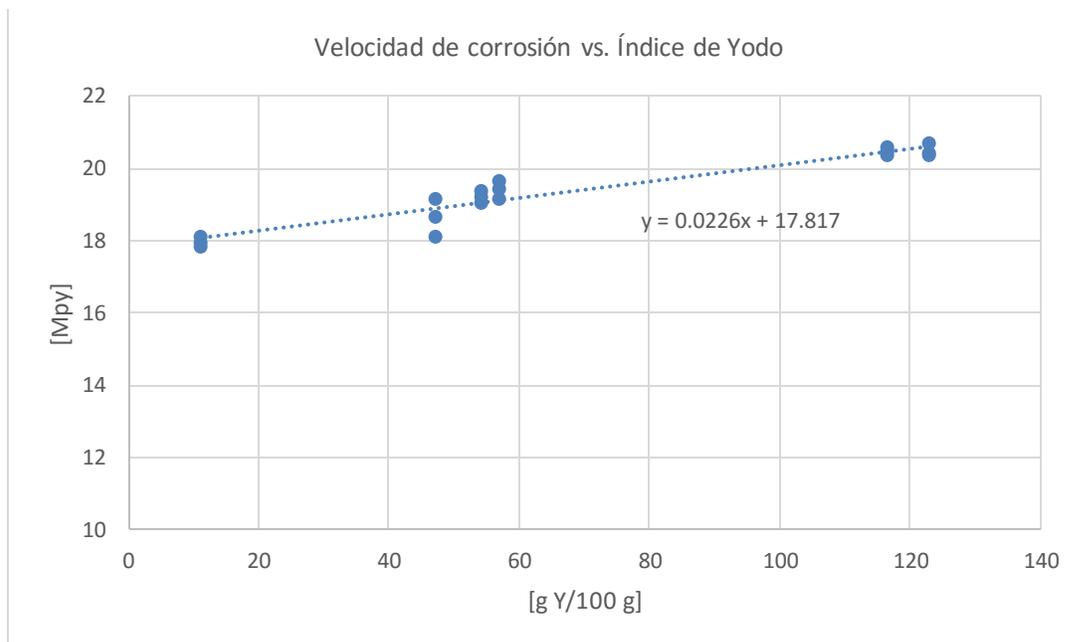
Suma de cuadrados Total	15.836
Coefficiente de determinación R^2	0.963
Coefficiente de correlación múltiple	0.952
F	155.373
Valor crítico de F	1.18E-09

Los resultados del análisis de regresión lineal muestran que el tamaño de muestra utilizado es el suficiente para estudiar la correlación. Adicional, se muestra que el coeficiente de determinación R^2 es muy alto, 0,96, lo que permite concluir que existe una correlación significativa entre la velocidad de corrosión en el ensayo desarrollado y el índice de Yodo del Biodiesel.

Dado que el índice de yodo aumenta con la concentración de radicales de ácidos insaturados en la composición del Biodiesel, se puede deducir que la velocidad de corrosión es mayor a medida que la concentración de ácidos grasos insaturados en la materia prima es mayor. Esto puede ser observado en la gráfica 3-9.

La ecuación resultante del análisis de regresión lineal es la siguiente:

Gráfica 3-9: Mediciones tomadas en el ensayo de corrosión a temperatura cíclica y su Regresión lineal con los datos obtenidos de índice de Yodo.



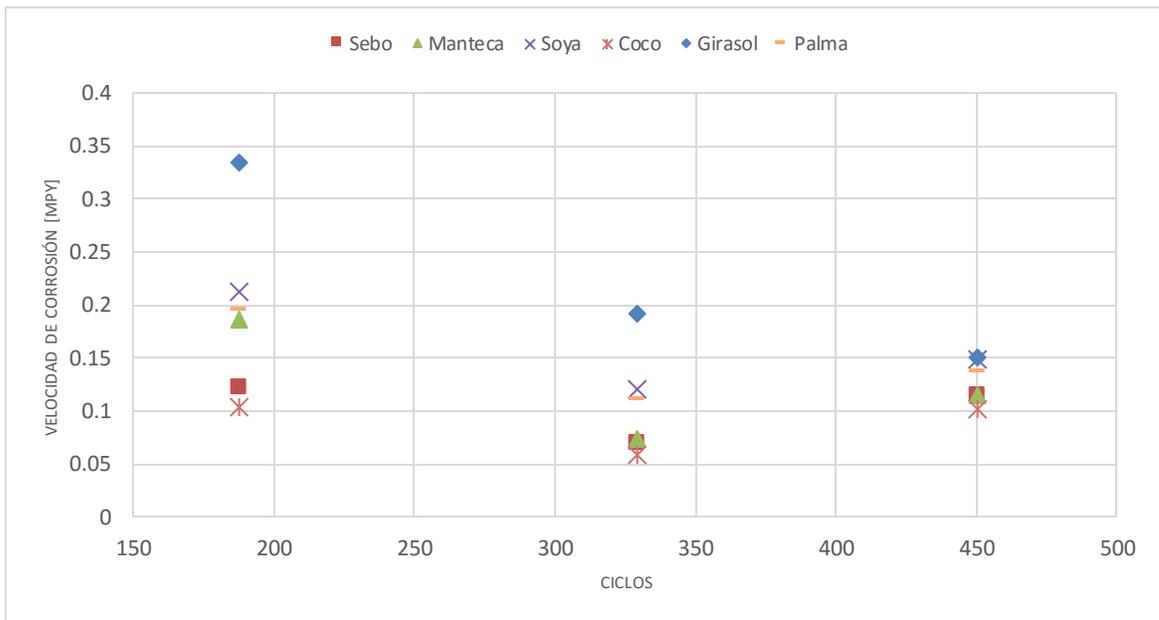
$$Mpy = 1,78E01 + 2,26E-02 \cdot \text{Índice de Yodo} \quad [3.8]$$

Según la gráfica 3-9, se puede observar que existe una relación lineal con una correlación muy fuerte (coeficiente de correlación de 0,952) entre la velocidad de corrosión calculada a partir de las pérdidas de masa registradas en el ensayo y el índice de yodo de los diferentes medios evaluados.

En la gráfica 3-10, se muestran las velocidades de corrosión del material expuesto a los diferentes Biodiesel a 187, 329 y 450 horas. La tendencia que se puede observar es que

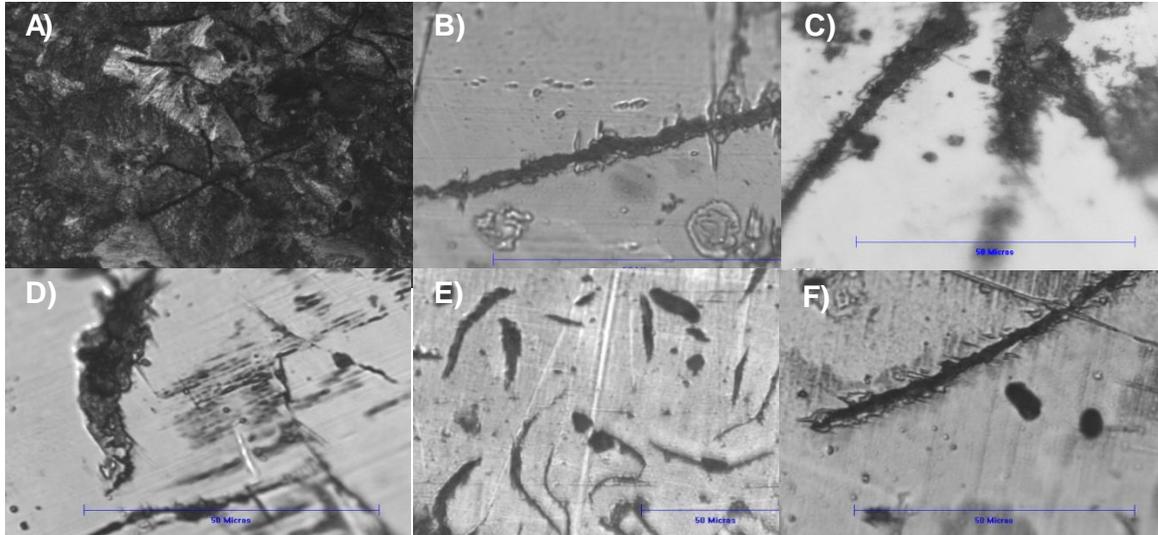
a medida que el tiempo de exposición aumenta, las velocidades de corrosión se vuelven uniformes. Se observa que los Biodiesel que tienen un mayor número de yodo inician con mayores valores de velocidad de corrosión y a medida que avanza el tiempo, las diferencias entre las velocidades de las diferentes interfaces se van disminuyendo. Esa similitud al final del ensayo de corrosión a temperatura cíclica, puede evidenciar la modificación en la dinámica del proceso corrosivo presentado en el material expuesto a los diferentes Biodiesel.

Gráfica 3-10: Tendencias de velocidades de corrosión en Fundición de Hierro gris expuesto a diferentes Biodiesel con 187, 329 y 450 ciclos de temperatura fluctuante entre temperatura ambiente y 200°C.



Luego de realizar el ensayo de corrosión cíclica, se observan en las probetas una evidente afectación en su superficie por lo que se realizaron mediciones mediante el microscopio óptico marca Leco 500 como fue nombrado en el numeral 3.2. Las micrografías tomadas son mostradas en la gráfica 3-11.

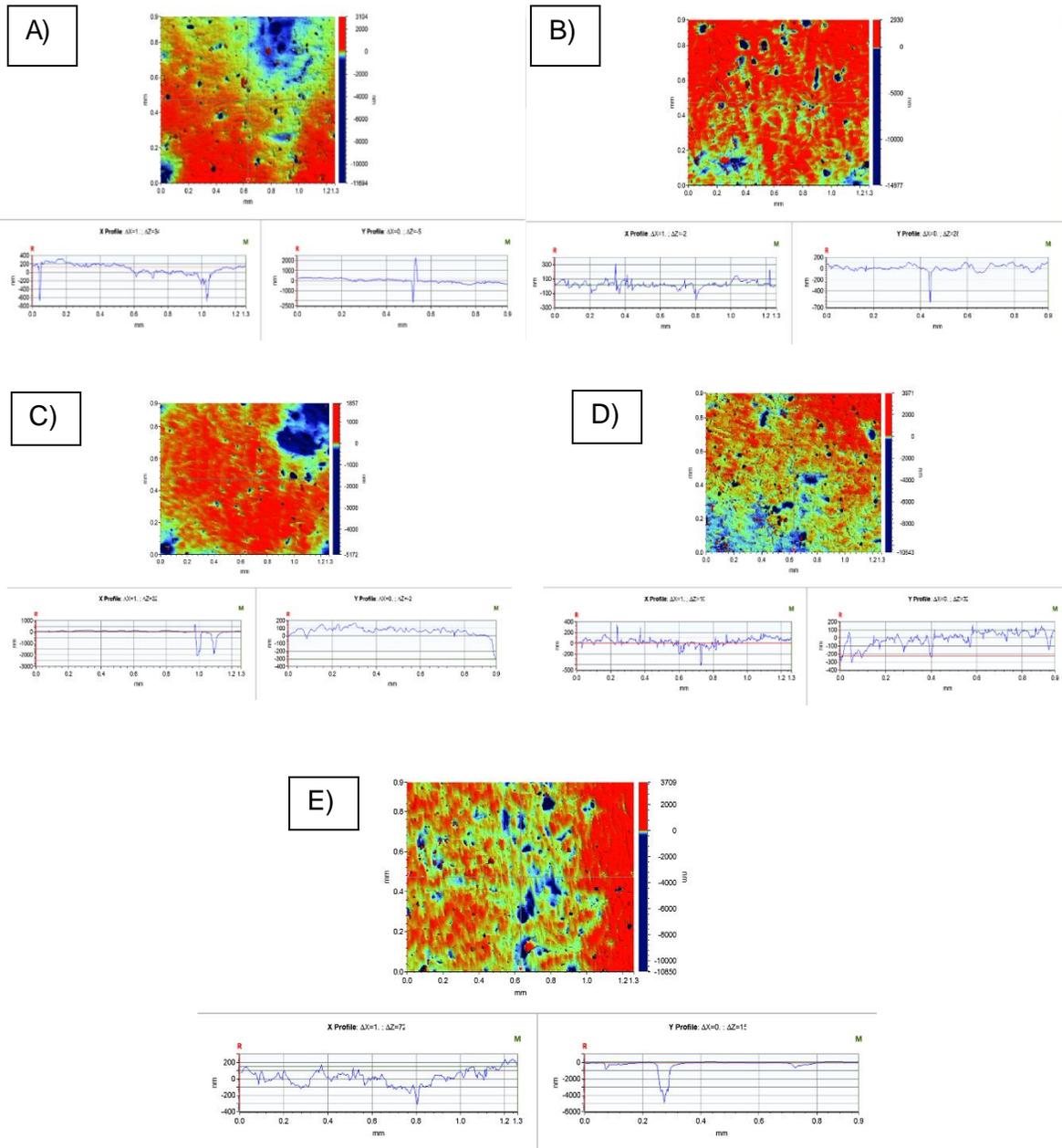
Gráfica 3-11: Micrografías de la fundición de hierro gris; A) sin exposición a Biodiesel. 500X. Pulido con alúmina 10 μm . sometida a Oxidación cíclica por 450 horas. 2000X. B) con Biodiesel de Sebo. C) con Biodiesel de Soya. D) con Biodiesel de Girasol. E) con Biodiesel de Manteca. 1000X. F) con Biodiesel de Coco



En estas micrografías, se evidencia un desprendimiento de carbono en las láminas que componen la microestructura de la fundición de hierro gris, siendo este comportamiento el más predominante sobre la fundición de hierro gris expuesta a los seis Biodiesel de este experimento. En algunos casos (Material expuesto a Biodiesel de Coco y Sebo), la afectación del Carbono no solo se presenta en las láminas sino que hay formación de porosidades en la fundición.

Con las micrografías no se alcanza a ver la profundidad de la afectación que tuvo el Biodiesel en las probetas de fundición. Para saber esto, se realizó un análisis con el perfilómetro BRUKER Contour GT-K apoyándose en el software Vision64. Las imágenes obtenidas son mostradas a continuación:

Gráfica 3-12: Medición con perfilómetro en la superficie de una probeta de fundición gris y sometida a Oxidación cíclica por 450 horas. Vista en 2D; A) con Biodiesel de Manteca. B) con Biodiesel de Sebo. C) con Biodiesel de Soya. D) con Biodiesel de Coco. E) con Biodiesel de Girasol.



En las mediciones y fotografías obtenidas con el perfilómetro (gráfica 3-12), se puede detallar que el material, además del desprendimiento de grafito, presenta picaduras después del ensayo realizado. Las picaduras que se presentan van desde 200 nm hasta

15 μm . Esto demuestra que la afectación del Biodiesel en el material de estudio es evidente. También se puede observar que el material posee una capa pasiva que no permite que el material se corra de una manera uniforme. Este efecto de pasivación será estudiado junto con la naturaleza de este proceso corrosivo en la fundición expuesta al Biodiesel en el siguiente ensayo.

