



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“COMPORTAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA
CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE METALES
EN BIODIESEL”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y
CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN TERMINAL EN: TECNOLOGÍA
QUÍMICA**

MTRA. CAROLIN IVETTE ROCABRUNO VALDÉS

**DIRECTORES DE TESIS: Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Dr. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ**

**SINODALES: Dr. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS
Dr. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
Dra. SUSANA SILVA MARTÍNEZ
Dr. RICARDO FABRICIO ESCOBAR JIMÉNEZ (CENIDET)
Dr. VÍCTOR SALINAS BRAVO (INEEL)**

CUERNAVACA, MORELOS

ENERO, 2019



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 08 de noviembre de 2018

**CAROLIN IVETTE ROCABRUNO VALDÉS
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada **“COMPORTAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE METALES EN BIODIESEL”**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	
DR. RICARDO FABRICIO ESCOBAR JIMÉNEZ	
DR. VÍCTOR SALINAS BRAVO	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



RJRD*RSU/nmc

Resumen

La corrosión y la auto-oxidación de ésteres insaturados son las principales preocupaciones asociadas a los problemas de compatibilidad del biodiesel. Esta investigación tiene como objetivo evaluar el comportamiento corrosivo del biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20 en contacto con metales como el 304SS, Al, 1018CS y Cu. Las técnicas electroquímicas usadas incluyen el potencial a circuito abierto, ruido electroquímico y espectroscopía de impedancia electroquímica. Además, desarrollar una red neuronal artificial (RNA) capaz de aprender a partir de datos experimentales e información de la literatura científica para predecir la velocidad de corrosión de metales en biodiesel.

Los biodiesel evaluados alcanzaron valores de resistencias en un intervalo de $1E+05 - 1E+11$ Ohm.cm². Los mayores resultados de velocidad de corrosión se obtuvieron para el 1018CS y el Cu en estos biocombustibles, ambos metales demostraron ser susceptibles a la corrosión generalizada o uniforme; mientras que el 304SS y el Al fueron susceptibles a la corrosión mixta. Se apreció una degradación en el biodiesel por cambios en su composición química e incremento de la densidad, viscosidad cinemática, acidez y contenido de agua al final de la prueba. En relación a la RNA desarrollada, los mejores datos de ajuste se adquirieron con una arquitectura 24:4:1, considerando un algoritmo de aprendizaje de Levenberg-Marquardt y una función de transferencia tangencial hiperbólica y lineal para la capa oculta y de salida, respectivamente. El modelo de regresión lineal entre los datos experimentales y simulados alcanzó un coeficiente de correlación de 0.98851 y un error cuadrático medio, de $2.15E-04$ en la etapa de validación. Además, el modelo cumplió con los requisitos de la prueba estadística de pendiente e intercepto con un nivel de confianza del 99%.^o

Abstract

Corrosion and unsaturated esters auto oxidation are the main concerns associated to biodiesel compatibility issues. This research aims to evaluate the corrosive behavior of canola, soybean, chicken, pork and B20 biodiesel in contact with 304SS, Al, 1018CS and Cu. The electrochemical techniques used include the open circuit potential, electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. In addition, we develop an artificial neural network with the ability to learn from experimental values and scientific literature to predict the corrosion rate of metals in different biodiesel.

The evaluated biodiesel reached values of resistances in a range of $1\text{E}+05$ - $1\text{E}+11$ Ohm.cm². The highest corrosion rate results were obtained for the 1018CS and the Cu in these biofuels, both metals proved to be susceptible to generalized or uniform corrosion; while the 304SS and the Al were susceptible to mixed corrosion. A degradation in biodiesel was observed due to changes in its composition and increase in density, kinematic viscosity, acidity and water content at the end of the test. In relation to ANN developed, the best fitting data were acquired with an architecture 24:4:1, considering a Levenberg – Marquardt learning algorithm and a tangent hyperbolic and linear transfer functions in the hidden and output layer respectively. Linear regression model between experimental and simulated data reached a correlation coefficient of 0.98851 and a mean square error, of $2.15\text{E}-04$ in the validation stage. Furthermore, the model met the requirements of the slope and the intercept statistical test with a 99% confidence level.

Agradecimientos

Quisiera agradecerles a todos que directa o indirectamente, me acompañaron en esta etapa de la vida:

Al **Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp**, y a **México** por brindarme la oportunidad de formarme como Maestra y Doctora, de acceder a muy vastos conocimientos, por conocer nuevos amigos, cultura, tradiciones; gracias por la confianza depositada, gracias por el apoyo de la Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos y la Lic. Raquel Sotelo en el transcurso del posgrado. Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por permitirme ser becaria durante el desarrollo de este trabajo.

Mi mayor agradecimiento y reconocimiento a mis directores de tesis, el **Dr. Gonzalo González Rodríguez** y el **Dr. José Alfredo Hernández Pérez**, por los conocimientos transmitidos, por facilitarme las herramientas necesarias, por darme la oportunidad con sus asesorías de enriquecer más mi formación profesional, gracias por todo su apoyo e incentivo.

A los profesores que tuve el placer de conocer y con quienes amplí mis conocimientos en las diferentes áreas o temáticas. A mis sinodales, el **Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos**, el **Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín** y la **Dra. Susana Silva Martínez** y por lograr que cada encuentro, cada tutorial fuera un intercambio de experiencias para ayudar en mi crecimiento. A ellos y los revisores externos, gracias por su tiempo en la revisión de este proyecto de investigación y por sus enseñanzas en la realización del mismo.

A los compañeros y amigos del CIICAp y del Laboratorio de Simulación. A **los amigos cubanos**, estudiantes de la UAEM, gracias por los momentos que hemos compartido juntos, representan un pedacito de mi bella isla; a nuestro protector, el **Dr. Rolando Pérez**, gracias por tantos consejos.

Por último y no menos importante, le agradezco a **mi hijo, mi esposo, mis padres y resto de la familia** por ser mi apoyo incondicional, mi tranquilidad, mi alegría, por su amor, por alentarme en los momentos más difíciles. Gracias por creer en mí.

A **todos** MUCHAS GRACIAS.

Dedicatoria

A mi hijo, **Aaron Daniel Díaz**, por tanta felicidad, amor, paz, por ser la luz que llena mi vida y la razón por la que me esfuerzo cada día.

A mi esposo, **Yohandry**, por ser mi alma gemela, mi complemento y por su confianza en mí como mujer, madre e investigadora.

A mis padres, **Marta y Juan Ubaldo**, por su amor, crianza, apoyo e incondicionalidad.

A mis **tíos paternos y maternos**, por ser cada uno de ellos una muestra de que con empeño y dedicación se pueden alcanzar todas las metas propuestas.

A mis abuelitos, **Cuca, Lola, Oscar y Calixto**, que aunque no estén, siempre serán la luz y los guías de mi vida.

A toda la **familia**, por tanto cariño.

A los **amigos**, en especial **Hayoland y Roberto**, por acompañarme en esta etapa de la vida.

Índice

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA	VI
ÍNDICE	VII
LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XII
NOMENCLATURA	XVI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ESTADO DEL ARTE	1
1.2. JUSTIFICACIÓN	10
1.3. HIPÓTESIS	11
1.4. OBJETIVOS	11
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	13
2.1. CORROSIÓN	13
2.1.1. Concepto	13
2.1.2. Tipos de corrosión	14
2.1.3. Corrosión en biodiesel. Factores de incidencia	14
2.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	20
2.2.1. Potencial a circuito abierto	20
2.2.2. Ruido electroquímico	21
2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	23
2.3. MODELOS DE REDES NEURONALES ARTIFICIALES	25
2.3.1. Introducción	25

2.3.2.	Arquitectura de la RNA -----	27
2.3.3.	Aprendizaje o Entrenamiento de una RNA-----	28
2.3.4.	Análisis Estadístico -----	30
2.3.5.	Análisis de sensibilidad-----	33
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL ----		34
3.1.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL -----	34
3.1.1.	Producción de Biodiesel-----	34
3.1.2.	Caracterización del Biodiesel -----	36
3.1.3.	Material de prueba -----	38
3.1.4.	Técnicas Electroquímicas-----	38
3.1.5.	Caracterización superficial-----	39
3.1.6.	Degradación del biocombustible -----	39
3.2.	METODOLOGÍA COMPUTACIONAL -----	40
3.2.1.	Base de datos -----	40
3.2.2.	Normalización de datos-----	41
3.2.3.	Arquitectura de la RNA -----	41
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----		43
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL BODIESEL -----	43
4.1.1	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier-----	43
4.1.2	Propiedades físico-químicas -----	45
4.1.3	Cromatografía de Gases – Espectroscopía de Masas-----	46
4.2.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS -----	48
4.2.1	Potencial a Circuito Abierto-----	48
4.2.2	Ruido Electroquímico -----	51
4.2.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-----	65
4.3.	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL-----	76
4.3.1.	Caracterización de la morfología del ataque. Microscopía electrónica de barrido (SEM)-----	76

4.3.2. Caracterización de los productos de corrosión. Difracción de Rayos X-----	82
4.4. DEGRADACIÓN DEL BIOCOMBUSTIBLE-----	91
4.5. SIMULACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE METALES EN BODIESEL. REDES NEURONALES ARTIFICIALES-----	98
4.5.1. Modelo RNA de Predicción de Velocidad de Corrosión -----	98
4.5.2. Análisis Estadístico -----	104
4.5.3. Análisis de Sensibilidad -----	105
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES-----	108
CONCLUSIONES -----	108
RECOMENDACIONES-----	110
REFERENCIAS -----	112
APÉNDICES -----	125
APÉNDICE A: BASE DE DATOS: PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	125
APÉNDICE B: DIAGRAMAS DE BODE DE METALES EN BODIESEL -----	139
ANEXOS -----	149