3.5 Ensayos de corrosión electroquímica mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

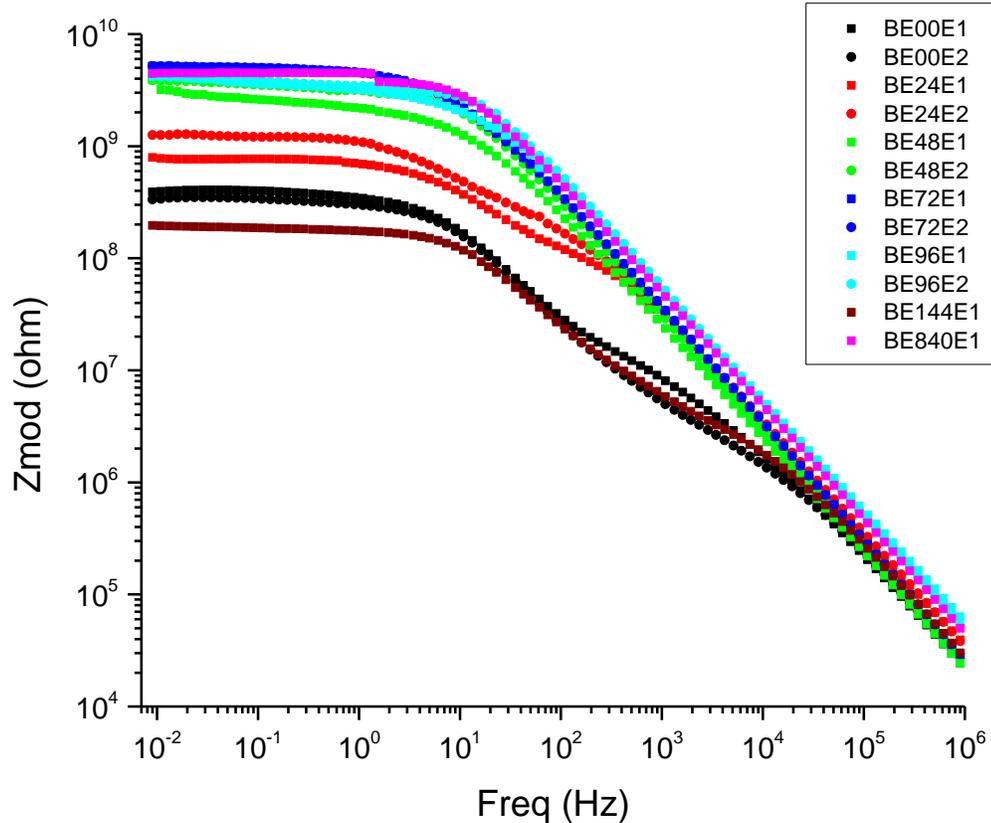
Los ensayos de corrosión electroquímica fueron realizados con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Para esto, no se pudo utilizar las celdas convencionales ni el método en que estas se utilizan debido al medio corrosivo porque es un líquido no conductor. Para superar este inconveniente, se realizó un diseño de una nueva celda. La celda construida consta de un electrodo de trabajo (Fundición de hierro gris), un electrodo de referencia (Carbono) y un contraelectrodo (Titanio). La celda construida y su experimento de validación son descritos en detalle en el numeral 2.3.3. Todos los ensayos fueron realizados en el laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia en un potencióstato GAMRY reference 600. Este equipo fue calibrado antes y después del experimento con el fin de verificar que las mediciones tomadas fueron realizadas con el menor error posible. Antes de cada medición, la celda se verificaba con un multímetro para mirar si los electrodos estaban en corto circuito o si estaban haciendo contacto los electrodos con las tomas del equipo de manera correcta. Esto con el fin de garantizar una correcta toma de datos y evitar averías en el equipo. Además de eso, con el montaje realizado se garantiza que el electrolito (Biodiesel) no se contamine ya que su exposición al ambiente es mínima. Este experimento fue ejecutado durante 840 horas en donde el material estuvo expuesto a seis diferentes Biodiesel. Las mediciones fueron tomadas a 0, 24, 48, 72, 96, 144 y 840 horas de exposición. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 0,9 MHz a 0,01 Hz y el potencial utilizado fue 200 mv.

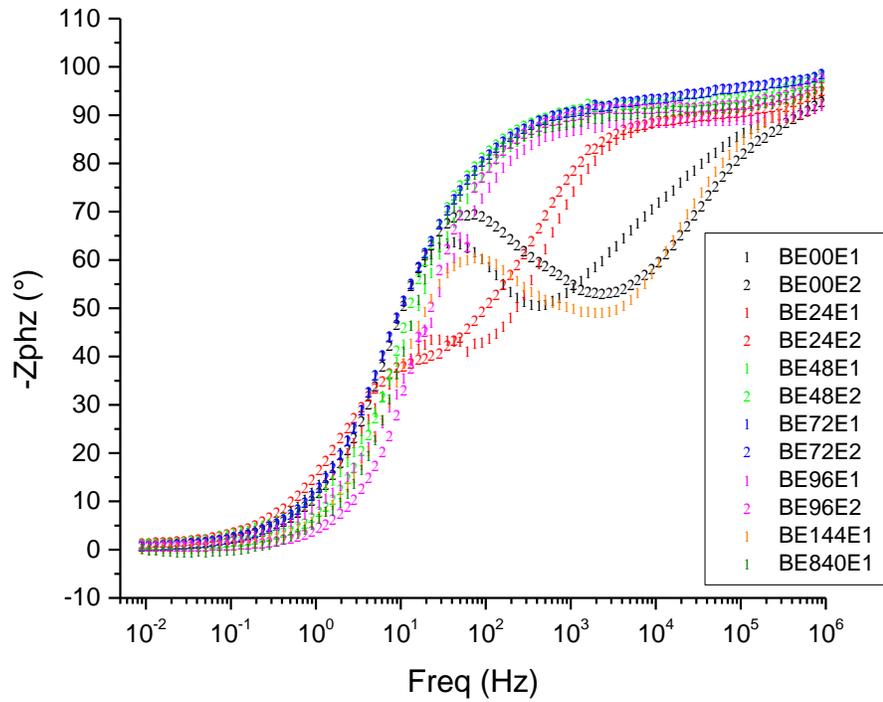
3.5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Sebo.

En las gráficas obtenidas, se puede observar un incremento en el módulo de impedancia en las primeras 72 horas de ensayo lo que significa que la fundición de hierro gris sufre

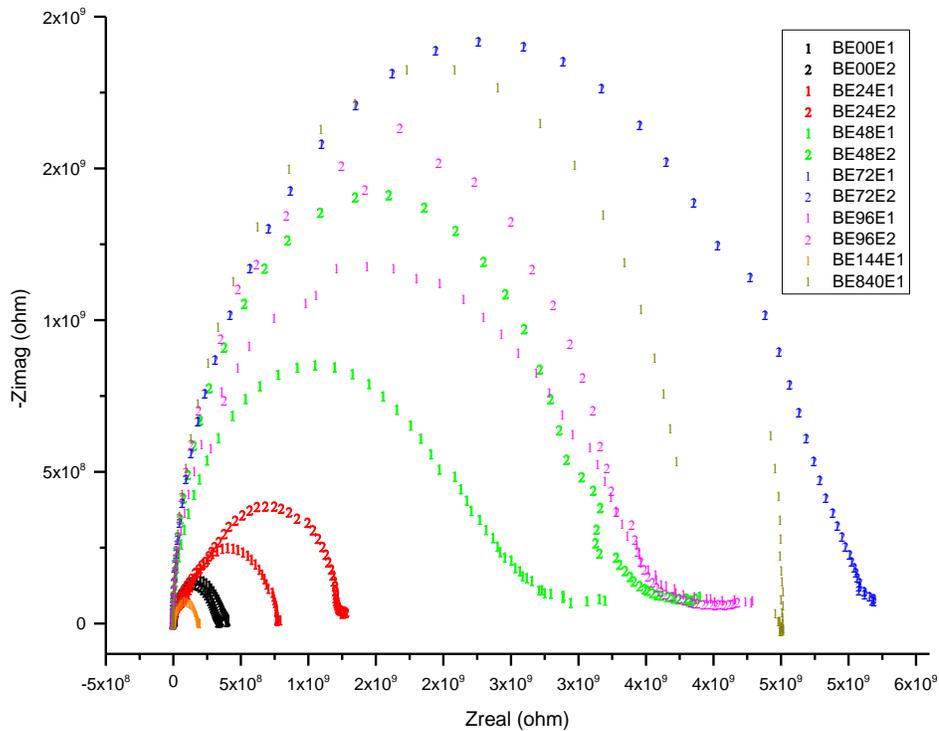
una pasivación fuerte en su superficie. Luego, el material se afecta de manera significativa hasta las 144 horas de exposición (difusión de masa). Finalmente, a 840 horas de exposición, el material vuelve a un proceso de pasivación. En el diagrama de ángulo de fase, se alcanza a ver un comportamiento de estabilización en el comportamiento de los procesos después de las 48 horas de ensayo y que a 144 horas, se rompe este comportamiento demostrando la afectación del material de manera corrosiva. Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Sebo son mostradas a continuación:

Gráfica 3-13: Diagramas de Bode con Biodiesel de Sebo y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





Gráfica 3-14: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Sebo y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



En el diagrama de Nyquist (gráfica 3-14), se indica una pasivación en el material en las primeras 24 horas de ensayo y una leve difusión. A 48 horas del ensayo, el material muestra un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y una difusión lenta. Después de 72 horas de ensayo, el material aumenta en impedancia lo que indica pasivación y sigue con un proceso de difusión leve. En 96 horas de ensayo, el material disminuye en impedancia y sigue el proceso de difusión lenta. A 144 horas de ensayo, el material muestra una afectación muy significativa en la impedancia lo que sugiere que la pasivación pasó a una fase activa de corrosión. En la última medición a las 840 horas, la medición mostró una pasivación fuerte nuevamente del material con una leve adsorción. El salto que se presenta a baja frecuencia en esta medición puede ser debido a una capa de productos de corrosión formada en la superficie del material.

Los datos obtenidos en el módulo de impedancia en relación al tiempo de ensayo en 0,1 Hz y en 0,01 Hz son relacionados en la tabla 3-9.

Tabla 3-9: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Sebo.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Sebo	
	0,1 Hz	0,01 Hz
0h	0,399	0,390
24h	0,1 Hz 0,799	0,01 Hz 0,793
48h	0,1 Hz 2,592	0,01 Hz 3,899
72h	0,1 Hz 5,013	0,01 Hz 5,190
96h	0,1 Hz 3,831	0,01 Hz 4,180
144h	0,1 Hz 0,186	0,01 Hz 0,196
840h	0,1 Hz 4,490	0,01 Hz 4,458

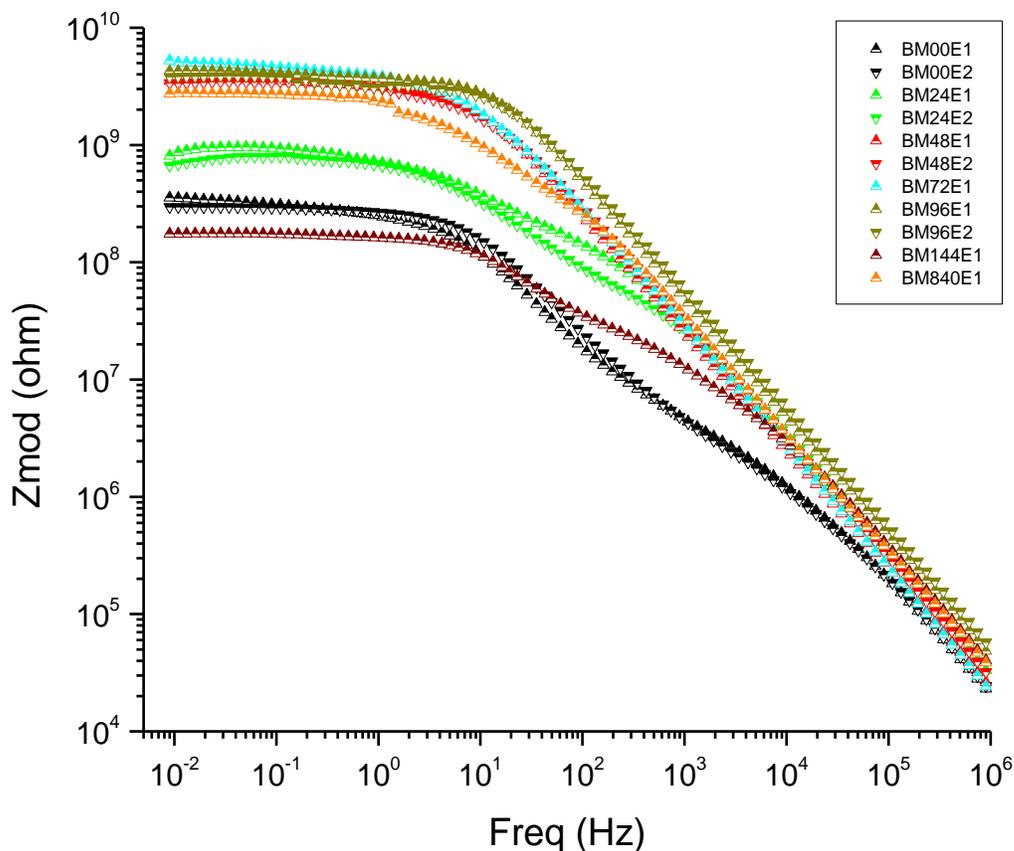
Se puede observar que a las 840 horas, la impedancia del material tiene un salto significativo estando en el orden de comportamiento del material cuando lleva 96 horas de exposición. Se puede ver que el comportamiento de pasivación y afectación es de naturaleza cíclica.

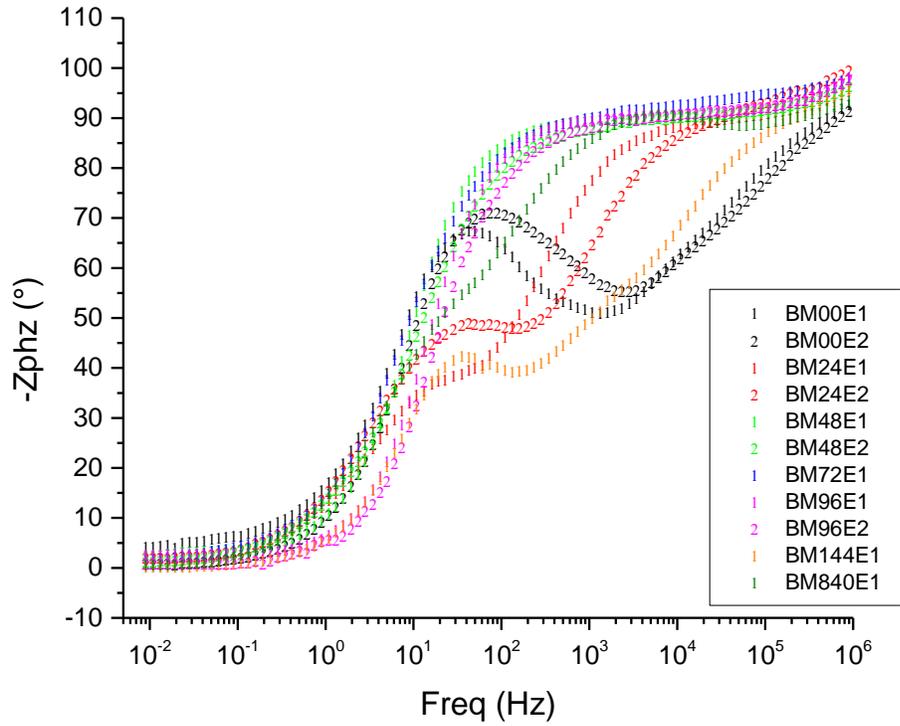
3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Manteca.

En las gráficas obtenidas, se puede observar un comportamiento parecido cuando el material está expuesto al Biodiesel de Sebo. Se presenta un incremento del módulo de impedancia en las primeras 72 horas de ensayo y luego el material se afecta de manera significativa hasta las 144 horas de exposición. A las 840 horas, el material vuelve a un proceso de pasivación. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, se alcanza a ver un comportamiento de estabilización en el comportamiento de los procesos después de las 24 horas de ensayo y que a 144 horas se rompe este comportamiento debido a la afectación del material.

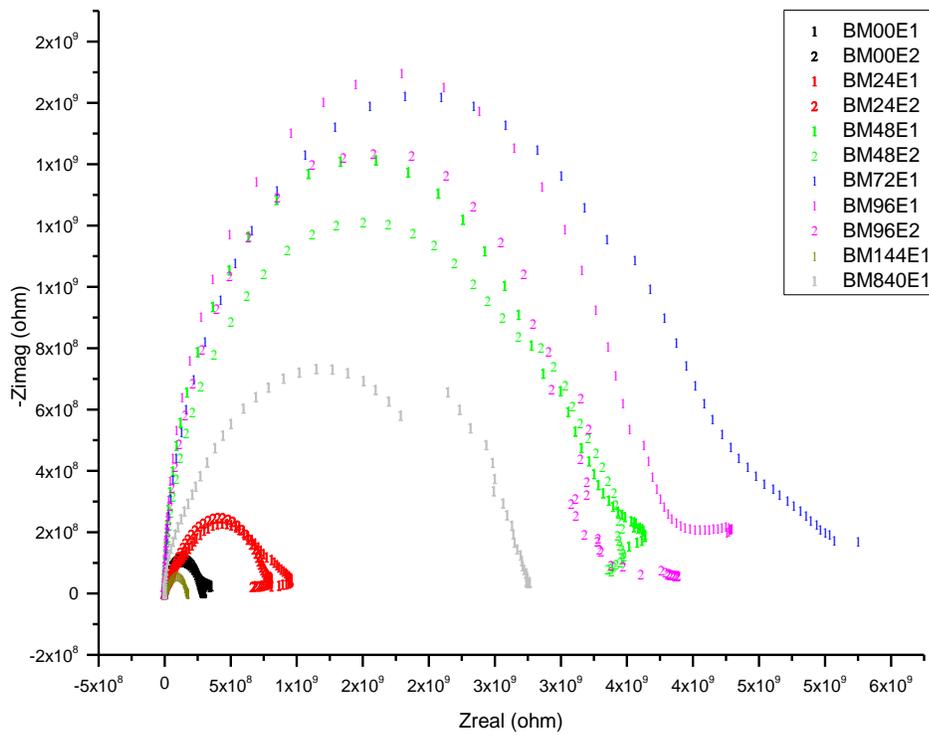
Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Manteca fueron:

Gráfica 3-15: Diagramas de Bode con Biodiesel de Manteca y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





Gráfica 3-16: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Manteca y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



Según la gráfica obtenida de diagrama de Nyquist de la mediciones realizadas sobre la fundición expuesta al Biodiesel de Manteca (gráfica 3-16), en las primeras 24 horas de ensayo se presenta un aumento en la impedancia del material de forma significativa y a bajas frecuencias se muestra una fase de adsorción (pasa a adsorción desde difusión en estas primeras horas). A 48 horas del ensayo, el material indica un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y a bajas frecuencias se presenta nuevamente un proceso de adsorción. Después de 72 horas de ensayo, el material aumenta en pasivación y la fase de adsorción pasa a ser un proceso de difusión leve. En 96 horas de ensayo, el material disminuye poco en impedancia y sigue el proceso de difusión lenta. A 144 horas de ensayo, el material muestra una afectación muy significativa en la impedancia lo que sugiere que la pasivación pasó a una fase activa de corrosión. En la última medición realizada a 840 horas, se muestra una pasivación fuerte nuevamente del material sin proceso de difusión o adsorción. El salto que se presenta en la medición pudo ser ocasionado por una capa adicional formada en la superficie (productos de corrosión).

Los datos obtenidos en el módulo de impedancia en relación al tiempo de ensayo en 0,1 Hz y en 0,01 Hz fueron:

Tabla 3-10: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Manteca.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Manteca	
0h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,309	0,355
24h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,930	0,799
48h	0,1 Hz	0,01 Hz
	3,542	3,521
72h	0,1 Hz	0,01 Hz
	4,556	5,254
96h	0,1 Hz	0,01 Hz
	4,059	4,261
144h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,173	0,175
840h	0,1 Hz	0,01 Hz
	2,699	2,739

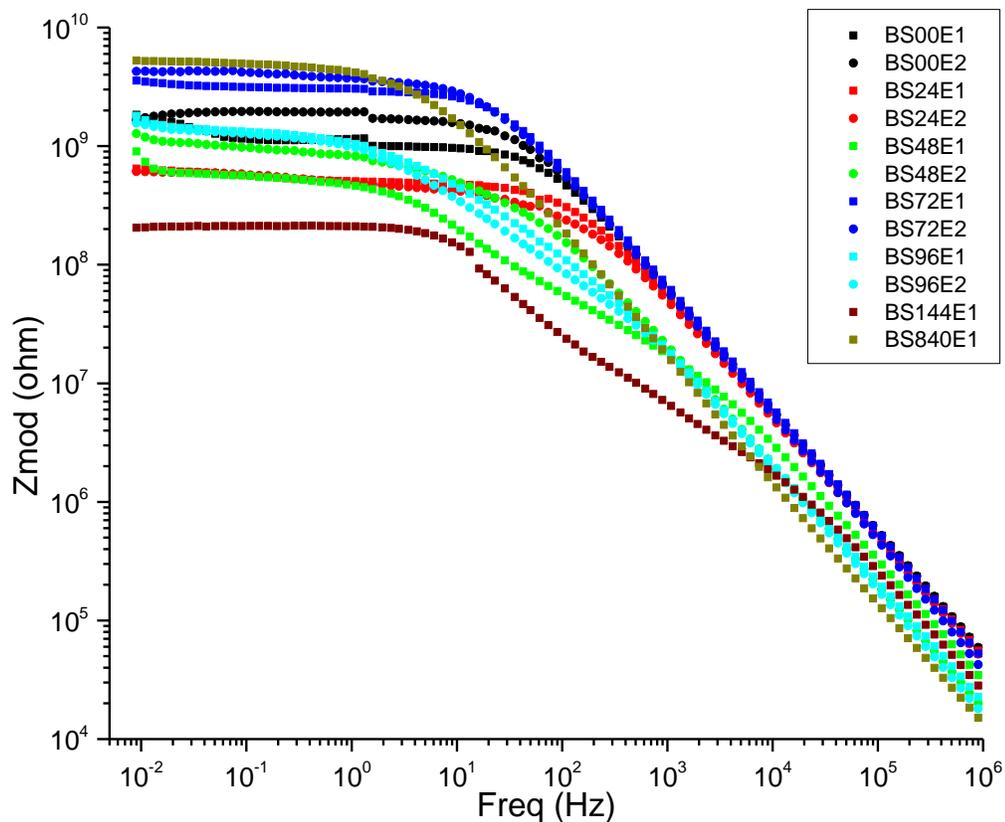
Al igual que con el Biodiesel de Sebo, se puede observar que a las 840 horas, la impedancia del material tiene una afectación significativa en su impedancia. Se puede ver que el comportamiento de pasivación y afectación es de naturaleza cíclica.

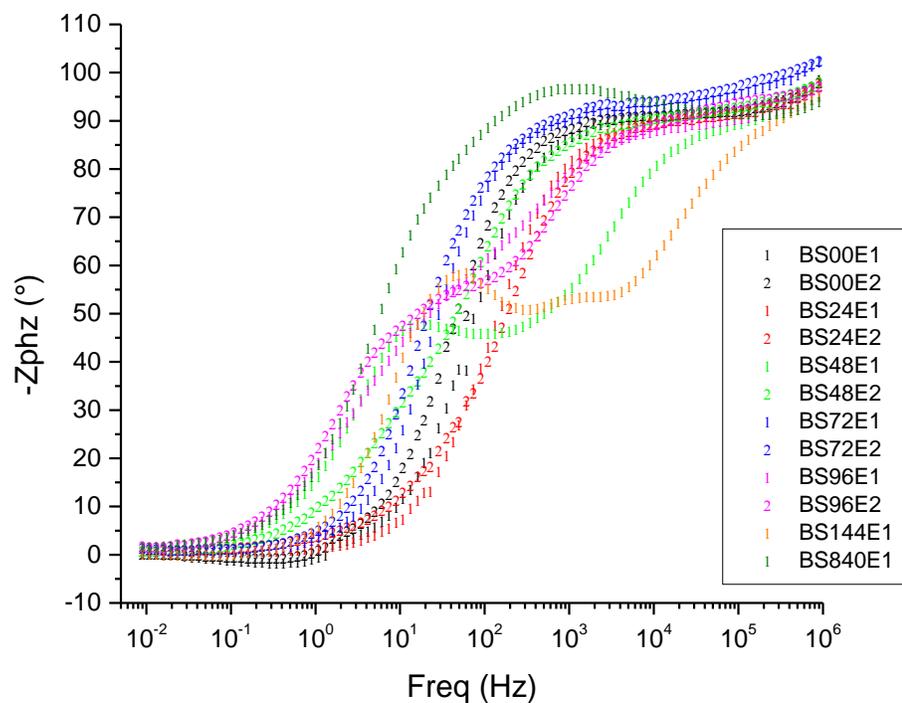
3.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Soya

En las gráficas obtenidas, se puede observar un comportamiento diferente de acuerdo a lo presentado a los dos Biodiesel anteriores (Sebo y Manteca). Se presenta una disminución en el módulo de impedancia en las primeras 24 horas de exposición. Luego, se incrementa del módulo de impedancia hasta las 72 horas de ensayo y finalmente, el material se afecta de manera significativa hasta las 144 horas de exposición. A las 840 horas, el material vuelve a un proceso de pasivación. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, se alcanza a ver un comportamiento de estabilización hasta las 48 horas. A 144 horas, se rompe este comportamiento debido a la afectación en el material.

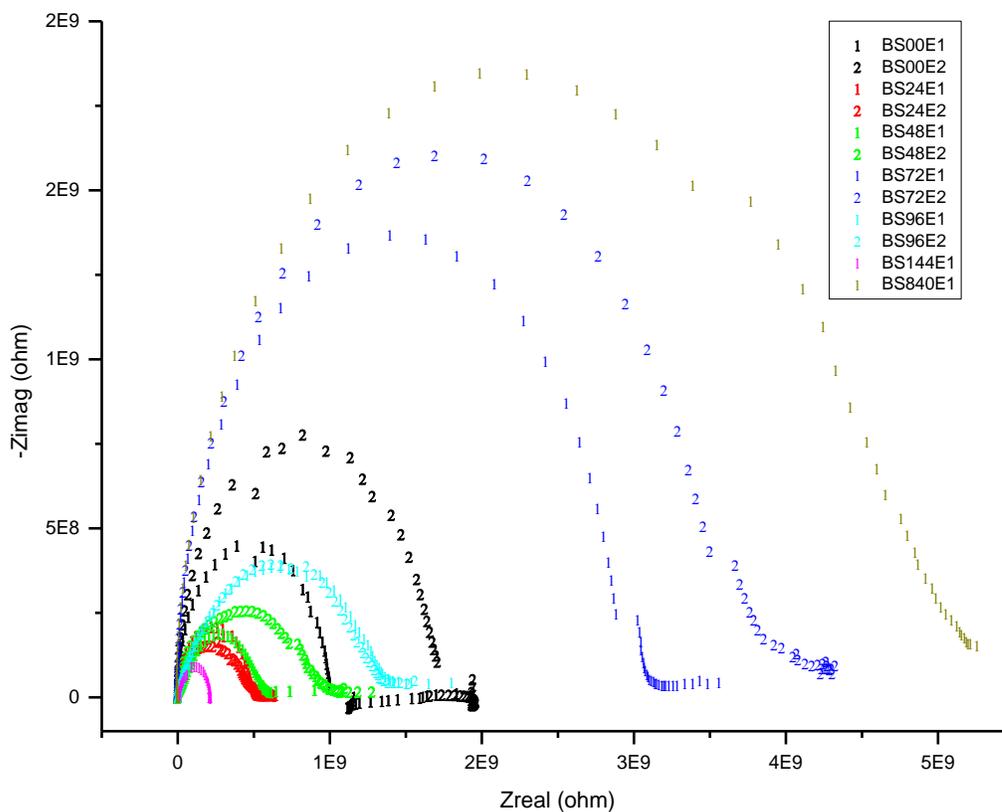
Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Soya fueron:

Gráfica 3-17: Diagramas de Bode con Biodiesel de Soya y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





Gráfica 3-18: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Soya y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



Según el diagrama de Nyquist (gráfica 3-18) obtenido a través de las mediciones realizadas en la fundición expuesta al Biodiesel de Soya, hay una afectación en el material en las primeras 24 horas de ensayo formando una leve difusión y una disminución en la impedancia. A 48 horas del ensayo, el material muestra un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y una difusión lenta. Después de 72 horas de ensayo, el material aumenta en pasivación y sigue con un proceso de difusión leve. En 96 horas de ensayo, el material disminuye en impedancia lo que sugiere una afectación en el material. A 144 horas de ensayo, el material muestra una afectación muy significativa en la impedancia lo que sugiere que la pasivación pasó a una fase activa de corrosión. En la última medición a 840 horas de exposición, muestra una pasivación fuerte en el material. Los datos obtenidos en el módulo de impedancia en relación al tiempo de ensayo en 0,1 Hz y en 0,01 Hz fueron:

Tabla 3-11: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Soya.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Soya	
	0,1 Hz	0,01 Hz
0h	1,134	1,834
24h	0,561	0,645
48h	0,562	0,900
72h	3,138	3,559
96h	1,263	1,560
144h	0,212	0,205
840h	4,931	5,258

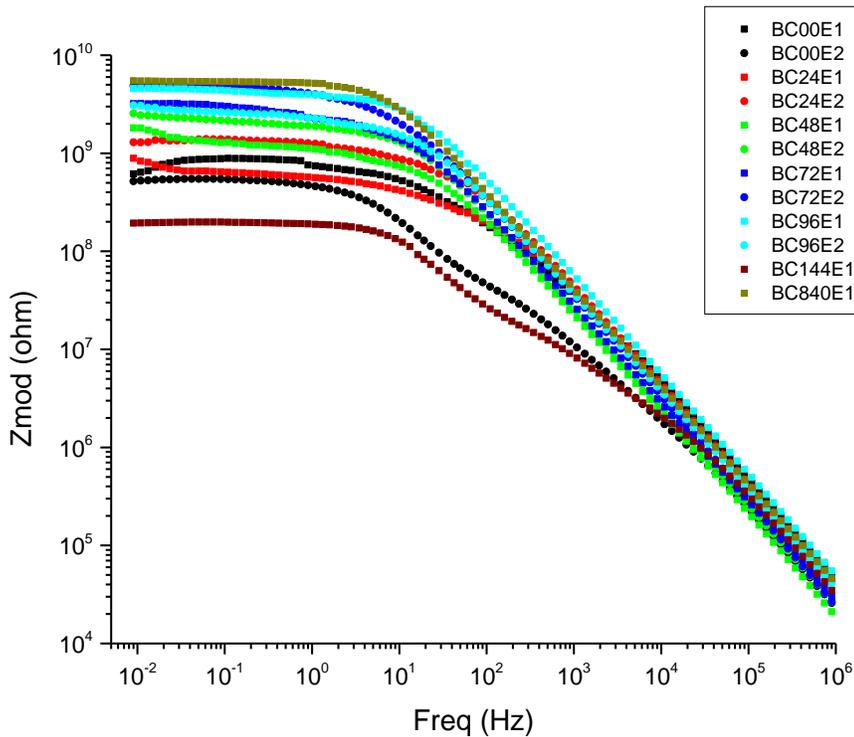
En este Biodiesel, se puede observar que a las 144 horas se afecta fuertemente el material y que a las 840 horas vuelve el proceso de pasivación en el material. Se puede observar que el comportamiento de pasivación y afectación es de naturaleza cíclica.