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión [56]. ---	23
Tabla 3.1	Valores límites de las variables de entrada y salida del modelo de predicción de velocidad de corrosión.-----	40
Tabla 4.1	Propiedades físico – químicas de biodiesel. -----	45
Tabla 4.2	Análisis por CG-MS de ésteres metílicos de ácidos grasos de los diferentes biodiesel analizados.-----	47
Tabla 4.3	Resistencia de ruido electroquímico de metales en biodiesel. ----	58
Tabla 4.4	Impedancia total de metales como el 304SS, Al, 1018CS y Cu en los biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20. -----	75
Tabla 4.5	Composición por GC-MS del biodiesel de soya antes y después de su exposición al acero inoxidable 304 y el cobre, a temperatura ambiente durante 180 días. -----	92
Tabla 4.6	Composición por GC-MS del biodiesel de pollo antes y después de su exposición al aluminio y el acero al carbono 1018, a temperatura ambiente durante 180 días. -----	93
Tabla 4.7	Composición por GC-MS del biodiesel de cerdo antes y después de su exposición al acero inoxidable 304 y el cobre, a temperatura ambiente durante 180 días. -----	94
Tabla 4.8	Composición por GC-MS del B20 antes y después de su exposición a los diferentes metales, a temperatura ambiente durante 180 días.-----	95
Tabla 4.9	Diferencias en las propiedades físico – químicas del biodiesel antes y después de su exposición a metales como 304SS, Al, 1018CS y Cu, por un período de 180 días. -----	97

Tabla 4.10 Comparación de diferentes algoritmos de entrenamiento con una neurona en la capa oculta. -----	99
Tabla 4.11 Parámetros involucrados en las neuronas. -----	102
Tabla 4.12 Prueba de linealidad o pendiente e intercepto para el modelo desarrollado de velocidad de corrosión. -----	105
Tabla A.1 Base de datos (Características del medio, temperatura, tiempo de exposición, velocidad de corrosión).-----	125
Tabla A. 2 Base de datos (Composición del metal).-----	137

Lista de Figuras

Figura 1.1 Producción de biodiesel por países en el año 2016 de acuerdo a la UFOP Report on Global Market Supply [3].-----	2
Figura 1.2 Producción de biodiesel en México. Potencial.-----	3
Figura 2.1 Representación Esquemática de una RNA.-----	27
Figura 2.2 Optimización de la RNA para la estimación de las variables respuestas o de salida.-----	29
Figura 3.1 Imágenes de las etapas de producción de biodiesel a escala de laboratorio; a) separación de fases, b) etapas de lavado del biocombustible y c) producto final resultante. -----	35
Figura 3.2 Representación esquemática de la metodología computacional para el desarrollo del modelo de RNA. -----	42
Figura 4.1 Espectros infrarrojos (FTIR) de los biodiesel producidos: (A) Canola, (B) Soya, (C) Diesel. -----	44
Figura 4.2 Comportamiento del potencial de media celda en función del tiempo para metales expuestos en biodiesel: (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20. -----	51
Figura 4.3 Ruido electroquímico en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Canola al inicio y final de prueba. -----	53
Figura 4.4 Ruido electroquímico en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Soya al inicio y final de prueba. -----	54
Figura 4.5 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Pollo al inicio y final de prueba. -----	55

Figura 4.6 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Cerdo al inicio y final de prueba.-----	56
Figura 4.7 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en B20 al inicio y final de prueba -----	57
Figura 4.8 Resistencia de ruido electroquímico de metales en los biodiesel: (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20. -----	60
Figura 4.9 Velocidad de corrosión vs tiempo del 304SS, Al, 1018CS y Cu expuestos a los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20. -----	62
Figura 4.10 Variación de los valores de IL vs tiempo de los metales inmersos en los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.-----	64
Figura 4.11 Comparación de los resultados de IL para todos los metales al finalizar su inmersión en los diferentes medios. -----	65
Figura 4.12 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de canola. -----	67
Figura 4.13 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de soya.-----	68
Figura 4.14 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de pollo.-----	69
Figura 4.15 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de cerdo.-----	70
Figura 4.16 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en B20.-----	71
Figura 4.17 Valores de impedancia total vs tiempo de metales en los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20. -----	74
Figura 4.18 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de canola. --	77
Figura 4.19 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de soya.-----	78

Figura 4.20 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de pollo.-----	79
Figura 4.21 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de cerdo. ---	80
Figura 4.22 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición a la mezcla B20.-----	81
Figura 4.23 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de canola a temperatura ambiente por 22 días. -----	86
Figura 4.24 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de soya a temperatura ambiente por 180 días-----	87
Figura 4.25 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de pollo a temperatura ambiente por 180 días. -----	88
Figura 4.26 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de cerdo a temperatura ambiente por 180 días.-----	89
Figura 4.27 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en B20 a temperatura ambiente por 180 días. -----	90
Figura 4.28 Incidencia del número de neurona de la capa oculta en el coeficiente de correlación, R y el error cuadrático medio, MSE, para el modelo RNA de velocidad de corrosión. -----	100
Figura 4.29 Comparación de resultados experimentales y simulados para el modelo de estimación de velocidad de corrosión. -----	105
Figura 4.30 Incidencia relativa (%) de las variables de entrada a la red neuronal artificial sobre la velocidad de corrosión de metales en biodiesel. -----	107
Figura B.1 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de canola. -----	140
Figura B.2 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de soya.-----	142

Figura B.3 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu inmersos en biodiesel de pollo. -----	144
Figura B.4 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de cerdo.-----	146
Figura B.5 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu inmersos en B20. -----	148

Nomenclatura

304SS	Acero inoxidable 304
Al	Aluminio
1018CS	Acero al Carbono 1018
Cu	Cobre
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas
TAN	Número de ácidos totales
Rn	Resistencia de ruido electroquímico
I_{corr}	Velocidad de corrosión, $\mu A/cm^2$
VC	Velocidad de corrosión, expresada en términos de tasa de penetración, mpy
IL	Índice de Localización
Z_{real}	Impedancia real
Z_{imag}	Impedancia imaginaria
$ Z $	Módulo de la impedancia
ϕ	Ángulo de fase
SEM	Microscopía electrónica de barrido
DRX	Difracción de Rayos X
RNA	Redes Neuronales Artificiales
Ent	Variables de entradas a la RNA
Sal	Variables de salidas de la RNA
IW y LW	Matriz de pesos de las capas de entrada y oculta de la RNA
b1 y b2	Bias
R	Coefficiente de correlación
MSE	Error cuadrático medio
n_s	Argumento de la función de transferencia de la RNA
BD	Relación de mezcla biodiesel / diesel

Sat	Ésteres metílicos de ácidos grasos saturados
Monoinsat	Ésteres metílicos de ácidos grasos mono insaturados
Poliinsat	Ésteres metílicos de ácidos grasos poliinsaturados
T ó Temp.	Temperatura
t	Tiempo de exposición de los metales al medio
a	Pendiente
b	Intercepto

Subíndices

n	Datos normalizados
k	Número de variables de entrada a la RNA
exp	Experimental
sim	Simulado

Capítulo 1. Introducción

1.1. Estado del Arte

La energía es una variable de proceso indispensable en el crecimiento económico y social de la humanidad. A nivel mundial, el sector del transporte es el segundo sector consumidor de energía después del sector industrial y representa el 30% de la energía total entregada en el mundo, de la cual el 80% corresponde al transporte por carretera. Este sector ha experimentado un crecimiento constante en los últimos 30 años; se ha estimado un aumento en promedio de 1.8% por año entre 2005 y 2035 [1]. Actualmente toda la energía consumida en el sector automotriz proviene de los combustibles fósiles (97.6%). Sin embargo, el agotamiento paulatino de las reservas de petróleo, los altos precios por su adquisición y los problemas ambientales asociados con su quema, han alentado a muchos investigadores en la búsqueda de nuevos combustibles alternativos.

El biodiesel se convierte en un recurso muy prometedor por sus disímiles ventajas; es altamente biodegradable, lubricante, no tóxico; con alto punto de inflamación; bajas emisiones de sulfatos, compuestos aromáticos y otras sustancias químicas destructivas del medio ambiente; se considera una contribución neta a la disminución del dióxido de carbono emitido a la atmósfera, de acuerdo al ciclo de vida total; además puede reemplazar parcial o totalmente al combustible fósil en diferentes aplicaciones, como calderas y motores de combustión interna, sin cambios considerables en infraestructura para su implementación [1,2].

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Al término del año 2016, la producción mundial de biodiesel ascendió a poco más de 34 millones de toneladas, la Unión Europea se presenta como el principal productor de biodiesel a partir de aceite de colza (37% de la cifra total), le continúa el continente americano, principalmente, Estados Unidos, Brasil y Argentina, como productores de biodiesel a partir de aceite de soya y por último el sudeste de Asia; Indonesia y Malasia, con biocombustibles provenientes del aceite de palma (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

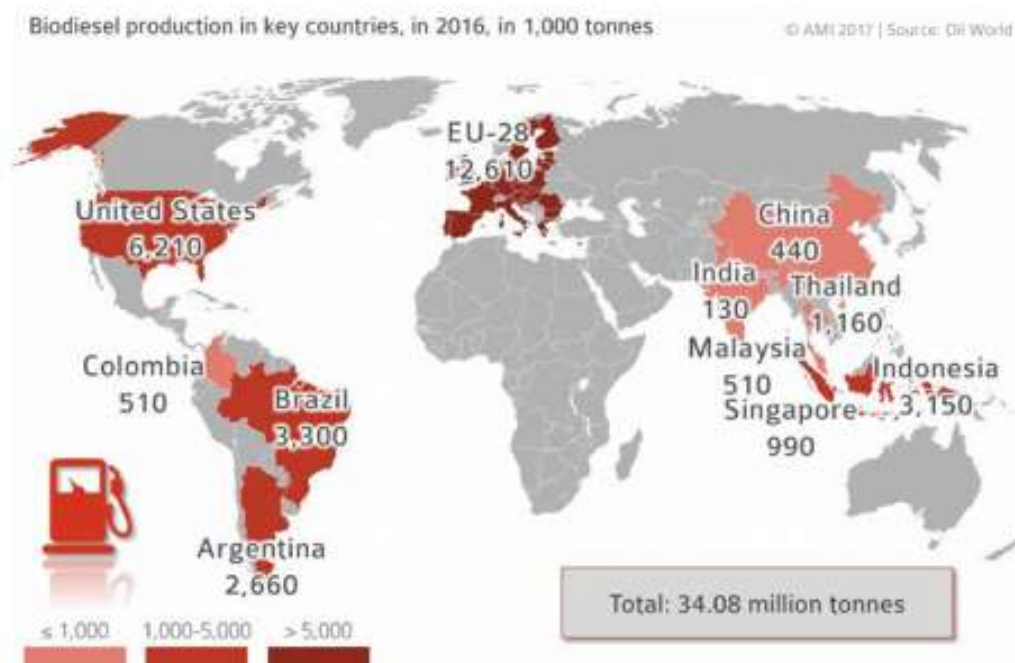


Figura 1.1 Producción de biodiesel por países en el año 2016 de acuerdo a la UFOP Report on Global Market Supply [3].

En México, la generación de biodiesel es una realidad muy incipiente aunque brinda nuevas perspectivas y proyectos de desarrollo futuro. Según datos ofrecidos por Diario Milenio [4], a la fecha operan seis plantas, que en conjunto

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

poseen una capacidad de producción alrededor de 4 mil 182 m³ al año. Dos de estas compañías se encuentran en Puebla, mientras que las otras se encuentran instaladas en Baja California, Durango, Estado de México y Oaxaca; las cuales utilizan la grasa animal (pollo, cerdo y res), la higuera y el aceite usado como materia prima en su producción. Anualmente el país recolecta entre 176 y 215 mil toneladas de grasa animal con la posibilidad de lograr una producción entre 154 y 194 mil m³ de biodiésel (Figura 1.2).

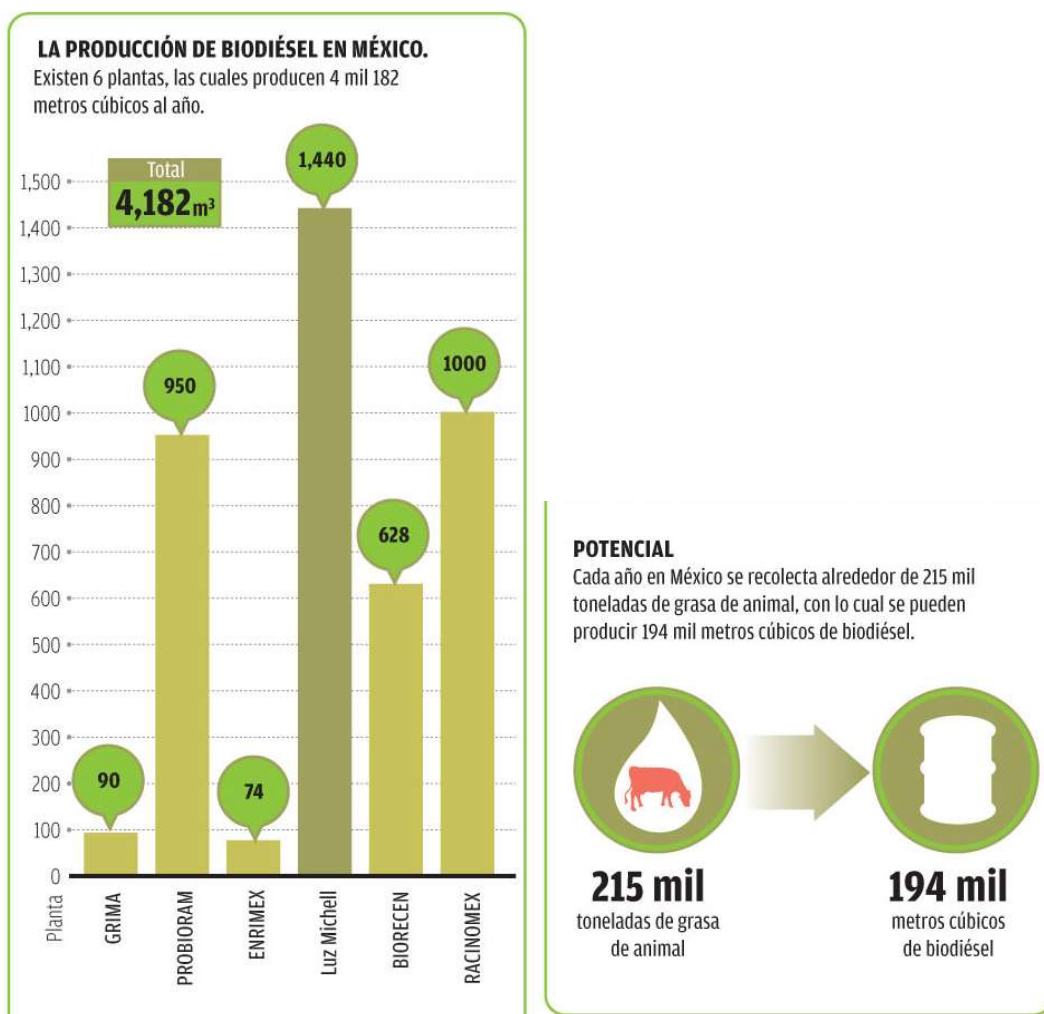


Figura 1.2 Producción de biodiésel en México.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La definición de biodiesel propuesta por las especificaciones ASTM (American Society for Testing and Material Standard, Asociación Internacional de Normativa de Calidad) lo describe como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales. Es un combustible alternativo de combustión limpia que se ha procesado químicamente para eliminar la glicerina [5].

La tecnología de obtención del biodiesel es a partir de reacciones de transesterificación, en los cuales los triglicéridos presentes, reaccionan con un alcohol ligero, generalmente metanol o etanol, en presencia de un catalizador, para formar ésteres alquílicos, glicerina y otros residuos [6]. Este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas, lo que se traduce en menores costos de capital y operación [7].

Su composición está determinada por ésteres alquílicos de ácidos grasos entre C16 – C18, dependiendo de la materia prima utilizada en su producción y en menor medida, productos intermedios de la reacción, como tri, di y monoglicéridos, ácidos grasos libres, alcohol y esteroides. Estos elementos pueden causar problemas operacionales durante el almacenamiento, transporte e implementación [8]. Estudios previos han demostrado que características del biodiesel, como su inestabilidad térmica, alta susceptibilidad a procesos de auto-oxidación que reconvierte los ésteres en diferentes ácidos monocarboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, etc. [9–12], polimerización, absorción de humedad [13], acidez y la presencia de impurezas [14], son las principales preocupaciones en la garantía de propiedades estables del biocombustible durante su aplicación y los factores de mayor incidencia en la corrosión de los materiales en contacto [8,15].

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Diferencias en la composición química de la materia prima muestran diversos grados de corrosividad. Kaul y col. [16] investigaron el comportamiento corrosivo de diferentes biodiesel obtenidos a partir de *Jatropha curcas*, *Pongamia glabra* (Karanja), *Madhuca indica* (Mahua) y *Salvadora oleoides*, en comparación con el diésel fósil en contacto con aleaciones férricas y de aluminio por 300 días a temperaturas entre 15°C – 40°C. Con la investigación concluyeron que los biodiesel de *Jatropha curcas* y *Salvadora oleoides*, eran los medios más agresivo para metales ferrosos y no ferrosos, por presentar un mayor porcentaje de moléculas mono y poliinsaturadas. Al comparar ambos metales, el metal del revestimiento del pistón (aleación férrica) era más propenso a la corrosión que la muestra de pistón metálico (aleación de aluminio), de acuerdo a sus valores de velocidad de corrosión.

La idoneidad del biodiesel puede verse influenciada por contaminantes derivados de la producción u otras fuentes. Por ejemplo, Díaz-Ballote y col. [17] estudiaron al aluminio inmerso en biodiesel con diferentes niveles de contaminantes e impurezas y su comportamiento corrosivo fue evaluado a partir de técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y polarización anódica. Los autores demostraron que la densidad de la corriente de corrosión y el potencial cambian dependiendo de la pureza del biodiesel; además los datos electroquímicos proporcionados son un indicador cuantitativo de la calidad del biodiesel y pueden sustituir al estándar ASTM D130.

Un mayor número de ácidos grasos insaturados, es decir, moléculas con dobles enlaces en sus estructuras, son más susceptibles a la oxidación y es más probable que causen problemas corrosivos en los materiales con los que entran en contacto. Knothe ha estimado las tasas relativas de oxidación de los

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

ésteres metílicos saturados e insaturados y ha confirmado que las tasas relativas de oxidación son 1 para los oleatos, 41 para los linoleatos y 98 para los linolenatos [6]. Por otra parte, Haseeb y col. [8], apoya enfoques anteriores donde se afirma que la oxidación del biodiesel convierte los ésteres en diferentes ácidos monocarboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, etc., promotores de la corrosión. Este proceso incrementa el contenido de agua libre, aspecto no deseable en el combustible, porque puede promover el crecimiento microbiano y afectar los componentes del sistema de inyección.

Los metales en contacto con biodiesel pueden acelerar reacciones de oxidación del combustible, aumentando su corrosividad. Geller y col. [18,19] informaron que el cobre y el bronce son propensos a la corrosión en contacto con la grasa de las aves de corral (biocombustible de pollo), por los valores de pérdida de peso obtenidos y por la visualización de picaduras así como depósitos que cubren la superficie metálica. Este problema aparece cuando se almacenan estos combustibles durante largos períodos de tiempo. Agarwal [20] informó que los componentes del filtro quemador de petróleo hechos de cobre y aleaciones de cobre se corroen en el biodiesel, lo que resulta en la contaminación del combustible con iones metálicos. El contenido de cobre aumentó de 0.1 a 21 ppm después de 2 horas de contacto luego de su análisis por la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

Fazal y col. [21] primeramente realizaron una comparación entre el comportamiento corrosivo del diesel y el biodiesel en contacto con materiales metálicos como el cobre, el aluminio y el acero inoxidable; concluyeron que el biodiesel es más corrosivo principalmente en metales como el cobre y el aluminio de acuerdo con los valores de pérdidas de los pesos obtenidos así

como la velocidad de corrosión medida. Evidencian que algunos metales como el cobre actúan como fuertes catalizadores en la oxidación del biodiesel y la presencia de ácidos grasos libres, oxígeno, humedad e impurezas, aumentando su actividad corrosiva. Los mismos autores, 2 años más tarde, notan una degradación de la superficie expuesta de cobre o hierro en el biodiesel de palma comparativamente más alta que la superficie expuesta en el diesel fósil. El biodiesel en contacto con los metales, muestra una degradación significativa en sus propiedades físico-químicas, por ejemplo, un aumento en el número de ácidos totales, viscosidad y densidad [22].