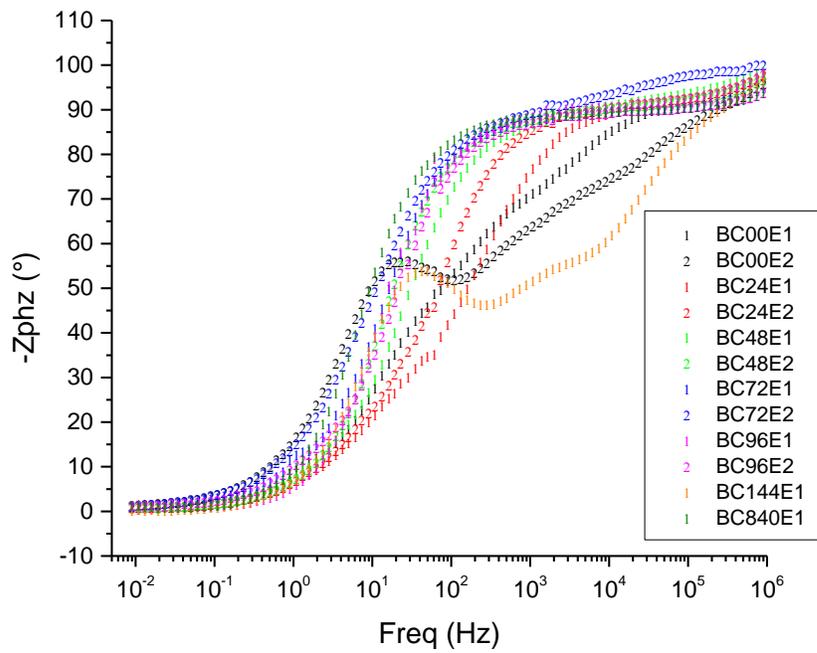
3.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Coco

En las gráficas obtenidas, se presenta un aumento en el módulo de impedancia en las primeras 72 horas de exposición. Luego, el material se afecta de manera significativa hasta las 144 horas de exposición y finalmente a las 840 horas, el material vuelve a un proceso de pasivación. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, se alcanza a ver un comportamiento de estabilización en las primeras 24 horas de ensayo. A 144 horas, se rompe este comportamiento debido a la afectación del material.

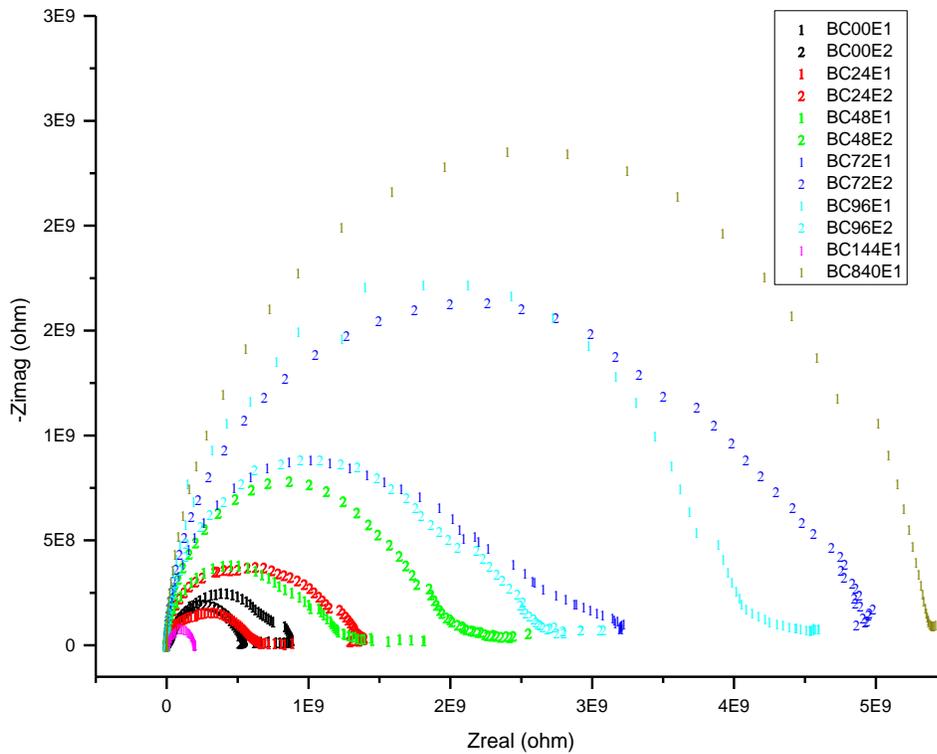
Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Coco fueron:

Gráfica 3-19: Diagramas de Bode con Biodiesel de Coco y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





Gráfica 3-20: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Coco y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



Según el diagrama de Nyquist (gráfica 3-20) obtenido con las mediciones hechas sobre la fundición expuesta al Biodiesel de Coco, hay una afectación en el material a las primeras 24 horas de ensayo afectando la resistencia a la corrosión del material de forma significativa y formando una leve difusión (pasa de adsorción a difusión en estas primeras horas). A 48 horas del ensayo, el material muestra un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y una difusión lenta. Este proceso sigue hasta las 96 horas aunque se presenta un aumento en la impedancia y consigo un incremento en la pasivación. A 144 horas de ensayo, el material muestra una afectación muy significativa en la impedancia lo que sugiere que la pasivación pasó a una fase activa de corrosión. En la última medición a las 840 horas de exposición, se ve una pasivación fuerte nuevamente del material con una leve difusión.

Los datos obtenidos en el módulo de impedancia en relación al tiempo de ensayo en 0,1 Hz y en 0,01 Hz son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3-12: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Coco.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Coco	
0h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,886	0,615
24h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,639	0,886
48h	0,1 Hz	0,01 Hz
	1,287	1,817
72h	0,1 Hz	0,01 Hz
	2,993	3,199
96h	0,1 Hz	0,01 Hz
	2,607	3,080
144h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,198	0,193
840h	0,1 Hz	0,01 Hz
	5,366	5,484

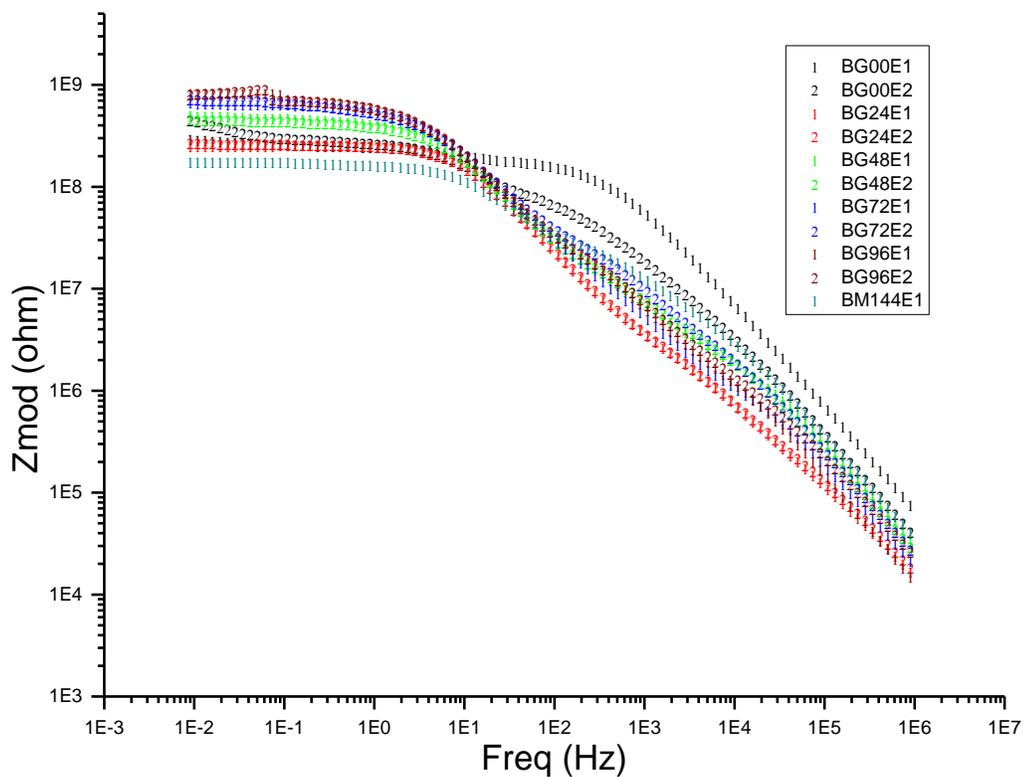
Se puede observar que hay un comportamiento de pasivación – activación cíclica como en los casos anteriores. La mayor afectación al material ocurre a las 144 horas y en este caso se puede apreciar un efecto de pasivación muy fuerte en el material al cumplir un mes de exposición.

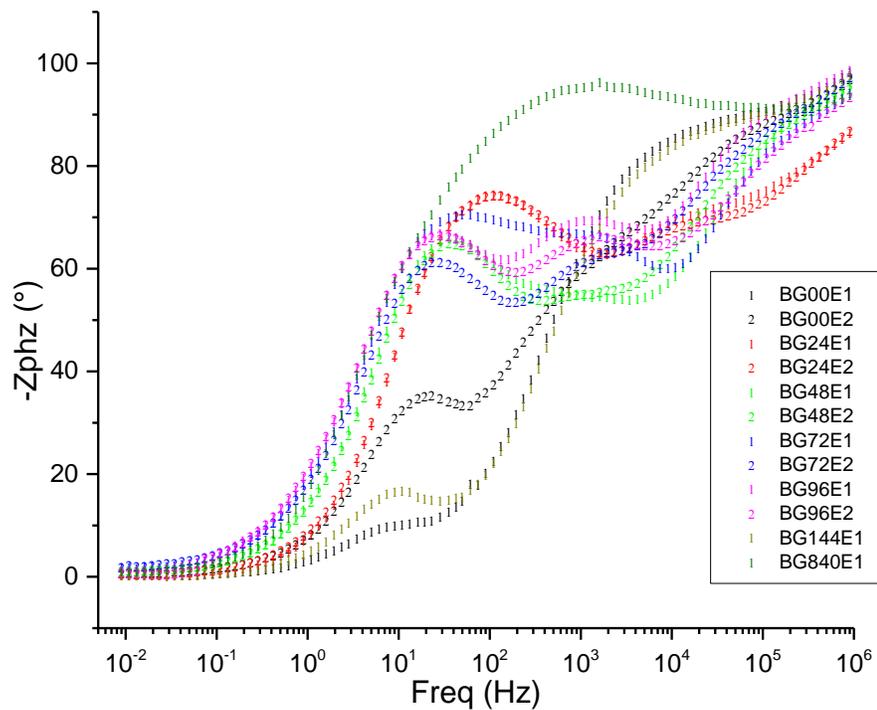
3.5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Girasol

En este caso, se presenta un aumento en el módulo de impedancia en las primeras 72 horas de exposición. Luego, el material se afecta de manera significativa hasta las 144 horas de exposición y finalmente a las 840 horas, el material vuelve a un proceso de pasivación. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, se alcanza a ver un comportamiento de estabilización en las primeras 24 horas de ensayo. A 144 horas, se rompe este comportamiento debido a la afectación del material.

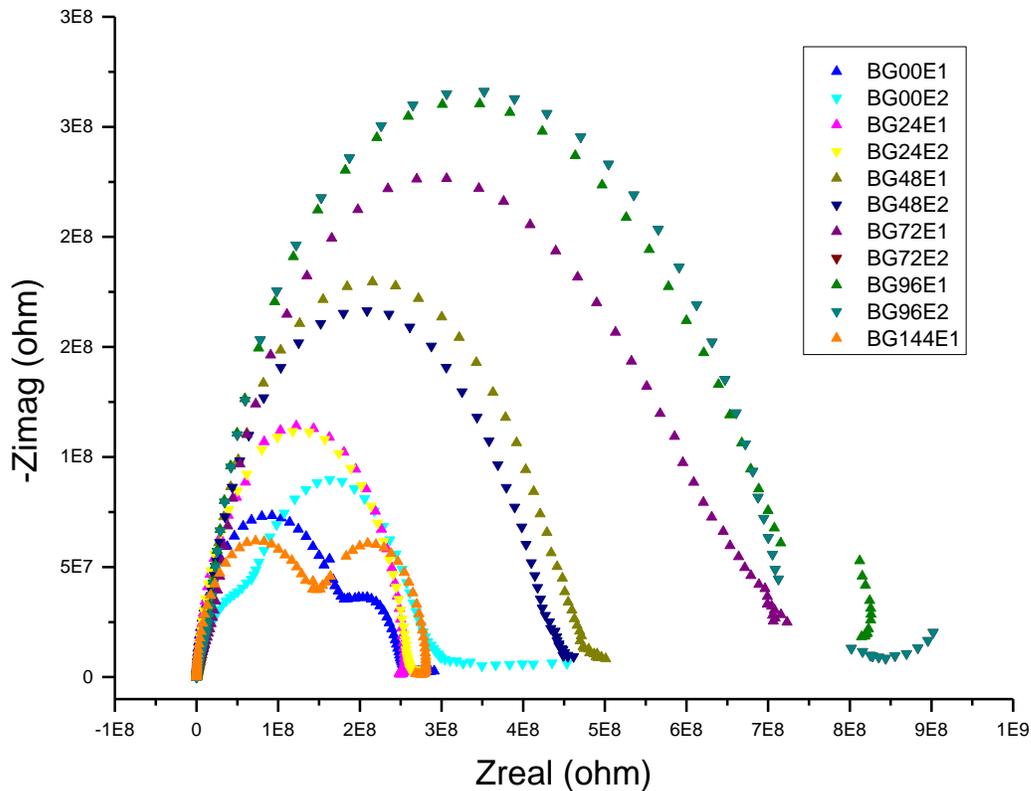
Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Girasol fueron:

Gráfica 3-21: Diagramas de Bode con Biodiesel de Girasol y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



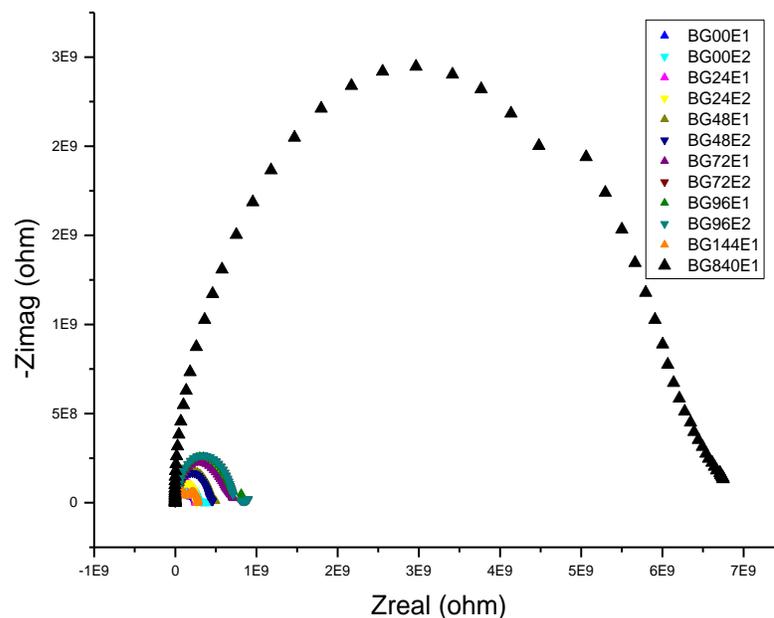


Gráfica 3-22: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Girasol y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



La gráfica 3-22 obtenida con las mediciones realizadas en la fundición expuesta al Biodiesel de girasol muestra que hay una afectación en el material en las primeras 24 horas de ensayo afectando la resistencia a la corrosión del material de forma significativa y formando una leve adsorción. A 48 horas del ensayo, el material muestra un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y una difusión lenta. La difusión se puede inferir de las mediciones obtenidas en el diagrama de Nyquist al final ya que no es una gráfica de difusión clásica con una pendiente pronunciada sino una línea con pendiente muy leve. Después de 72 horas de ensayo, el material aumenta en pasivación y sigue con un proceso de difusión más leve que a las 48 horas. A 96 horas de ensayo, el material vuelve a mostrar una pasivación fuerte y en las mediciones finales en este tiempo hay un salto de impedancias. Esto puede ser atribuido a una capa adicional de adsorción que se formó en ese momento o ruido en la medición. Por último, a 144 horas de ensayo, el material muestra dos capas claramente definidas como material y óxido formado en la superficie. Además de tomar en cuenta la medición de impedancia a la semana de exposición que se ve claramente la afectación en el material de forma significativa como con los demás Biodiesel de este estudio. Al final de esta medición, se muestra un leve proceso de adsorción que se presenta en la capa de óxido. La medida a las 840 horas en comparación a las mediciones anteriores, se muestra en la siguiente gráfica:

Gráfica 3-23: Diagrama de Nyquist con medición a las 840 horas de exposición en celda nueva con Biodiesel de Girasol con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



En esta medición de 840 horas, se presenta una pasivación muy fuerte en comparación a las mediciones realizadas a las primeras horas de exposición del material de trabajo. Esto puede deberse a una estabilización de los ácidos insaturados que componen este Biodiesel. Este aspecto será aclarado más adelante.

En la tabla de módulo de impedancia contra tiempo de exposición, se puede ver qué tan grande es el efecto de la pasivación sobre el material.

Tabla 3-13: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Girasol.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Girasol	
0h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,258	0,291
24h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,254	0,248
48h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,467	0,501
72h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,638	0,670
96h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,707	0,802
144h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,281	0,268
840h	0,1 Hz	0,01 Hz
	6,454	6,750

Se puede decir que el salto en el valor del módulo de impedancia al mes de exposición es de un orden de magnitud y que a comparación de los valores de impedancia de los demás Biodiesel de estudio, este presenta una magnitud de módulo de impedancia mayor que las demás interfaces. Se puede observar que en los demás valores obtenidos, la naturaleza de la corrosión presentada en este sistema de Biodiesel – material de estudio es baja en comparación a los demás por lo que se puede denotar una protección de capa pasiva más débil y consigo una velocidad de afectación más alta.

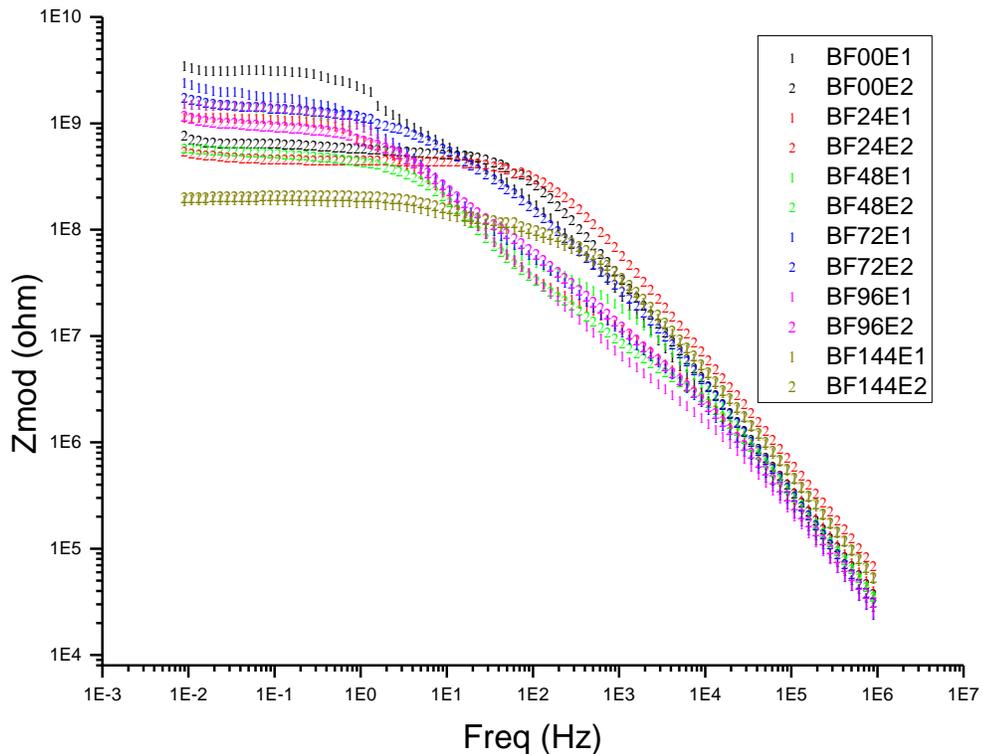
3.5.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica con Biodiesel de Palma

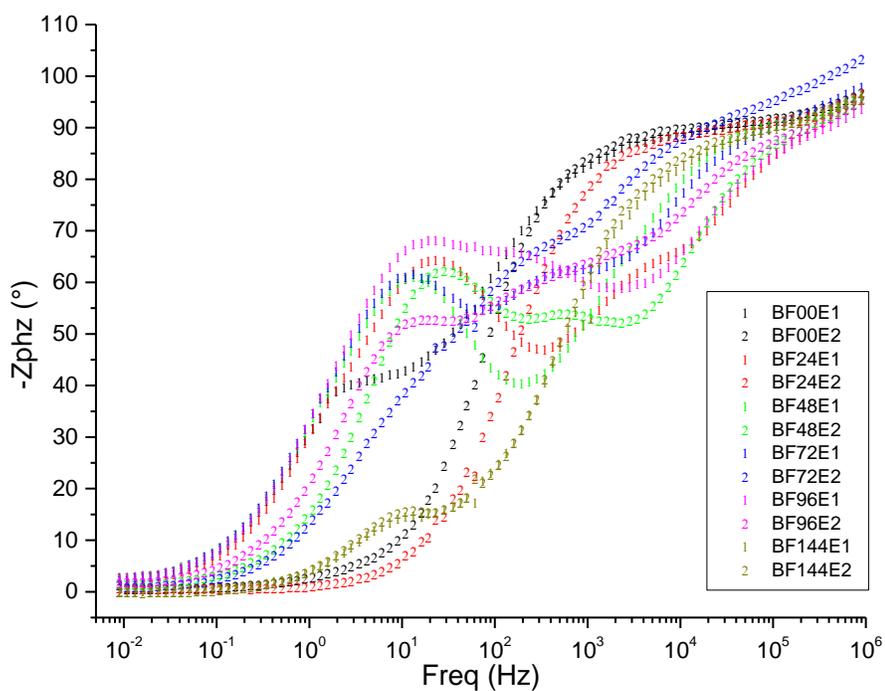
En este caso, se presenta un comportamiento cíclico de disminución y aumento en el módulo de impedancia en las primeras hasta las 144 horas de exposición. Este ciclo en

las primeras 48 horas son de un día (24 horas – Aumenta modulo y 48 horas – Disminuye modulo) pero después los ciclos aumentan a dos días. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, se alcanza a ver el comportamiento cíclico anteriormente mencionado. A las 24 horas, se presenta un comportamiento de estabilización pero a las 48 horas esto se rompe debido a la corrosión en el material.

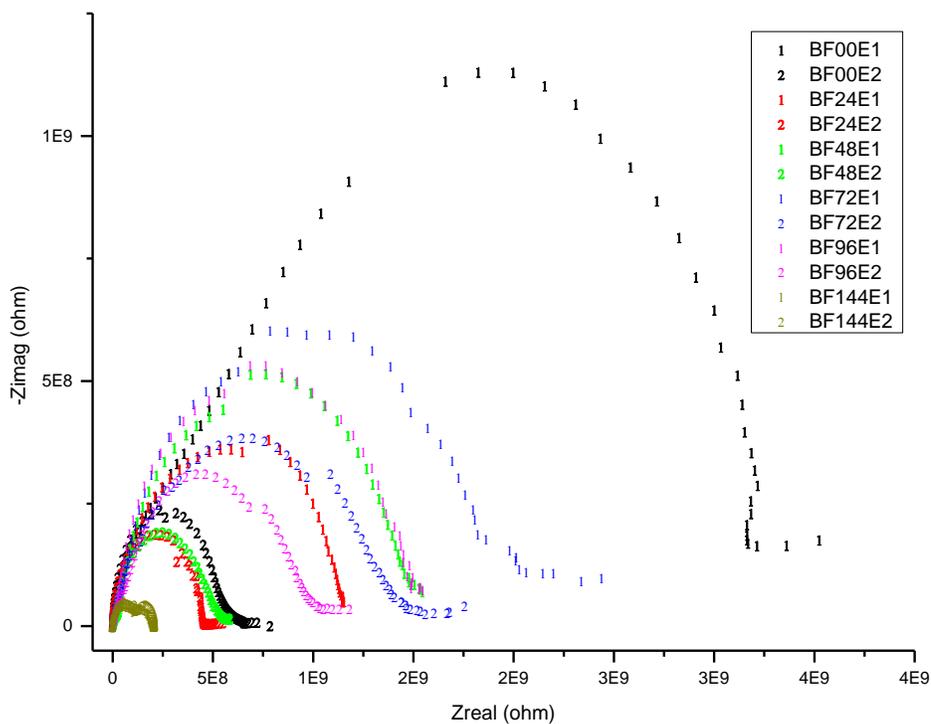
Las mediciones obtenidas del montaje con el Biodiesel de Palma son mostradas en las siguientes gráficas:

Gráfica 3-24: Diagramas de Bode con Biodiesel de Palma y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.





Gráfica 3-25: Diagrama de Nyquist de Biodiesel de Palma y fundición de hierro gris con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



En la gráfica 3-25 obtenida con las mediciones hechas en la fundición expuesta al Biodiesel de palma, hay una afectación en el material en las primeras 24 horas de ensayo afectando la resistencia a la corrosión del material de forma significativa y formando una leve adsorción. A 48 horas del ensayo, el material muestra un aumento en la impedancia lo que sugiere una pasivación y una difusión lenta. Después de 72 horas de ensayo, el material aumenta en pasivación y sigue con un proceso de difusión más leve que a las 48 horas. A 96 horas de ensayo, el material empieza a afectarse y en frecuencias altas se muestra una difusión leve. Por último, a 144 horas de ensayo, el material muestra dos capas claramente definidas como material y óxido formado en la superficie. Además de tomar en cuenta la medición de impedancia a la semana de exposición que se ve claramente la afectación en el material de forma significativa como con los demás Biodiesel de este estudio. Al final de esta medición, se muestra un leve proceso de adsorción que se presenta en la capa de óxido.

En la tabla de módulo de impedancia contra tiempo de exposición, se muestra qué tan grande es el efecto de la pasivación sobre el material. Los datos obtenidos en el módulo de impedancia en relación al tiempo de ensayo en 0,1 Hz y en 0,01 Hz son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3-14: Progresión de módulo de impedancia contra tiempo de exposición del material de trabajo al Biodiesel de Palma.

	 Z [10⁹ Ohm]	
	Palma	
0h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,651	0,786
24h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,467	0,550
48h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,526	0,585
72h	0,1 Hz	0,01 Hz
	1,392	1,755
96h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,948	1,182
144h	0,1 Hz	0,01 Hz
	0,211	0,204

Se puede observar que hay un comportamiento de pasivación – activación cíclica como en los casos anteriores. La mayor afectación al material ocurre a las 144 horas. Las mediciones a 840 horas fueron descartadas para este Biodiesel. Su motivo será explicado a continuación.

3.5.7 Análisis de EIS con diferentes Biodiesel

Según los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos en todos los ensayos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, el material pasa por varios procesos en la afectación por el medio de estudio. En la tabla 3-15, se muestra un resumen de los comportamientos de los diferentes Biodiesel a las horas de exposición del ensayo:

Tabla 3-15: Comportamiento del material con los diferentes Biodiesel.