Investigaciones anteriores han demostrado la utilidad de aplicar técnicas electroquímicas en el monitoreo de la corrosión de metales en medios de baja conductividad, similares al biocombustible. Malo y col. [23] analizaron la corrosión del acero dulce en un sistema bifásico hidrocarburo / agua en condiciones de flujo, utilizando la técnica de ruido electroquímico. Dependiendo del contenido de agua y la velocidad de agitación de la mezcla, los autores obtuvieron tres patrones de ruido relacionados con la intensidad de corrosión. El método desarrollado puede implementarse en la detección temprana de actividad corrosiva de metales en mezclas de aceite y agua.

Hass y col. [24] evaluaron la influencia de la temperatura (25°C, 65°C y 120°C) y el número de ácidos totales (TAN) –0,5, 1,5 y 2,5 mg KOH/g - en la corrosión por ácido nafténico del acero inoxidable 316 en medios aceitosos, a través de mediciones de ruido electroquímico. Como resultado, los autores observaron que el incremento de la temperatura y la acidez del medio, incide en la susceptibilidad del acero 316 a la corrosión localizada. Además, la técnica de ruido electroquímico demostró sensibilidad para identificar variaciones del proceso corrosivo incluso en condiciones consideradas de muy baja gravedad.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Freitas y col. [25] emplearon técnicas como espectrometría de masas, espectroscopía de impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido para analizar los cortes de aceites pesados así como sus residuos con diferentes concentraciones de ácido nafténico, dióxido de carbono y otros constituyentes. Los mismos contribuyen a mayores tasas de corrosión de los materiales metálicos presentes en las torres de destilación.

Un parámetro importante de calidad para la comercialización de biodiesel es el contenido de agua. Rodrigues Delfino y col. [26] brindan un nuevo método alternativo (dilución del medio con acetonitrilo) para la determinación del contenido de humedad en el biodiesel mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El método permite evaluar las variaciones de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en función del porcentaje de agua.

Por otra parte, es necesario predecir el comportamiento de un material específico en un entorno particular para determinar la corrosividad inherente del sistema. Los modelos de Red Neural Artificial, RNA, pueden ser un complemento de las pruebas experimentales que permiten alcanzar dichos objetivos. Los mismos son herramientas computacionales basadas en redes neuronales biológicas, compuestas de elementos interconectados llamados neuronas; capaces de modelar datos estadísticos no lineales donde se establece una relación entre las variables de entrada y de salida del sistema sin un conocimiento matemático del proceso [27].

Kamrunnahar y Urquidi-Macdonald [28], desarrollaron un algoritmo para predecir el comportamiento de aleaciones metálicas resistentes a la corrosión utilizando un método de red neuronal supervisada y minería de datos. El metal objeto de estudio es una aleación base níquel, aleación 22 o UNS N06022, en

Agua Básica Saturada a diferentes valores de temperatura, similar al medio ambiente en el área de la montaña Yucca, de gran interés para los desechos nucleares de alto nivel.

Jian y col. [29] presentaron un nuevo enfoque (Modelo de propagación hacia atrás, Back propagation y máquina vectorial, Support Vector Machine) para distinguir los tipos de corrosión del acero inoxidable 304 a partir de los datos de ruido electroquímico obtenidos. La red neuronal se optimizó mediante el algoritmo de validación cruzada y los resultados tuvieron un coeficiente de correlación de 99,7% y 100% para el primer y segundo modelo, respectivamente.

Mousavifard y col. [30] diseñaron una red neuronal artificial y un sistema de inferencia neuro-difusa adaptativa para investigar la densidad de corriente de corrosión de la capa de nanocerámica basada en zirconio en acero galvanizado en una solución de NaCl al 3.5%. Xia y col. [31] emplearon los modelos de RNA para investigar la dureza y la velocidad de corrosión expresada como la densidad de corriente de corrosión de las aleaciones de Mg en una solución de NaCl 0,1M.

Por otra parte, se utilizó un modelo de retroalimentación, feed-forward en inglés, multicapa con ocho capas ocultas y 12 neuronas en cada capa, para predecir la velocidad de corrosión de los revestimientos compuestos de Ni-SiC depositados por electrodeposición ultrasónica [32]. Los autores analizaron el efecto de los parámetros del proceso, como la potencia ultrasónica, la concentración de partículas de SiC y la densidad de corriente, en las pérdidas de peso de los revestimientos compuestos de Ni-SiC.

Por último, Kenny et al. [33] utilizaron la estructura RNA para predecir las velocidades de corrosión de acero con bajo contenido de carbono, cobre y aluminio según los parámetros ambientales en el área de São Luis -Maranhão, Brasil.

1.2. Justificación

Una de las principales preocupaciones en el uso del biodiesel en la industria automotriz, son los problemas de corrosión asociados a su incompatibilidad con los materiales metálicos que interactúan con él; por ejemplo tanque, bomba de alimentación, líneas, inyector de combustible, pistones, sistema de escape, etc. El porcentaje de aluminio en los componentes del motor incluye pistón (100%), culatas (70%), bloques del motor (19%); filtros de combustible, válvulas, boquillas y anillos de bombas, son piezas de acero inoxidable; bombas e inyectores a menudo están compuestos de cobre y sus aleaciones [34].

En general, la corrosión de metales en biodiesel se determina a partir de técnicas gravimétricas; técnicas con un alto tiempo de respuesta e imposibilidad de inferir el proceso corrosivo durante el tiempo de exposición. Las técnicas electroquímicas han demostrado ser, herramientas de utilidad en la comprensión de los mecanismos que tienen lugar en los sistemas objetos de estudio, en la determinación de la velocidad y tipo de corrosión, entre otros parámetros de interés.

Unido a ello, la predicción de la velocidad de corrosión dependerá de factores como; composición química, presencia de inhibidores, humedad, presencia de

impurezas, acidez y parámetros operativos como temperatura y tiempo, lo que resulta en un sistema muy complejo.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la aplicación de técnicas electroquímicas, como ruido electroquímico, espectroscopía de impedancia electroquímica, etc., en el análisis de la corrosión de metales en biodiesel y la introducción de modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales para predecir la velocidad de corrosión; adquieren mayor relevancia y son el enfoque principal del tema de investigación.

1.3. Hipótesis

Factores como acidez y la auto – oxidación de moléculas insaturadas presentes en el biodiesel, propiciarán la corrosión de metales en biodiesel.

Además el desarrollo de modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales será capaz de estimar el comportamiento corrosivo de diferentes biodiesel en contacto con metales como el acero inoxidable 304, aluminio, acero al carbono 1018, cobre y otros.

1.4. Objetivos

Objetivo General

Evaluar y simular el comportamiento corrosivo del biodiesel en contacto con materiales metálicos como acero al carbono 1018, acero inoxidable 304, aluminio y cobre.

Objetivos Específicos

- ✓ Analizar el comportamiento electroquímico de metales como el acero al carbono 1018, acero inoxidable 304, aluminio y cobre en biodiesel, a través de técnicas como Potencial a Circuito Abierto, Ruido Electroquímico y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
- ✓ Evaluar la morfología y productos de corrosión formados, con el empleo de técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.
- ✓ Analizar los biocombustibles utilizados, evaluar cambios en composición y propiedades físico-químicas.
- ✓ Entrenar y validar un modelo matemático basado en Redes Neuronales Artificiales que pueda predecir la velocidad de corrosión de los metales en biodiesel.
- ✓ Realizar un análisis estadístico y de sensibilidad entre datos experimentales y simulados resultantes del modelo de predicción.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Corrosión

2.1.1. Concepto

La corrosión es un fenómeno natural y es un deterioro del material como consecuencia de las interacciones químicas, electroquímicas y/o físicas con el entorno, lo que resulta en pérdidas de masa o en la absorción de uno de los constituyentes del medio ambiente dentro del material [35,36]. La corrosión no se limita a los metales, afecta a otros materiales como semiconductores, aislantes, polímeros y cerámicos.

Elementos críticos de máquinas, aviones, automóviles, plantas de generación de energía eléctrica, instrumentos de precisión, estructuras de ingeniería civil y plantas químicas, están hechos de metal, por lo que la durabilidad y el tiempo de vida de las instalaciones, máquinas y dispositivos depende críticamente de su resistencia a la corrosión y al desgaste.

La velocidad a la cual ocurre este fenómeno, varía ampliamente entre diferentes metales en función de la acción simultánea entre composición química, medio ambiente, temperatura, tiempo y otros parámetros. Por lo tanto, la predicción del comportamiento frente a la corrosión y la implementación de medidas eficientes de control requieren una buena comprensión de los mecanismos de reacción [35].

2.1.2. Tipos de corrosión

Los tipos de corrosión generalmente son representados de acuerdo a su morfología, ejemplo de ellos son:

Corrosión Generalizada o Uniforme

La corrosión generalizada o uniforme es uno de los tipos de corrosión más comunes, la cual se caracteriza por el ataque químico o electroquímico de toda la superficie o una gran parte del área total expuesta al ambiente corrosivo, lo que lleva (en teoría) a una reducción uniforme del espesor del metal afectado. A escala macroscópica, no es posible distinguir los sitios anódicos y catódicos, los mismos se fusionan a lo largo de la superficie metálica [35,37]. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar.