RESUMEN EIS BIODIESEL						
	24h	48h	72h	96h	144h	840h
Girasol	Disminuye - Adsorción	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Adsorción	Disminuye - Capa oxido	Aumenta - Difusión
Soya	Disminuye - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Disminuye - Difusión	Disminuye - Activación	Aumenta - Difusión
Coco	Disminuye - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Disminuye - Activación	Aumenta - Difusión
Manteca	Disminuye - Adsorción	Aumenta - Adsorción	Aumenta - Difusión	Disminuye - Difusión	Disminuye - Activación	Aumenta - Sin proceso
Sebo	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Disminuye - Difusión	Disminuye - Activación	Aumenta - Adsorción
Palma	Disminuye - Difusión	Aumenta - Difusión	Aumenta - Difusión	Disminuye - Difusión	Disminuye - Activación	-

Se puede concluir que la interfaz de Biodiesel-Fundición de hierro es bastante activa porque se ven varios procesos diferentes a lo largo del ensayo. La afectación del material siempre ocurre a las 144 horas y que a 840 horas de exposición se presenta una fuerte pasivación en el material. La medición de impedancia a 840 horas de exposición con Biodiesel de Palma no se pudo realizar porque éste se solidificó y no se sabe desde que tiempo conservó este estado. Por este motivo, se descartó esta medición. En la siguiente tabla, se muestra un resumen de módulos de impedancia y puede denotar lo descrito anteriormente:

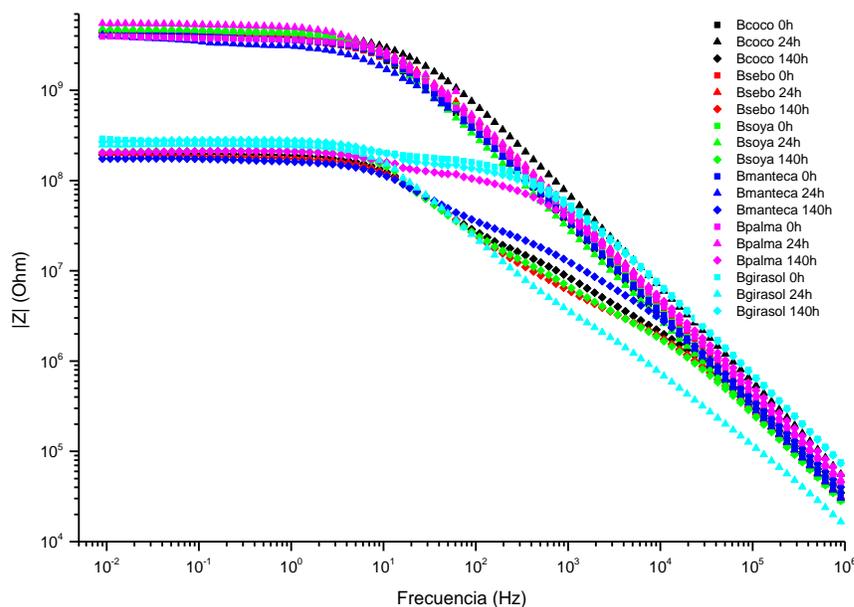
Tabla 3-16: Comparativo del módulo de impedancia del material con los diferentes Biodiesel.

	Z [10 ⁹ Ohm]		Z [10 ⁹ Ohm]		Z [10 ⁹ Ohm]	
	Manteca		Sebo		Coco	
	0.1 Hz	0.01 Hz	0.1 Hz	0.01 Hz	0.1 Hz	0.01 Hz
0h	0.309	0.355	0.399	0.390	0.886	0.615
24h	0.930	0.799	0.799	0.793	0.639	0.886
48h	3.542	3.521	2.592	3.899	1.287	1.817
72h	4.556	5.254	5.013	5.190	2.993	3.199
96h	4.059	4.261	3.831	4.180	2.607	3.080
144h	0.173	0.175	0.186	0.196	0.198	0.193
840h	2.699	2.739	4.490	4.458	5.366	5.484

	Z [10 ⁹ Ohm]		Z [10 ⁹ Ohm]		Z [10 ⁹ Ohm]	
	Palma		Soya		Girasol	
	0.1 Hz	0,01 Hz	0.1 Hz	0,01 Hz	0.1 Hz	0,01 Hz
0h	0.651	0.786	1.134	1.834	0.258	0.291
24h	0.467	0.550	0.561	0.645	0.254	0.248
48h	0.526	0.585	0.562	0.900	0.467	0.501
72h	1.392	1.755	3.138	3.559	0.638	0.670
96h	0.948	1.182	1.263	1.560	0.707	0.802
144h	0.211	0.204	0.212	0.205	0.281	0.268
840h	-	-	4.931	5.258	6.454	6.750

Se puede indicar aumentos en el valor del módulo de impedancia desde las 0 horas hasta las 72 horas en los Biodiesel que contienen un número de yodo más bajo. En el caso de los Biodiesel que contienen mayor insaturación, se presenta una disminución de impedancia en las primeras 24 horas y luego un aumento sostenido de impedancia hasta las 72 horas. Luego, en todas las probetas, se presenta una disminución significativa en las magnitudes registradas hasta las 144 horas de ensayo, por lo que a ese tiempo se presenta la mayor afectación sobre el material. Esto puede ser que en este tiempo se activa el proceso de difusión de masa a una velocidad alta y crea una pérdida de masa en el material (muy baja impedancia en relación a las primeras horas del ensayo). En la siguiente gráfica, se muestra el comportamiento del módulo de impedancia a 0, 24 y 144 horas del ensayo.

Gráfica 3-26: Diagrama de Bode de fundición de hierro gris expuesto a los Biodiesel de estudio con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz. Tiempos de exposición de 0, 24 y 140 horas.



En la gráfica 3-26, se puede apreciar que las impedancias de todos los Biodiesel están en el mismo orden de magnitud y según Guzmán [55], la resistencia a la corrosión de esta interfaz es intermedia.

Según Flores [40], las resistencias de polarización (R_p) puede ser obtenidas a partir de los diagramas de Nyquist, siendo este el valor obtenido a la más baja frecuencia. En la siguiente tabla, son mostrados los diferentes R_p a las 144 horas de ensayo, que es donde se aprecia la disminución de impedancia más significativa.

Tabla 3-17: Comparativo de la resistencia a la polarización del material con los diferentes Biodiesel después de 144 horas de ensayo de impedancia electroquímica.

	R_p [ohm]
Sebo	1.958E+08
Manteca	1.748E+08
Soya	2.047E+08
Coco	1.933E+08
Girasol	2.683E+08
Palma	2.037E+08

Según la tabla anterior, se puede decir que el Biodiesel de Girasol es el que mantiene una capa de pasivación más grande sobre el material a las 144 horas de exposición. Sin embargo, si se comparan las magnitudes del módulo de impedancia a los diferentes intervalos de tiempo establecidos en la tabla 3-16, podemos establecer que el material expuesto al Biodiesel de Girasol es el que mantiene una impedancia más baja en el material. Esto significa que este Biodiesel, al tener mayores insaturaciones, produce una corrosión más pronunciada en el material desde el principio del experimento y a medida que aumenta el tiempo de exposición de la fundición, este Biodiesel sufre una estabilización en sus ácidos implicando que se forme una capa pasiva [56]. Un ciclo contrario, ocurre con el Biodiesel de Manteca que se encuentra en una fase de activa a 144 horas después de haber pasado por un periodo de pasivación en las primeras 72 horas y por eso se muestra un valor de Resistencia a la polarización más bajo.

Hasta este punto, no se sabe que propiedad del Biodiesel produce los procesos de corrosión y las fases que son presentadas en este ensayo sobre la fundición de hierro gris. Para hallar cual es la propiedad más influyente en el proceso corrosivo del material expuesta a los diferentes medios de estudio, se realizó un tratamiento estadístico de los datos obtenidos a partir de las mediciones obtenidas y que serán explicadas a continuación.

3.5.8 Análisis de resultados de módulo de impedancia.

Para hallar la relación entre los componentes del Biodiesel con las mediciones realizadas del módulo de impedancia del material, que muestra el comportamiento corrosivo del medio sobre el material de estudio en función del tiempo de exposición, se opta por usar el método de regresión lineal múltiple [54].

Para hacer una relación lo más directa posible, se usaron la suma de los ácidos según su concentración de la siguiente manera: Saturados, Mono-insaturados, Bi-insaturados y Tri-insaturados. Estos datos de composición por grupos fue la variable de entrada de este tratamiento estadístico. El tiempo se hizo contante porque se procesaron los datos de las probetas expuestas a diferentes Biodiesel con el mismo tiempo. El software utilizado para realizar este análisis fue Microsoft EXCEL.

3.5.8.1 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 0 horas.

Se toman los ácidos que contienen cada uno de los Biodiesel evaluados como variables de entrada y la impedancia obtenida en el experimento como variable de salida. Los datos obtenidos luego de realizar la regresión son mostrados en la tabla 3-18.

Tabla 3-18: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 0h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	4.60E+08	1.52E+10	3.03E-02
Saturado	2.32E+08	1.51E+10	1.53E-02
Mono-insaturado	-8.29E+08	1.61E+10	-5.16E-02
Bi-insaturado	7.26E+08	1.48E+10	4.92E-02
Tri-insaturado	1.88E+10	2.34E+10	8.06E-01

Suma de cuadrados Total	1.68E+18
Coefficiente de determinación R ²	0.772
Coefficiente de correlación	0.879
F	0.846
Valor crítico de F	6.62E-01

Se puede observar una relación fuerte de la impedancia con los ácidos mono-insaturados y tri-insaturados, siendo este último el más importante en influencia a la variable de salida.

Se puede observar que los ácidos tri-insaturados en las primeras horas de ensayo, son las especies de ácidos más activas por su inestabilidad química.

Se obtiene un factor de R^2 cercano a 1, lo que significa que hay una relación fuerte entre las variables evaluadas. La regresión que demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 0 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = 4,60 \times 10^8 + 2,32 \times 10^8 \cdot \text{Saturado} - 8,29 \times 10^8 \cdot \text{Monoinsaturado} + 7,26 \times 10^8 \cdot \text{Bi-insaturado} + 1,88 \times 10^{10} \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.8]$$

3.5.8.2 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 24 horas.

La regresión hecha con los datos obtenidos a 24 horas de ensayo son enunciados en la tabla 3-19.

Tabla 3-19: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 24h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	Betas	Err. Est. Coef.	Estadístico t
Intercepto	4.84E+09	5.57E+08	8.70E+00
Saturado	-3.89E+09	5.54E+08	-7.03E+00
Monoinsaturado	-4.66E+09	5.88E+08	-7.93E+00
Bi-insaturado	-4.68E+09	5.41E+08	-8.65E+00
Tri-insaturado	2.58E+09	8.55E+08	3.01E+00

Suma de cuadrados Total	2.70E+17
Coefficiente de determinación R^2	0.998
Coefficiente de correlación	0.999
F	130.852
Valor crítico de F	6.55E-02

Se puede observar una relación fuerte de la impedancia con los ácidos mono-insaturados y Bi-insaturados, siendo este último el más importante en influencia a la variable de salida. Se puede observar que los ácidos tri-insaturados se han degradado y han perdido influencia sobre el módulo de impedancia del material.

Se obtiene un factor de R^2 más cercano a 1 comparando con la regresión anterior, lo que significa que hay una relación muy fuerte entre las variables evaluadas. La regresión que

demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 24 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = 4,84 \times 10^9 - 3,89 \times 10^9 \cdot \text{Saturado} - 4,66 \times 10^9 \cdot \text{Monoinsaturado} - 4,67 \times 10^9 \cdot \text{Bi-insaturado} + 2,58 \times 10^9 \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.9]$$

3.5.8.3 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 48 horas.

En la tabla 3-20, se muestran los resultados de la regresión lineal múltiple realizada a las mediciones del módulo de impedancia del material de estudio en los seis medios corrosivos. Se observa una relación fuerte de la impedancia con los ácidos saturados y Bi-insaturados. La mayor influencia sobre la variable dependiente sigue siendo de los ácidos bi-insaturados. También, hay una fuerte influencia de ácidos saturados a esta hora del ensayo. Esto puede denotar un comportamiento de pasivación en la superficie del material.

Tabla 3-20: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 48h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	2.42E+10	4.04E+10	5.98E-01
Saturado	-2.23E+10	4.02E+10	-5.55E-01
Monoinsaturado	-2.12E+10	4.28E+10	-4.96E-01
Bi-insaturado	-2.70E+10	3.93E+10	-6.87E-01
Tri-insaturado	1.70E+10	6.22E+10	2.73E-01

Suma de cuadrados Total	1.13E+19
Coefficiente de determinación R ²	0.760
Coefficiente de correlación	0.872
F	0.791
Valor crítico de F	6.76E-01

Se obtiene un factor de R² es cercano a 1, lo que significa que la regresión muestra de buena manera el comportamiento entre variables. También, se demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. El coeficiente de correlación denota una relación muy fuerte entre las variables evaluadas. La ecuación de comportamiento del

módulo de impedancia expuesto a 48 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = 2,42 \times 10^{10} - 2,23 \times 10^{10} \cdot \text{Saturado} - 2,12 \times 10^{10} \cdot \text{Monoinsaturado} - 2,70 \times 10^{10} \cdot \text{Bi-insaturado} + 1,70 \times 10^{10} \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.10]$$

3.5.8.4 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 72 horas.

La tabla 3-21 enuncia los resultados obtenidos en la regresión lineal múltiple realizada a los datos obtenidos de módulo de impedancia a las 72 horas de exposición de la fundición de hierro gris a los Biodiesel de estudio. Los resultados obtenidos muestran una relación fuerte de la impedancia con los ácidos saturados y Bi-insaturados nuevamente, siendo este último el más importante en influencia a la variable de salida. También, sigue la fuerte influencia de ácidos saturados a esta hora del ensayo y refuerza el comportamiento de pasivación en la superficie del material mostrado a las 48 horas.

Tabla 3-21: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 72h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	Betas	Err. Est. Coef.	Estadístico t
Intercepto	4.20E+10	2.54E+10	1.65E+00
Saturado	-3.86E+10	2.53E+10	-1.52E+00
Monoinsaturado	-3.94E+10	2.69E+10	-1.47E+00
Bi-insaturado	-4.40E+10	2.47E+10	-1.78E+00
Tri-insaturado	3.67E+10	3.91E+10	9.40E-01

Suma de cuadrados Total	1.68E+19
Coefficiente de determinación R²	0.936
Coefficiente de correlación	0.967
F	3.645
Valor crítico de F	3.72E-01

Se obtiene un factor de R² es cercano a 1 y la regresión muestra que este comportamiento es estadísticamente significativo. La correlación entre variables es muy fuerte. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 72 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = 4,20 \times 10^{10} - 3,85 \times 10^{10} \cdot \text{Saturado} - 3,94 \times 10^{10} \cdot \text{Monoinsaturado} - 4,40 \times 10^{10} \cdot \text{Bi-insaturado} + 3,67 \times 10^{10} \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.11]$$

3.5.8.5 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 96 horas.

La regresión hecha con los datos obtenidos a 96 horas de ensayo son enunciados en la tabla 3-22.

Tabla 3-22: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 96h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	3.44E+10	3.54E+10	9.71E-01
Saturado	-3.12E+10	3.52E+10	-8.84E-01
Monoinsaturado	-3.24E+10	3.74E+10	-8.64E-01
Bi-insaturado	-3.60E+10	3.44E+10	-1.05E+00
Tri-insaturado	3.97E+09	5.44E+10	7.29E-02

Suma de cuadrados Total	1.18E+19
Coefficiente de determinación R ²	0.823
Coefficiente de correlación	0.907
F	1.162
Valor crítico de F	5.94E-01

Se puede observar una relación fuerte de la impedancia con los ácidos saturados y Bi-insaturados nuevamente. La influencia más fuerte en este tiempo los ácidos bi-insaturados. La diferencia en la influencia entre estos ácidos se amplía lo que puede ser interpretado por la activación de un proceso corrosivo en el material a causa de estos ácidos. Esto será aclarado más adelante. También, se puede ver una pérdida de importancia de los ácidos tri-insaturados producto del estado de degradación que tienen a este tiempo.

Se obtiene un factor de R² es cercano a 1 y la regresión que demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 96 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = 3,44 \times 10^{10} - 3,11 \times 10^{10} \cdot \text{Saturado} - 3,24 \times 10^{10} \cdot \text{Monoinsaturado} - 3,60 \times 10^{10} \cdot \text{Bi-insaturado} + 3,96 \times 10^9 \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.12]$$

3.5.8.6 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 144 horas.

La regresión hecha con los datos obtenidos en este tiempo de ensayo son enunciados en la tabla 3-23.

Tabla 3-23: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 144h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	Betas	Err. Est. Coef.	Estadístico t
Intercepto	-4.92E+08	4.58E+08	-1.07E+00
Saturado	6.75E+08	4.55E+08	1.48E+00
Monoinsaturado	7.36E+08	4.84E+08	1.52E+00
Bi-insaturado	7.80E+08	4.45E+08	1.75E+00
Tri-insaturado	-2.96E+08	7.04E+08	-4.21E-01

Suma de cuadrados Total	5.08E+15
Coefficiente de determinación R²	0.931
Coefficiente de correlación	0.965
F	3.394
Valor crítico de F	3.84E-01

Se puede observar una relación fuerte de la impedancia con los ácidos mono-insaturados y bi-insaturados. Sin embargo, la influencia más fuerte en este tiempo sigue siendo de los ácidos bi-insaturados. El cambio de influencia del ácido mono-insaturado puede deberse a la continuación del proceso corrosivo que sufre el material a causa de estos ácidos. También, se puede notar que los ácidos saturados disminuyen su influencia.

Se obtiene un factor de R² es cercano a 1 y la regresión que demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. La correlación de variables es fuerte. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 144 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = -4,92 \times 10^8 + 6,75 \times 10^8 \cdot \text{Saturado} + 7,36 \times 10^8 \cdot \text{Monoinsaturado} + 7,80 \times 10^8 \cdot \text{Bi-insaturado} - 2,96 \times 10^8 \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.13]$$

3.5.8.7 Regresión lineal múltiple en los datos de EIS a 840 horas.

La regresión hecha con los datos obtenidos en este tiempo de ensayo son enunciados en la tabla 3-24. Se puede observar una relación fuerte de la impedancia con los ácidos saturados y bi-insaturados. Sin embargo, la influencia más fuerte en este tiempo sigue siendo de los ácidos bi-insaturados aunque los ácidos saturados están muy cercanos en esta influencia. Esto se debe a la pasivación del proceso corrosivo que sufre el material a causa de estos ácidos. También, se puede notar que los ácidos saturados disminuyen su influencia.

Tabla 3-24: Regresión lineal múltiple a los datos de impedancia obtenidos a las 840h en el ensayo de espectroscopia por impedancia electroquímica.

	<i>Betas</i>	<i>Err. Est. Coef.</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepto	-3.39E+10	1.21E+10	-2.79E+00
Saturado	3.92E+10	1.21E+10	3.25E+00
Monoinsaturado	3.83E+10	1.28E+10	2.98E+00
Bi-insaturado	4.25E+10	1.18E+10	3.60E+00
Tri-insaturado	6.63E+09	1.87E+10	3.55E-01

Suma de cuadrados Total	8.75E+18
Coefficiente de determinación R ²	0.972
Coefficiente de correlación	0.986
F	8.676
Valor crítico de F	2.49E-01

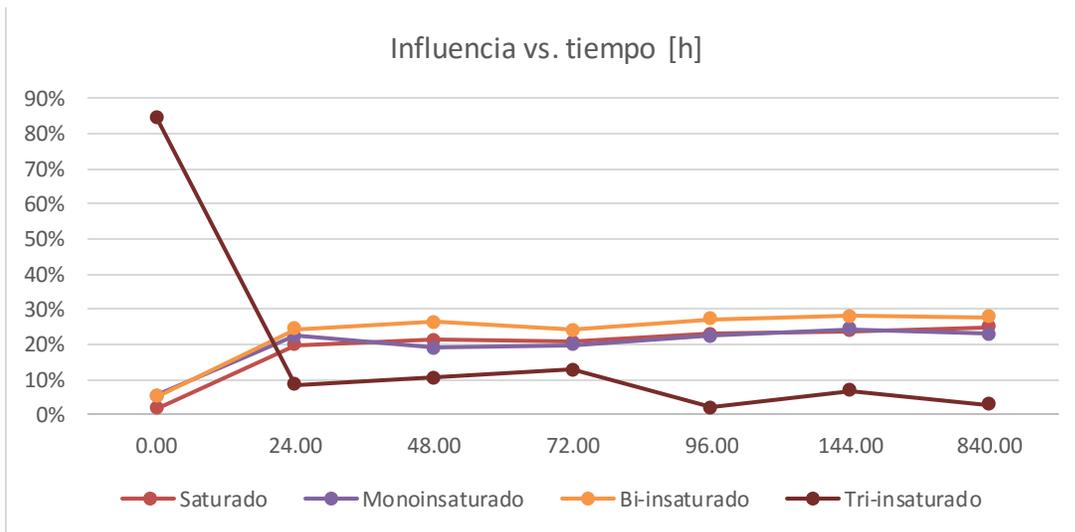
Se obtiene un factor de R² es cercano a 1 y la regresión que demuestra este comportamiento es estadísticamente significativo. La correlación de variables es muy fuerte. La ecuación de comportamiento del módulo de impedancia expuesto a 840 horas con los seis Biodiesel de estudio es mostrado a continuación.

$$Z = -3,39 \times 10^{10} + 3,92 \times 10^{10} \cdot \text{Saturado} + 3,83 \times 10^{10} \cdot \text{Monoinsaturado} + 4,25 \times 10^{10} \cdot \text{Bi-insaturado} + 6,63 \times 10^9 \cdot \text{Tri-insaturado} \quad [3.14]$$

A lo largo de este análisis, se muestra que los Biodiesel con mayores insaturaciones son los que presentan mayores impedancias al principio del ensayo. A medida que el ensayo va avanzando, las insaturaciones se fueron degradándose a ácidos más estables o

saturados. Los Biodiesel con mayores saturaciones empiezan a aumentar impedancias de manera significativa hasta 72 horas y luego empiezan a disminuir. Esto puede ser por procesos de adsorción en la interfaz Biodiesel-Fundición influenciado por ácidos saturados. Luego de las 96 horas, las impedancias en todas las probetas expuestas a los diferentes Biodiesel empiezan a disminuir. Apoyados en las gráficas obtenidas en el Ensayo de Impedancia Electroquímica, se puede asociar que hay una activación en la interfaz de estudio ya que se disminuye la influencia de los ácidos saturados casi al punto de igualarse con la influencia de los ácidos mono-insaturados. A las 144 horas de exposición del material a los Biodiesel, es donde se registran las impedancias más bajas y claramente se ve que los ácidos mono y bi-insaturados son los causantes de esta corrosión activa sobre la fundición de hierro. Por último, en 840 horas de exposición a los Biodiesel, las probetas del material de estudio que mantienen una impedancia más alta son las que al principio del ensayo estaban expuestas a Biodiesel con mayores insaturaciones y esto se debe a la estabilización de estos ácidos (formación de ácidos saturados). En la gráfica 3-27, se muestra la influencia en porcentaje que tienen los ácidos según el tiempo de exposición sobre el módulo de impedancia de la fundición de hierro gris.

Gráfica 3-27: Influencia [%] de cada grupo de ácidos que componen los Biodiesel de estudio en el módulo de impedancia del material de estudio vs. tiempo de exposición.



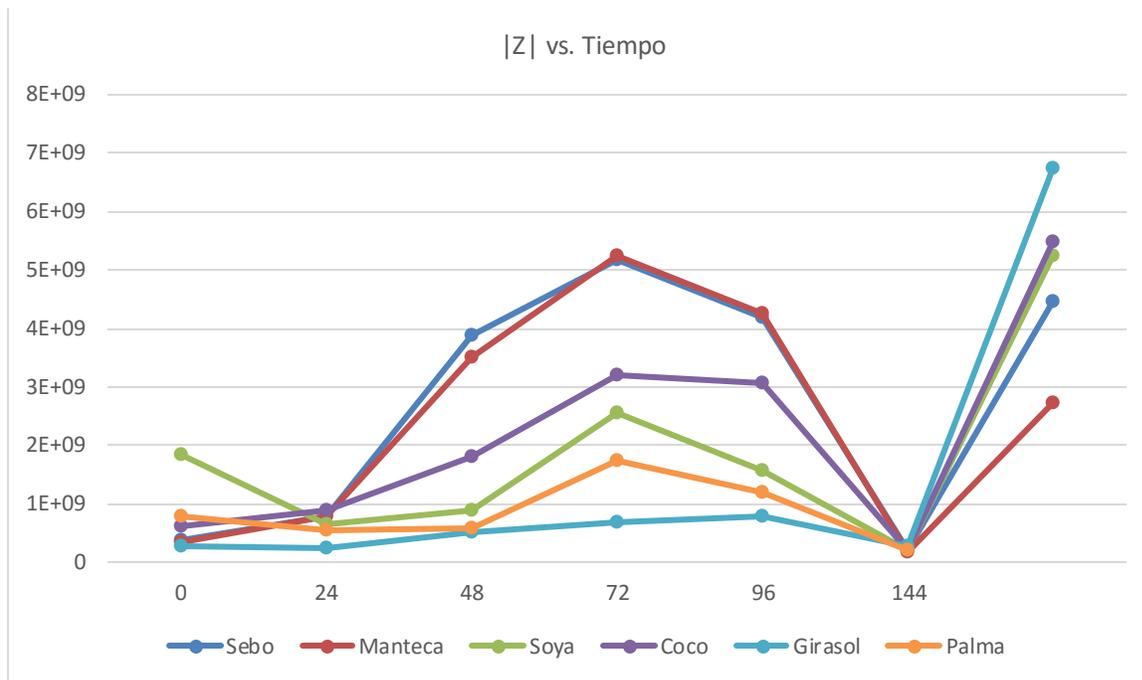
3.6 Comparación de experimentos

En los experimentos realizados en esta tesis, se ha podido encontrar que el Biodiesel de Girasol es el que más afecta la fundición de hierro gris tanto en temperatura ambiente como en procesos de oxidación cíclica. Así mismo, el Biodiesel que menos afectó la fundición de hierro gris con referencia a la corrosión presentada fue el Biodiesel de Coco. En los experimentos gravimétricos, se muestra que la velocidad de corrosión en procesos cíclicos de temperatura es mayor lo que demuestra que la temperatura a la que es sometida la interfaz Biodiesel-Material es crítica y acelera el proceso corrosivo. Haciendo un paralelo con los resultados obtenidos por Amaya et. al [22], se puede observar que el proceso corrosivo descrito por la velocidad de corrosión en la fundición de hierro gris expuesta al Diésel convencional se estabiliza de una manera más rápida. Si se observan los datos de velocidad de corrosión a las 450 horas de exposición del material al Diésel convencional de Amaya et. al [22], puede denotar velocidades muy pequeñas del orden de 0,01 mpy tanto en los ensayos corrosivos efectuados a temperatura ambiente como a temperatura cíclica. Mientras tanto, el material que es expuesto a los diferentes Biodiesel muestra velocidades de corrosión más elevadas del orden de 0,1 mpy para ambos casos de temperatura. Se puede inferir que el Biodiesel es un medio más corrosivo que el Diésel convencional para la fundición de hierro gris.

En estos dos experimentos, se trataron los datos con el método de regresión lineal con dos variables de entrada. Estos fueron el índice de yodo, que denota la saturación de la materia prima del Biodiesel y la masa molecular, que indica el tamaño de las moléculas de los diferentes ácidos que componen de cada Biodiesel. Se obtuvo para ambos experimentos, que la masa molecular no estaba correlacionada con la velocidad de corrosión presentada en el material. Caso contrario fue con el índice de yodo. Si se observan las gráficas 3-5 y 3-9, se ve claramente la relación de tipo lineal que existe entre la saturación del Biodiesel en relación a la velocidad en que se presenta la corrosión en la fundición de hierro gris. Esto quiere decir que a mayores insaturaciones presentadas en el Biodiesel, la velocidad de corrosión presentada en la fundición de hierro gris es mayor.

En los ensayos de espectroscopia por impedancia electroquímica, se puede mostrar una progresión en el proceso de corrosión desde 0 horas hasta 840 horas de manera muy clara. En la siguiente gráfica, se indica cómo fueron los módulos de impedancia de la fundición de hierro gris expuesta a los diferentes Biodiesel a lo largo del experimento de impedancia electroquímica.

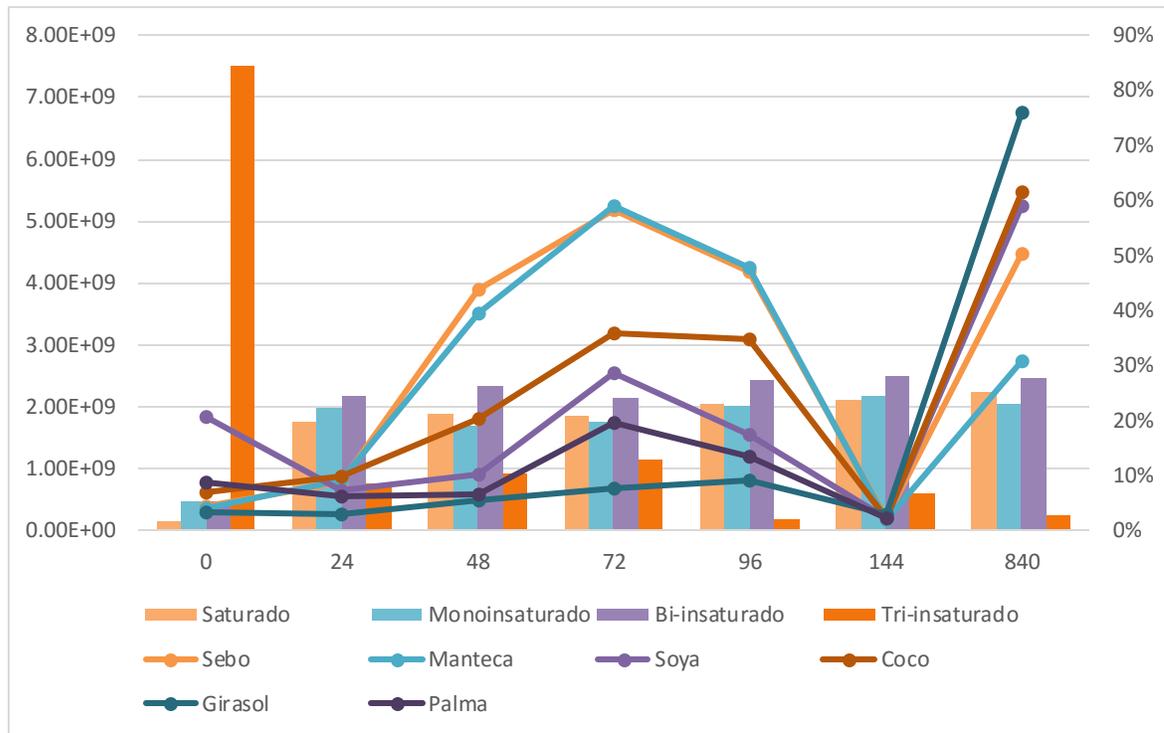
Gráfica 3-28: Comparativo de módulos de impedancia entre todos los Biodiesel con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz.