Corrosión Localizada

La corrosión localizada, al contrario de la corrosión uniforme, representa un mayor riesgo potencial, debido a su difícil detectabilidad; la misma implica la eliminación selectiva del metal de una parte específica (o partes) sobre la superficie metálica expuesta. La intensidad del ataque dependerá de las características del material, la protección conferida por la película de óxido formada y la conductividad del medio corrosivo en contacto con el metal. Los procesos de corrosión localizada de mayor ocurrencia son galvánica, por fisura, por picaduras, por cavitación y corrosión microbiana [38].

2.1.3. Corrosión en biodiesel. Factores de incidencia

A nivel mundial, hay más de 350 fuentes oleaginosos identificados como alternativas potenciales para la producción de biodiesel [1]. Los más comunes

son aceites vegetales como soya, girasol, maíz, aceite de oliva y usado de cocina, de colza, ricino, lesquerella, de semilla de algodoncillo (*Asclepias*), *Jatropha curcas*, *Pongamia glabra* (Karanja), *Madhuca indica* (Mahua) y *Salvadora oleoides*, aceite de palma, etc; además de grasas animales como manteca de cerdo, sebo de vaca, grasa de aves de corral, pollo y aceite de pescado. En general, la degradación de las propiedades físico - químicas del biocombustible y el incremento en su potencial corrosivo de los materiales en contacto, depende de diferentes factores los cuales se relacionan a continuación.

Auto-oxidación

La sensibilidad del biodiesel a los procesos de auto-oxidación está dado por el grado de ésteres alquílicos insaturados, aunque influyen otros factores como; la intensidad de radiación de luz, la temperatura, absorción de oxígeno y humedad de la atmósfera, presencia de contaminantes metálicos, y antioxidantes naturales. Dichos procesos se dividen en dos grupos, procesos de oxidación primaria y secundaria [15,39–41].

La oxidación primaria involucra la producción de compuestos de bajo peso molecular, tales como los hidroperóxidos en el combustible. Por otro lado los procesos de oxidación secundaria conducen a la obtención de compuestos de alto peso molecular que inciden en el aumento de la viscosidad del biodiesel y en la formación de depósitos sólidos. El mecanismo para los procesos de oxidación primaria se dividen en tres etapas; iniciación, propagación y terminación.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Etapa de Iniciación: La etapa de iniciación implica la eliminación del hidrógeno de un átomo de carbono de la molécula del biodiesel (RH) por un radical iniciador (I^0) para formar un radical libre de carbono (R^0).

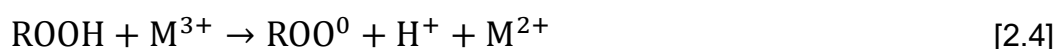
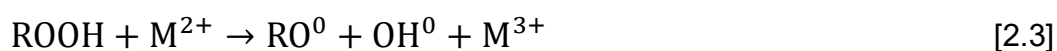


Los radicales iniciadores son formados por diferentes mecanismos como:

- i. Disociación térmica de hidroperóxidos ($ROOH$) por la presencia de impurezas.



- ii. Descomposición de hidroperóxidos catalizada por metales (M).

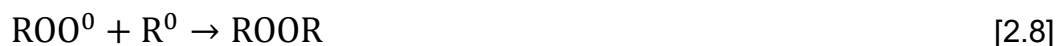


- iii. Fotooxidación: Incremento de la velocidad de oxidación por exposición del biodiesel a la luz.

Etapa de Propagación: Durante la etapa de propagación, el radical libre R^0 , formado en la etapa de iniciación, es muy reactivo y se combina muy fácilmente con el oxígeno diatómico del aire dando como resultado la formación de un radical peroxilo (ROO^0), el cual atrae un hidrógeno de las moléculas de biodiesel para formar otro radical libre de carbono y un hidroperóxido.



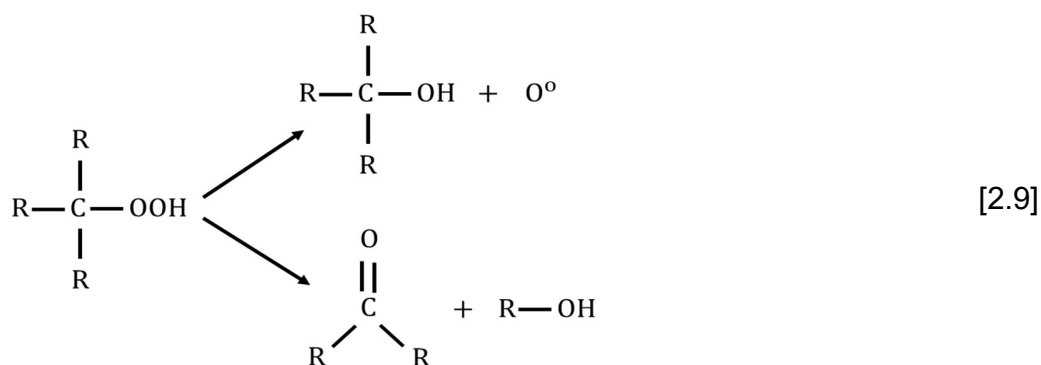
Etapa de Terminación: En esta etapa dos radicales libres se combinan para formar productos estables.



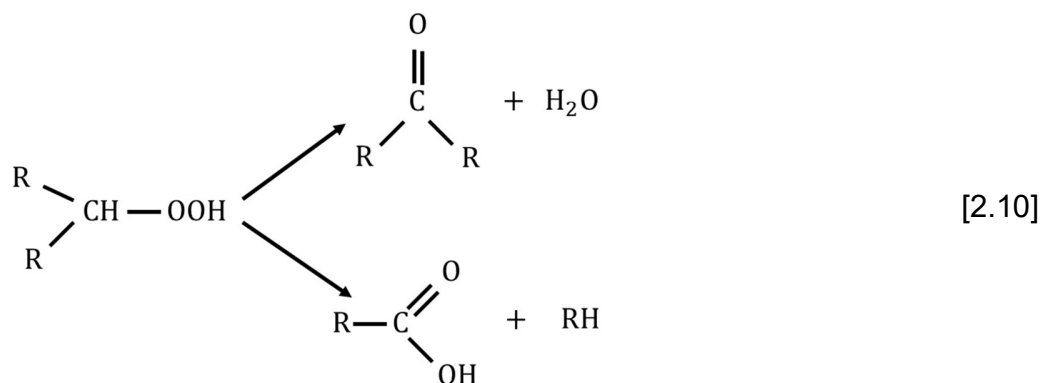
El proceso de oxidación secundario da lugar a la formación de ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas, gomas insolubles y sedimentos; los cuales provocan cambios en las propiedades del biodiesel como densidad, viscosidad, TAN y estabilidad a la oxidación [40]. Además podrían afectar la vida útil del motor al introducir algunos problemas como; taponamiento del filtro de combustible, ensuciamiento del inyector, formación de depósitos, desgaste, corrosión y tribo-corrosión de los componentes del sistema de combustible [15].

Ejemplos:

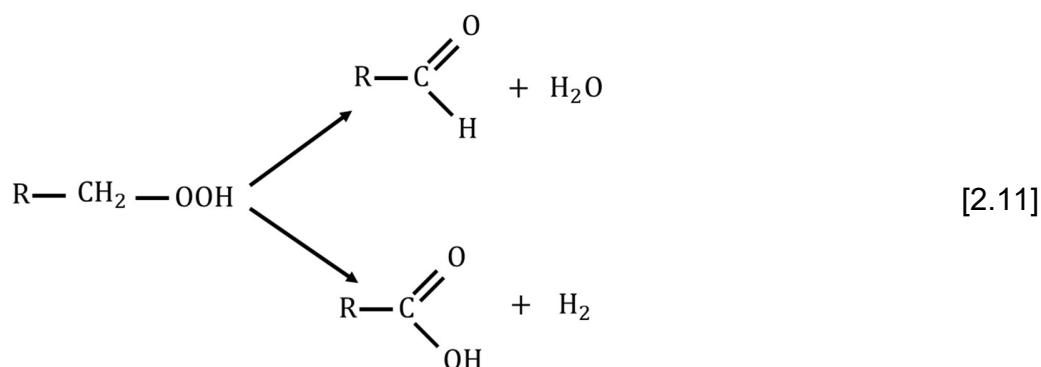
- i. Formación de alcohol y cetona a partir de hidroperóxidos terciarios.



ii. Formación de cetona y ácidos a partir de hidroperóxidos secundarios.



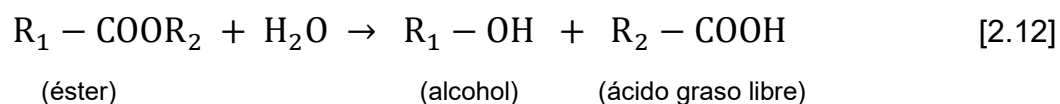
iii. Formación de aldehídos y ácidos a partir de hidroperóxidos primarios.



Absorción de humedad

El biodiesel es higroscópico por naturaleza, es decir absorbe humedad de la atmósfera. El contenido de agua en el biocombustible acelera las reacciones de hidrólisis de ésteres dando lugar a la formación de alcohol y ácidos grasos libres (Ec. 2.12). De igual manera, disminuye el calor de combustión, favorece la gelificación del biocombustible a bajas temperaturas y promueve el desarrollo de colonias microbianas (hongos, levaduras y bacterias) que pueden causar la corrosión de las superficies metálicas (biocorrosión) y la

formación de sedimentos de origen biológico (biodepósitos) que puede obstruir los filtros y el sistema de inyección al motor [7,21,26,42].



Temperatura

La tendencia del biodiesel a la formación de asfaltenos a elevadas temperaturas, es lo que se llama estabilidad térmica. Los asfaltenos producidos, generalmente, actúan como sustancias resinosas y favorecen la obstrucción de los filtros de combustible en el motor [43]. Además los ésteres metílicos de ácidos grasos inician un proceso de isomerización con la formación de estructuras conjugadas más estables, por ejemplo anillos de ciclohexeno.

A temperaturas altas, usualmente las reacciones de oxidación – reducción (reacciones de corrosión) ocurren más rápidamente debido al incremento de la conductividad del electrolito y de la velocidad de difusión de los iones. Por otra parte, la temperatura juega un papel importante en el deterioro de la calidad del biodiesel, incide sobre algunas propiedades, tales como oxidación, lubricidad, período de inducción, viscosidad, densidad, valor de acidez, etc. [44,45].

Presencia de metales

Los metales pueden funcionar como un catalizador en los procesos de auto-oxidación y degradación del biodiesel. Trazas metálicas juegan un papel significativo en la obstrucción de las líneas de combustibles del vehículo, dejan un residuo indeseable de óxido en las diferentes partes del motor y pueden

incidir en la contaminación atmosférica al ser liberadas con los gases de combustión [15].

Almacenamiento

La estabilidad de almacenamiento es la capacidad del combustible líquido para resistir el cambio en sus características físicas y químicas provocadas por su interacción con su entorno [46]. Los cambios en la composición del biodiesel por períodos largos de tiempo, es una de las principales preocupaciones con relación a la estabilidad de almacenamiento; además puede estar influenciado por la exposición al aire [47], luz solar, a superficies metálicas, temperatura [48], etc.

Los productos formados son de naturaleza ácida, con altos valores de peso molecular y densidad; de acuerdo a las normas establecidas, el límite aceptable de almacenamiento para el biodiesel podría variar entre 1 y 12 meses [15].

2.2. Técnicas Electroquímicas

2.2.1. Potencial a circuito abierto

El potencial de media celda permite analizar rápidamente un sistema metal/electrolito, de una manera no destructiva, además de monitorear los cambios a lo largo del tiempo. El potencial de circuito abierto controla la diferencia de potencial libre entre los electrodos de trabajo y de referencia cuando no fluye corriente externa en la celda. El sistema bajo prueba se caracteriza por un único valor de potencial, E_{corr} , llamado potencial de

corrosión o circuito abierto. El efecto de pequeñas variaciones que surgen del metal (por ejemplo: composición y condiciones en su superficie) y del electrolito (por ejemplo: pH, contenido de oxígeno, etc.) inciden directamente sobre el potencial de corrosión [49].

El análisis de los transientes de potencial a circuito abierto, define la susceptibilidad o la resistencia de un metal a la corrosión; cuanto más positivo sea el valor de dicho potencial, más noble (resistente) es el material; mientras que en el caso contrario, cuanto más negativo sea este, más reactivo es el material.

2.2.2. Ruido electroquímico

La técnica de ruido electroquímico es una poderosa herramienta que proporciona información sobre la naturaleza y velocidad de los procesos químicos que tiene lugar en los electrodos. Su implementación ha ganado gran popularidad en campos como la biología, química, electroquímica, electrónica y ahora ciencias de la corrosión [24,50–52]. Entre sus ventajas se encuentra su habilidad de distinguir el tipo de corrosión entre generalizada y localizada que tiene lugar en la superficie del metal sin la aplicación de señales eléctricas externas; la comprensión de las etapas de iniciación y propagación de picaduras; además proporciona una estimación de la tasa o velocidad de corrosión [53,54]. Ruido electroquímico se define como las fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente originadas por los eventos de corrosión donde se utiliza dos electrodos nominalmente idénticos conectados mediante un amperímetro de resistencia cero (ZRA) que monitorea la corriente de acoplamiento entre ellos [55].

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Los principales enfoques utilizados en la comprensión de las señales de ruido electroquímicos son; los métodos estadísticos, transformada de Fourier y transformada de onda. En la investigación se pretende aplicar el enfoque estadístico que incluye la determinación de parámetros como la raíz cuadrática media (rms), la varianza y desviación estándar de las series de ruido en voltaje y corriente en función del tiempo. La resistencia de ruido, R_n , se calcula a partir de las desviaciones de corriente y voltaje por separado y por analogía con la ley de Ohm (Ec. 2.13).

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad [2.13]$$

La resistencia de ruido y la resistencia a la polarización lineal son equivalentes en circunstancias donde la velocidad de corrosión es relativamente baja; por lo tanto es posible estimar la velocidad de corrosión a partir de las siguientes expresiones (Ec 2.14, Ec 2.15):

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_n} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{R_n} \quad [2.14]$$

Velocidad de corrosión, expresada en términos de tasa de penetración

$$VC = k \left[I_{\text{corr}} \left(\frac{W_{\text{eq}}}{\rho} \right) \right] \quad [2.15]$$

Donde B es el coeficiente de Stern – Geary, β_a , β_c son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, ρ es la densidad del metal o aleación, W_{eq} es el peso equivalente del metal o aleación y k es una constante expresada en diferentes unidades de acuerdo a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Tabla 2.1 Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión [56].

Tasa de penetración	Unidades			Valores de k
	I_{corr}	ρ	k	
mpy	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	mpy g/ μA cm	0.1288
mm/año	A/m^2	kg/m^3	mm kg/ A m año	3.27E+02
mm/año	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	mm g/ μA cm año	3.27E-03

El índice de localización nos permite identificar el tipo de corrosión que tiene lugar en el sistema, este parámetro no es más que la relación entre la desviación estándar y la raíz cuadrática media o valor medio, “rms”, de la corriente (Ec. 2.16 y Ec. 2.17). Una tasa entre 0.1 y 1, indica corrosión localizada; valores entre 0.01 y 0.1, corrosión mixta y finalmente valores que se encuentran entre 0.001 y 0.01, son un indicador de corrosión generalizada.

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad [2.16]$$

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_i^2} \quad [2.17]$$

2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una herramienta poderosa para examinar procesos químicos y físicos tanto en soluciones como en sólidos. A partir de ella, es posible separar diferentes contribuciones a los procesos electroquímicos

generales (procesos de transferencia de carga y transporte involucrado en una reacción), en función de variaciones de, por ejemplo, constantes de tiempo, frecuencias, etc. [57].

Por otra parte, ha demostrado ser una técnica de utilidad en estudios de corrosión [17,58] y su evolución en el tiempo; en la determinación del contenido de humedad de biocombustibles [26], en la caracterización de materiales, lubricantes [57] y sistemas como celdas electroquímicas y fotoelectroquímicas, celdas de combustibles, baterías, reactores, etc [59].

Este método se basa en la aplicación de una perturbación de potencial sinusoidal $V(\omega, t)$ con frecuencia variable f ($f = \omega/2\pi$, donde ω es la frecuencia angular) al sistema objeto de estudio y en la medición de la corriente de respuesta $I(\omega, t)$ a dicha perturbación. La impedancia resultante $Z(\omega, t)$ puede ser calculada a partir de la Ley de Ohm como:

$$\begin{aligned} Z(\omega, t) &= \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = |Z(\omega)|(\cos\theta + j \sin\theta) \\ &= Z'(\omega) + jZ''(\omega) \end{aligned} \quad [2.18]$$

Donde $|Z|$ es el módulo de la impedancia, θ es el ángulo de fase, j es una unidad imaginaria, $Z' = |Z|\cos\theta$ y $Z'' = |Z|\sin\theta$ son los componentes real e imaginario de la impedancia.

En los sistemas electroquímicos los procesos de transferencia de carga y transporte exhiben constantes de tiempo características bien definidas, por lo

que al explorar esta técnica basada en la frecuencia es posible analizar en detalle dichos comportamientos. Usualmente se analizan dos representaciones de los datos de EIS; el primero representa la impedancia imaginaria, Z'' , en función de la impedancia real, Z' , en el plano complejo, el cual se conoce como gráfico de Nyquist; mientras que el segundo, denominado diagrama de Bode, consta de un par de gráficos que muestran el logaritmo del módulo de la impedancia, $\log|Z|$ y el ángulo de fase, θ en función del logaritmo de la frecuencia, $\log f$. Debe señalarse que en la representación de Nyquist es necesario representar ambos ejes con la misma escala, para no inducir deformaciones artificiales que podrían enmascarar el comportamiento electroquímico real, e informar algunos puntos de frecuencia, con el fin de proporcionar información sobre las constantes de tiempo involucradas en los procesos [60,61].

A menudo, los datos experimentales provenientes de mediciones de impedancia se pueden modelar e interpretar a través de un circuito eléctrico equivalente (EEC por sus siglas en inglés), que está compuesto por elementos como resistencias, capacitancias, etc., que imitan el comportamiento eléctrico del sistema en estudio, o de una de sus partes. Los resultados del procedimiento de ajuste pueden proporcionar información cuantitativa sobre los procesos involucrados en la reacción [57,60].

2.3. Modelos de Redes Neuronales Artificiales

2.3.1. Introducción

Las técnicas computacionales, desde sus inicios, marcaron un paradigma en la sociedad por su capacidad, costo y amigabilidad con los usuarios, además brindan la posibilidad de contar con información acertada, integrada, correcta

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

y oportuna. Sus aplicaciones, hoy día, van desde la industria de los juegos hasta las cadenas de producción de varias empresas. Para ello se han desarrollado múltiples técnicas como las relacionadas con la inteligencia artificial. Las más conocidas son la lógica difusa (aprendizaje inductivo), algoritmos genéticos y redes neuronales artificiales, RNA [27].

Actualmente las redes neuronales se emplean en diferentes campos, estos se agrupan en modelación financiera y económica; perfiles de mercado y clientes; aplicaciones médicas; gerencia del conocimiento y “descubrimiento de datos”; optimización de procesos industriales, control de calidad e investigación científica.

Las RNA pueden ser entrenadas para resolver problemas no lineales y multivariantes asociados con fenómenos físicos y químicos difíciles de resolver a través de métodos convencionales; son una poderosa herramienta de modelado con la capacidad de identificar relaciones complejas a partir de datos de entrada y salida; que se inspira en la forma, conexión y procesamiento de información de las neuronas humanas. Ellas están compuestas de elementos simples de procesamiento llamados nodos o neuronas conectados entre sí y organizados en capas. La conexión entre neuronas y capas tiene asociado un valor de peso y un valor de sesgo o bias, que permite que la red adquiera conocimiento [33,62,63]. Una representación general de una Red Neuronal Artificial con un número de entradas “k” se muestra en la [Figura 2.1](#).