Según la gráfica 3-28, se puede determinar que los Biodiesel de Girasol, Palma y Soya son los que afectan el proceso de corrosión en el material según la magnitud del módulo de impedancia en el ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Las interfaces de estos Biodiesel con el material muestran el comportamiento de las menores impedancias a lo largo del ensayo lo que denota una protección menor en el material y con eso un proceso de corrosión más constante en cuanto tiene que ver con el valor en magnitud. Asimismo, estos medios son los que muestran un proceso difusivo del material más constante. Sin embargo, cuando se realizó las mediciones en el ensayo de EIS a 840 horas, estos Biodiesel muestran un valor mayor del módulo de impedancia. Los Biodiesel con menores instauraciones (Coco, Manteca y Sebo), denotan un comportamiento con pasivaciones fuertes y rompimientos súbitos de la capa pasiva, activando así los procesos difusivos. Por este proceso, se pueden explicar las menores velocidades de corrosión en todos los ensayos. En el tratamiento de los datos del EIS, se infiere que los procesos corrosivos en el material de estudio expuesto al Biodiesel en las primeras horas están fuertemente influenciado por los ácidos insaturados que contienen los medios. Después de un tiempo, estos sufren una degradación que forman enlaces más estables y asimismo

forman una protección más fuerte en el material (ácidos saturados). Esta afirmación es corroborada en la gráfica 3-29.

Gráfica 3-29: Comparativo de módulos de impedancia entre todos los Biodiesel con potencial de 200 mv e intervalo de medición de 0,9 MHz a 0,01 Hz y la influencia de los tipos de ácidos grasos contenidos en los Biodiesel.



En la anterior gráfica, se muestra claramente que los ácidos con mayor inestabilidad (ácidos tri-insaturados) son los que se degradan de una manera muy rápida. En el caso de los ácidos saturados, su influencia permanece alta a medida que el material presenta pasivación y luego en los procesos difusivos, los ácidos mono y bi-insaturados son los que afectan a la fundición de hierro gris.

Basándose en toda la información obtenida, se puede decir que el mecanismo de corrosión del Biodiesel en la fundición de hierro gris es de naturaleza cíclica ocurriendo fases de difusión – pasivación por periodos cortos de tiempo con capas de adsorción en la mayoría de los casos. La temperatura de la interfaz medio-material acelera la afectación en el material ocasionando poros por el desprendimiento de carbono en la microestructura del material. Se puede decir que el tipo de corrosión que presenta la fundición de hierro gris expuesta al Biodiesel es la desaleación de carbono. También se alcanza a apreciar una

pasivación en la matriz ferrítica según las mediciones tomadas con el perfilómetro y las micrografías. Según los tres experimentos realizados en esta tesis, se puede concluir que la corrosión presentada en el material es influenciada directamente por los contenidos de ácidos insaturados del Biodiesel sin importar el tamaño de la molécula.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En esta experimentación se obtuvo una relación significativa entre la composición de las materias primas de los diferentes Biodiesel de estudio y el proceso de corrosión que se presenta en la fundición de hierro gris. Se puede concluir que el Biodiesel proveniente de materias primas que contienen mayor presencia de triglicéridos de ácidos insaturados son los que afectan la corrosión en el material de estudio. De estos ácidos, quien posee un grado mayor de influencia son los ácidos bi-insaturados. En las tres experimentaciones realizadas, el Biodiesel de Girasol fue quien tuvo un comportamiento más significativo y constante en los procesos corrosivos presentados en el material.

También, se puede inferir que la corrosión presentada en la fundición de hierro gris expuesta a los diferentes Biodiesel no es influenciada por el tamaño de moléculas de los triglicéridos de ácidos que contienen las materias primas.

En relación a la velocidad de corrosión, se puede deducir que los Biodiesel con mayor número de yodo son los que tienen magnitudes más altas en este valor. Esto quiere decir que estas dos variables están linealmente relacionadas. Caso contrario ocurre con la masa molecular de los ácidos grasos ya que no se encuentra una correlación con la velocidad de corrosión.

Con ayuda de la microscopía óptica y la microperfilometría, se puede concluir que la fundición de hierro gris sometida a procesos corrosivos con Biodiesel sufre una desalación de carbono, siendo este el elemento que reacciona con el medio y dejando espacios dentro de la estructura del material. También, los Biodiesel estudiados producen corrosión en forma de picadura bastantes significativas en la superficie de hasta 15 μm .

En base a la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica usada en la experimentación de esta tesis, se puede concluir que el proceso corrosivo en la fundición de hierro gris sometida a exposición con Biodiesel, ocurre de forma cíclica (pasivación – activación). Las resistencias a la polarización encontradas a 144 horas de exposición muestran que los Biodiesel tienen velocidades de corrosión muy parecidas en el material de estudio.

En el tratamiento estadístico de los datos de módulo de impedancia del material contra composición de ácidos grasos de los Biodiesel mediante el método de regresión lineal múltiple, se muestra que los Biodiesel fueron degradándose a ácidos más estables o saturados. Se puede exponer que los Biodiesel con mayores saturaciones provocan fuertes pasivaciones en el material de manera significativa hasta 72 horas y que este proceso está asociado a los ácidos saturados. Apoyados en las gráficas obtenidas en el Ensayo de Impedancia Electroquímica y la progresión de la influencia de los tipos de ácidos de los Biodiesel del estudio, se muestra que después de las 96 horas de ensayo, las disminuciones en los valores de impedancia del material son ocasionadas por una activación en la interfaz de estudio fuertemente influenciada por los ácidos mono y bi-insaturados. Por último, en 840 horas de exposición a los Biodiesel, el material vuelve a pasivarse pero los Biodiesel que presentaban mayores insaturaciones al principio del ensayo son los que muestran valores de impedancia más altos y esto se debe a la estabilización de estos ácidos (formación de ácidos saturados).

4.2 Recomendaciones

- Realizar un estudio de corrosión de la fundición del hierro gris con exposición a mezclas de Diésel convencional con Biodiesel y otros tipos de Biodiesel.
- Profundizar en estudios de corrosión con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica con Biodiesel degradado con humedad o temperatura, Diésel mezclado con Biodiesel y otros tipos de Biodiesel.
- Hacer estudios complementarios de la composición del Biodiesel después del proceso de corrosión para verificar su composición en ese punto.
- Utilizar circuitos equivalentes para ayudar al entendimiento e interpretación de los resultados obtenidos mediante EIS.
- Implementar pruebas in situ, verificando el estado superficial de la fundición de hierro gris y la degradación del Biodiesel.
- Ejecutar experimentos de EIS e inmersión con más materiales que estén expuestos al Biodiesel dentro de la industria y demás aplicaciones.

Bibliografía

- [1] Biodisol, "Energías alternativas, renovables, bioenergías.," 2014. [Online]. Available: <http://www.biodisol.com/temas/biocombustibles/biodiesel/>. [Accessed: 06-Jan-2015].
- [2] S. Kaul, R. C. Saxena, A. Kumar, M. S. Negi, a. K. Bhatnagar, H. B. Goyal, and a. K. Gupta, "Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 3, pp. 303–307, Mar. 2007.
- [3] M. a. Fazal, a. S. M. a. Haseeb, and H. H. Masjuki, "Investigation of friction and wear characteristics of palm biodiesel," *Energy Convers. Manag.*, vol. 67, pp. 251–256, Mar. 2013.
- [4] M. a. Fazal, a. S. M. a. Haseeb, and H. H. Masjuki, "Degradation of automotive materials in palm biodiesel," *Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 76–83, Apr. 2012.
- [5] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, and H. H. Masjuki, "Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 11, pp. 2154–2159, Nov. 2011.
- [6] B. Singh, J. Korstad, and Y. C. Sharma, "A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3401–3408, Jun. 2012.
- [7] A. Baig and F. T. T. Ng, "Determination of Acid Number of Biodiesel and Biodiesel Blends," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 2, pp. 243–253, Sep. 2010.
- [8] J. W. Giachino and W. Weeks, *Técnica y práctica de la soldadura*. Reverte, 1996.

- [9] W. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering*. 2001.
- [10] F. William, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 1998.
- [11] F. S. James, *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros*. 2005.
- [12] "Informe de Biocombustibles 2010." [Online]. Available: <http://torresycarrera.com/files/Informes/Informe-Biocombustibles-2010.pdf>. [Accessed: 23-Oct-2015].
- [13] "International Energy Statistics - EIA." [Online]. Available: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=regions&syid=2008&eyid=2012&unit=TBPD>. [Accessed: 23-Oct-2015].
- [14] "Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia." [Online]. Available: <http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-produccion-titulo-Biodiesel.htm>. [Accessed: 23-Oct-2015].
- [15] "OEM Information - Biodiesel.org." [Online]. Available: <http://biodiesel.org/using-biodiesel/oem-information>. [Accessed: 23-Oct-2015].
- [16] G. Knothe, J. Van Gerpen, and J. Krahl, *The Biodiesel Handbook Editors*. 2005.
- [17] D. F. Report, "Biodiesel Fleet Durability Study Acknowledgments," vol. 5790, 2010.
- [18] a. S. M. a. Haseeb, M. a. Fazal, M. I. Jahirul, and H. H. Masjuki, "Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review," *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 922–931, Mar. 2011.
- [19] T. Tsuchiya, H. Shiotani, S. Goto, G. Sugiyama, and A. Maeda, "Japanese Standards for Diesel Fuel Containing 5% FAME: Investigation of Acid Generation in FAME Blended Diesel Fuels and Its Impact on Corrosion," 2006.

- [20] B. Grambow and R. Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*. 2000.
- [21] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. 2014.
- [22] A. A. Amaya, O. Piamba, and J. Olaya, "ESTUDIO DE LOS EFECTOS CORROSIVOS DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL SOBRE UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS.," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, 2014.
- [23] J. L. Castiglioni, "Metales ferrosos y sus aplicaciones," in *Materiales ferrosos y sus aplicaciones*, Universidad de Buenos Aires, 2008, p. 67.
- [24] W. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S.A., 2002.
- [25] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 2007.
- [26] O. Piamba, "Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões," 2009.
- [27] J. Montoya, "Modelamiento y simulación de la cinética de transesterificación del aceite de ricino con alcohol etílico, catalizada con NaOH," 2009.
- [28] A. M. V. Castaño, "Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino," p. 136, 2010.
- [29] J. C. Autino and D. M. Ruiz, *Introducción a la Química Orgánica*. .
- [30] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
- [31] K. V. Chew, a. S. M. a Haseeb, H. H. Masjuki, M. a. Fazal, and M. Gupta, "Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation," *Energy*, vol. 57, pp. 478–483, 2013.

- [32] J. Gómez-García, "Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopía de impedancia electroquímica," *Boletín Ia ...*, vol. 239, pp. 232–239, 2007.
- [33] K. Cuba and S. Merino, "EVALUACIÓN DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA," *abcm.org.br*, pp. 448–451, 2003.
- [34] A. Akita, C. Fugivara, I. Aoki, and A. Benedetti, "Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium," *ECS Trans.*, vol. 43, no. 1, pp. 71–77, 2012.
- [35] A. Akita, L. Paussa, and F. Andreatta, "Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Different Metallic Materials in Biodiesel B100," *sites.poli.usp.br*, pp. 5–7.
- [36] J. R. Macdonald and a J. Wiley, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applicatios.* .
- [37] M. Carboneras, "Evaluación de la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos," 2004.
- [38] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 5. 2010.
- [39] K.-H. Grote and E. K. Antonsson, Eds., *Springer Handbook of Mechanical Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [40] J. M. Flores, R. D. Romero, J. G. Llongueras, and I. Mexicano, *NOTAS.* .
- [41] H. Shih, *Corrosion Resistance*. InTech, 2012.
- [42] Y. Meas, "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión."
- [43] A. International, "ASM Metals Handbook Volume 10 - Materials

characterization.”

- [44] A. International, “ASM Metals Handbook Volume 13 - Corrosion,” .
- [45] A. International, “ASM Metals Handbook Volume 8 - Mechanical testing and evaluation.”
- [46] A. International, “ASM Metals Handbook Volume 15 - Casting.”
- [47] A. Akita, “Estudo eletroquímico da corrosividade de biodiesel para aço carbono e outros materiais metálicos usados em veículos automotores,” 2013.
- [48] F. Cuesta, “Análisis del fenómeno de la corrosión en materiales de uso técnico: Metales. Procedimientos de protección.” p. 94, 2009.
- [49] J. Scully, D. Silverman, M. Kendig, and ASTM, *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*. 1993.
- [50] N. B. Kyriakidis and T. Katsiloulis, “Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: Comparison with the relevant American Oil Chemists Society method,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 77, no. 12, pp. 1235–1238, 2000.
- [51] T. Bex, “Chill testing: the effect of carbon equivalent.,” *Modern Casting*, 1991.
- [52] ASTM international, “ASTM G1 - Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test Specimens,” vol. 03, no. Reapproved 2011, pp. 1–9, 2013.
- [53] ASTM international, *ASTM G31 - Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. 2014.
- [54] D. Cardona M., J. González R., M. Rivera, and E. Cárdenas, “Inferencia estadística Módulo de regresión lineal simple,” no. 147, Universidad del Rosario. Facultad de Administración., 2013, p. 57.

- [55] Andrés Alberto Guzmán Rosas, "Evaluación De La Resistencia a La Corrosión De Sistemas De Recubrimientos Con Altos Sólidos Por Medio De Espectroscopía De Impedancia Electroquímica," pp. 1–50, 2011.
- [56] R. Rashad, A. E. Amer, A. Y. Shash, and H. Shendy, "Mechanical and Materials Engineering of Modern Structure and Component Design," vol. 70, 2015.