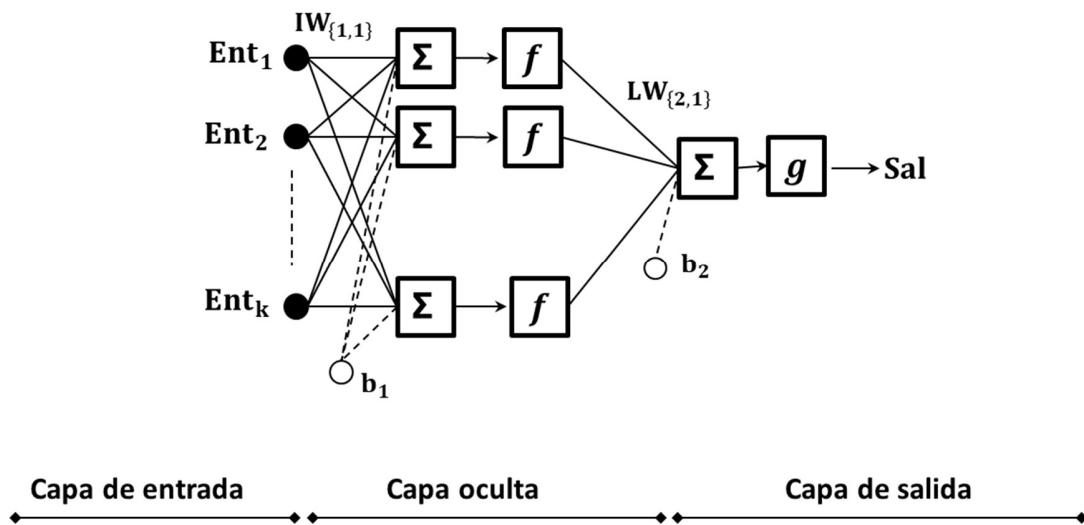


Figura 2.1 Representación Esquemática de una RNA.

donde, “k”: número de variables de entrada, “Ent”: Variable de entrada, “Sal”: variable de salida, las líneas representa los pesos y bias.

2.3.2. Arquitectura de la RNA

El número de neuronas en las capas de entrada y salida se define por el número de variables de entrada y de salida del proceso de investigación; el número de neuronas de la capa oculta se obtiene por iteración donde se establece un valor de error cuadrático medio y un coeficiente de correlación.

La salida simulada se obtiene a partir de una función de propagación, una función de activación, y una función de transferencia. La función de propagación es la suma de las entradas ponderadas (a cada entrada, Ent_i , se le asigna un factor de ponderación adecuado, pesos, W_i) a la que se agrega un término llamado "bias o sesgo", (Ec. 2.19). Las funciones de transferencia en las capas oculta y de salida del sistema pueden ser del tipo tangente hiperbólica sigmoidea (tansig), logarítmica sigmoidea (logsig) o lineal (purelin), un ejemplo de ello es la Ec. 2.20, donde la variable respuesta se obtiene por

una combinación de una función tansig seguida de una función purelin. Los pesos y bias se ajustan en el proceso de entrenamiento o aprendizaje para minimizar la función de error utilizando una optimización no lineal.

$$n_s = IW_{(s,1)} In_1 + IW_{(s,2)} In_2 + \dots + IW_{(s,k)} In_k + b_1 \quad [2.19]$$

$$Sal = \left\{ LW * \left[\frac{2}{1 + \exp(-2 n_s)} - 1 \right] + b_2 \right\} \quad [2.20]$$

2.3.3. Aprendizaje o Entrenamiento de una RNA

Un algoritmo de aprendizaje (o entrenamiento), cuyo objetivo es reproducir el comportamiento subyacente de los datos aportados, consiste básicamente en ajustar por iteración los coeficientes (pesos y bias) de una RNA, con el fin de minimizar una función de error (MSE, RMSE) entre los valores de salida de la red y los datos experimentales (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

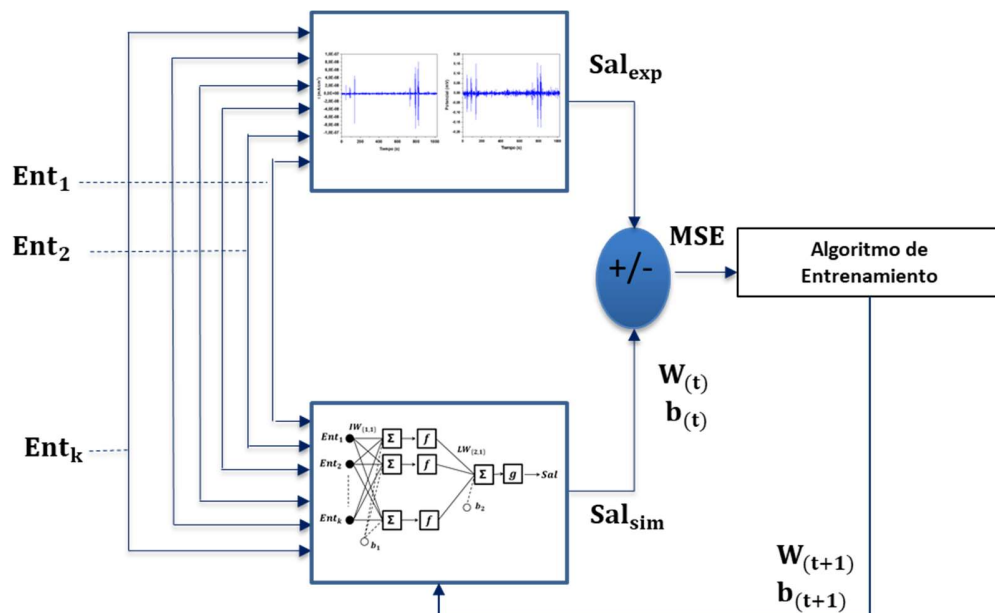


Figura 2.2 Optimización de la RNA para la estimación de las variables respuestas o de salida.

La selección de un algoritmo de entrenamiento para un problema determinado dependerá de muchos factores, incluyendo la complejidad del problema, el número de puntos de datos en el conjunto de entrenamiento, el número de pesos y bias en la red, el objetivo de error y si la red se usa para la aproximación de funciones (regresión) o no [27]. Existe una amplia gama de algoritmos con diferentes requisitos de computación y almacenamiento, entre ellos tenemos gradiente descendiente básico, “traingd”; gradiente descendiente con impulso, “traingdm”; tasa de aprendizaje adaptable, “traingdx”; retro propagación resiliente, “trainrp”; gradiente conjugado escalado, “trainscg”; BFGS cuasi-Newton, “trainbfg”; Levenberg-Marquardt, “trainlm” y regularización bayesiana, “trainbr”.

En temas de ingeniería el algoritmo más ampliamente utilizado es el de Levenberg – Marquardt, por tener un menor tiempo de procesamiento computacional, lo cual lo hace muy rápido en comparación con otros algoritmos de entrenamiento. Lo anterior se debe a su diseño de aproximación de las segundas derivadas parciales sin tener que calcular la matriz Hessiana. Cuando la función del desempeño tiene la forma de una suma de cuadrados, entonces la matriz Hessiana se puede aproximar como (Ec 2.21).

$$H = J^T J \quad [2.21]$$

El gradiente se puede calcular como (Ec 2.22)

$$g = J^T e \quad [2.22]$$

Donde, “J”, es la matriz Jacobiana que contiene las primeras derivadas de los errores de la red con respecto a los pesos y bias, y “e”, es un vector de error de la RNA. La matriz Jacobiana puede calcularse por medio de técnicas estándar de propagación hacia atrás (backpropagation) que es mucho menos compleja que programar la matriz Hessiana. El algoritmo de Levenberg - Marquardt utiliza la aproximación (Ec 2.23).

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad [2.23]$$

Cuando el escalar, “ μ ”, es cero, se ajusta el método de Newton utilizando la matriz Hessiana aproximada, de lo contrario, cuando el escalar es un número grande, el método se convierte en gradiente descendente con un tamaño de paso pequeño. El método de Newton es más rápido y más preciso cerca de un mínimo de error, por lo que el objetivo es cambiar hacia el método de Newton lo más rápido posible. Por lo tanto, “ μ ” se reduce después de cada paso exitoso (reducción en la función de rendimiento) y se incrementa solo cuando un paso tentativo podría aumentar la función de rendimiento. De esta forma, la función de rendimiento siempre se reduce en cada iteración del algoritmo [27,64,65].

2.3.4. Análisis Estadístico

Los resultados numéricos obtenidos por la RNA son comparados estadísticamente con los resultados experimentales. Este análisis se realiza con la aplicación de parámetros como; el error cuadrado medio, MSE (Ec. 2.24) y el coeficiente de correlación, “R” (Ec. 2.25).

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N (e_l)^2 = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N (\text{Sal}_{\text{exp}(i)} - \text{Sal}_{\text{sim}(i)})^2 \quad [2.24]$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (\text{Sal}_{\text{exp}(i)} - \overline{\text{Sal}_{\text{exp}}})(\text{Sal}_{\text{sim}(i)} - \overline{\text{Sal}_{\text{sim}}})}{(N - 1)\sigma_{\text{Sal}_{\text{exp}}} \sigma_{\text{Sal}_{\text{sim}}}} \quad [2.25]$$

Donde N es el número de datos de la RNA; $\overline{\text{Sal}_{\text{exp}}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{Sal}_{\text{exp}(i)}$; $\overline{\text{Sal}_{\text{sim}}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{Sal}_{\text{sim}(i)}$; Sal_{exp} , Sal_{sim} , $\sigma_{\text{Sal}_{\text{exp}}}$ y $\sigma_{\text{Sal}_{\text{sim}}}$ son los valores de la variable de salida o respuesta, la desviación estándar experimental y simulada del modelo de predicción.

Otro criterio de validación del modelo RNA es la prueba de pendiente e intercepto o pruebas de linealidad. Estas pruebas nos permiten comparar estadísticamente los resultados de dos métodos diferentes, se grafican los datos proporcionados sobre los ejes “x” y “y”, se obtiene la ecuación de regresión lineal y se estima cada coeficiente (pendiente e intercepto) de dicha ecuación con su respectivo error. Posteriormente se aplican las pruebas de la pendiente = 1, y el intercepto = 0 (estadísticamente hablando). Si los datos cumplen con estas pruebas, se considera que los métodos son comparables, iguales, parecidos o equivalentes [66].

Los errores en los coeficientes de regresión (pendiente e intercepto) se expresan como desviación estándar y se estiman a partir de las ecuaciones relacionadas a continuación (Ec. 2.26 y Ec. 2.27).

Desviación o Error Estándar para la pendiente, S_a :

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad [2.26]$$

Desviación o Error Estándar para el intercepto, S_b :

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad [2.27]$$

donde y_i en la respuesta medida o valor experimental y \hat{y}_i es el valor de y calculado para el mismo valor de x .

A partir de estos errores en los parámetros de regresión, se puede estimar los límites de confianza de la pendiente y el intercepto como “ $a \pm t S_a$ ” y “ $b \pm t S_b$ ” respectivamente, t es el valor crítico de la t de Student [66], a un nivel de confianza o significancia con $n-2$ grados de libertad. Los límites de confianza para la pendiente y el intercepto se pueden expresar como (Ec. 2.28 y Ec. 2.29):

Pendiente:

$$\{a - (t_{(n-2)} S_a)\} < \mu_a < \{a + (t_{(n-2)} S_a)\} \quad [2.28]$$

Intercepto:

$$\{b - (t_{(n-2)} S_b)\} < \mu_b < \{b + (t_{(n-2)} S_b)\} \quad [2.29]$$

Entre los límites de confianza para la pendiente debe encontrarse el 1 y para el intercepto el 0.

2.3.5. Análisis de sensibilidad

La RNA proporciona los pesos que son coeficientes entre las neuronas artificiales. La matriz de pesos obtenida puede ser usada para evaluar la importancia relativa de las diversas variables de entrada sobre la(s) variable(s) de salida, según la expresión de Garson, (Ec 2.30) [67,68]:

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left(\frac{|W_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} * W_{mn}^{ho} \right)}{\sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{N_h} \frac{|W_{km}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} * |W_{mn}^{ho}| \right\}} \quad [2.30]$$

donde I_j es la importancia relativa de la variable de entrada sobre la variable de salida, N_i y N_h son el número de entradas y de neuronas en la capa oculta; W , pesos de conexión, los superíndices 'i', 'h' y 'o', se refieren a la capa de entrada, oculta y de salida, respectivamente, y los subíndices 'k', 'm' y 'n' se refieren a las neuronas de entrada, ocultas y de salida.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental y Computacional

3.1. Metodología Experimental

3.1.1. Producción de Biodiesel

El biodiesel de Canola y Soya utilizado en el presente trabajo se preparó a partir de aceite crudo comercial adquirido en un supermercado local. Los reactivos químicos de grado industrial implicados en el proceso fueron hidróxido de sodio y metanol al 99%. Básicamente el proceso de producción a escala de laboratorio consistió de las siguientes etapas [69,70]:

- A. Mezclado o preparación del metóxido.
- B. Reacción de trans-esterificación.

Las variables más relevantes en la reacción son:

- ✓ Materia prima
 - ✓ Temperatura
 - ✓ Relación molar alcohol: aceite vegetal
 - ✓ Tipo y cantidad del catalizador
 - ✓ Velocidad de agitación
- C. Separación de fases (Glicerina y ésteres metílicos): La separación entre el biodiesel y la glicerina fue evidente después de 3 h de trabajo, la glicerina se eliminó por gravedad, quedando el biodiesel en el embudo de separación.
 - D. Purificación del Biodiesel (Etapas de Lavado y Secado): El proceso de lavado se realizó tres veces con una proporción en volumen de agua en relación al biodiesel de 1:5. La temperatura de secado no excedió los

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

90 °C, para evitar procesos de oxidación del producto final que pudieran afectar su calidad.



Figura 3.1 Imágenes de las etapas de producción de biodiesel a escala de laboratorio; a) separación de fases, b) etapas de lavado del biocombustible y c) producto final resultante.

El biodiesel de pollo y cerdo fue proporcionado por especialistas del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) y el medio B20 fue conformado con un 20% v/v de biodiesel de Canola y Diesel fósil proporcionado por Petróleos Mexicanos (PEMEX).

3.1.2. Caracterización del Biodiesel

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

El biodiesel se analizó en un sistema FTIR de Perkin Elmer (Spectrum GX) que mide la Reflectancia Total Atenuada (ATR) bajo un cristal de ZnSe en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . El diesel comercial proveniente de PEMEX se utilizó como referencia y fue comparado con las muestras de biodiesel analizadas.

Densidad

La densidad se midió a 20, 25 y 40 °C, con la ayuda de un densímetro modelo DMA – 500 marca Anton Parr encontrado en el Instituto de Energías Renovables (IER).

Viscosidad Cinemática

La viscosidad se determinó utilizando un viscosímetro Minivis II (Grabner-Instruments), fijando la temperatura a 40°C.

Contenido de Humedad

Para la medición de contenido de humedad se pesaron por triplicado 10 g de muestra de biodiesel en tubos de vidrios previamente secados en mufla y

pesados hasta peso constante. Los recipientes con las muestras fueron colocados en un horno de convección forzada por 1 hora a 105 °C, pasado este tiempo las mismas fueron colocadas en un desecador a temperatura ambiente por un espacio de 20 min, para luego ser pesadas. Dicho procedimiento fue repetido hasta lograr peso constante. El contenido de agua se determinó a partir de la siguiente expresión (Ec. 3.1):

$$H = \frac{w - w_1}{w_2} * 100 \quad [3.1]$$

Donde:

H: Contenido de Agua [%].

w: Peso inicial (muestra + tubo de vidrio) [g].

w₁: Peso después del secado (muestra + tubo de vidrio) [g].

w₂: Peso de la muestra [g].

Número de ácidos totales, TAN

Este parámetro indica los ácidos totales presentes en la muestra y se define como los miligramos de NaOH o KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gramo de muestra. El análisis fue realizado en correspondencia con lo descrito en la norma ASTM D974 – 14e2 [71], por titulación de indicador de color e implementado en el IER.

Cromatografía de Gases - Espectroscopía de Masas

La composición química del biodiesel se determinó mediante el cromatógrafo de gases Agilent Technology modelo 6890 más, acoplado a un espectrómetro

de masas 5973N. Para la detección en el equipo fue necesario una dilución de la muestra con diclorometano en una relación en volumen de 1:125.

3.1.3. Material de prueba

En el estudio se utilizaron barras cilíndricas de aluminio (99% comercialmente puro), cobre (99.9% comercialmente puro), acero inoxidable 304 (que contiene $C \leq 0.08\%$ wt, Cr: 18% - 20%, Ni: 8% - 11%, Mn $\leq 2\%$, P $\leq 0.04\%$, S $\leq 0.03\%$, Si $\leq 0.75\%$ y Fe como balance) y acero al carbono 1018 (C: 0.15% - 0.2%, Mn: 0.6% - 0.9%, P $\leq 0.04\%$, S $\leq 0.05\%$ y Fe como balance). Los electrodos de trabajos construidos a partir de las barras antes mencionadas, fueron encapsulados en resina polimérica comercial MC-40 con un área expuesta al medio corrosivo de 0.32 cm^2 ; pulidos con papel de lija de carburo de silicio, SiC (grano 320 a 2000), lavados con agua destilada, desengrasados con acetona y secados con aire caliente antes de ser inmersos en los biodiesel por un período de 180 días, en condiciones estáticas y a temperatura ambiente.

3.1.4. Técnicas Electroquímicas

Ruido electroquímico y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En las mediciones electroquímicas se empleó un potenciostato AUTO ZRA de la ACM INSTRUMENTS y un potenciostato/galvanostato Gamry PCI4-300 (Gamry Instruments, Inc., USA). Las mismas se realizaron en una celda de tres electrodos, donde se utilizó el grafito como electrodo auxiliar; un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y los electrodos de trabajo conformados.

Las mediciones se ejecutaron en el siguiente orden: Potencial de Circuito Abierto - Ruido Electroquímico (intervalo de frecuencia $9,7 \times 10^{-4}$ - $0,5 \text{ Hz}$ y

lecturas 1024s) – Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, en un intervalo de frecuencias entre 0,05 - 20000 Hz, con una amplitud de señal de 30 mV alrededor del potencial de corrosión, E_{corr} .

3.1.5. Caracterización superficial

Los cambios en la morfología superficial de las muestras fueron analizados por microscopía electrónica de barrido LEO 1450 Vp conectada a un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (SEM/EDS).

Los productos de corrosión en la superficie metálica expuesta al biodiesel se examinaron a partir de la técnica de difracción de rayos X. Los patrones DRX de las muestras corroídas se registraron utilizando un difractor (modelo: D2 Phaser, Bruker) con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (longitud de onda de $1,5406 \times 10^{-10}$ m), operado a 30 kV / 10 mA.

3.1.6. Degradación del biocombustible

Se hace necesario evaluar los cambios en composición química y propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad cinemática, acidez y contenido de humedad) de los biodiesel luego de su exposición por un período de 180 días, a las superficies metálicas de acero inoxidable 304, acero al carbono 1018, aluminio y cobre. La composición química del biodiesel se determinó por cromatografía de gases acoplado a masas.

3.2. Metodología Computacional

3.2.1. Base de datos

La base de datos para estimar la velocidad de corrosión de metales en biodiesel fue conformada a partir de los resultados obtenidos en la etapa experimental del proyecto e información disponible en la literatura [2,10–12,16,21,22], [72–79]. Como variables de entrada se consideró la composición del metal (Cu, Al, Fe, C, Ni, Mn, Si, Cr, Zn, P, S, Sn, Pb, Mg, Mo, V), la composición del medio, agrupados en moléculas saturadas, mono insaturadas, poliinsaturadas y otros compuestos; mezclas biodiesel – diesel fósil, TAN, temperatura y el tiempo de exposición (Ver Apéndice A). La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra de manera resumida, los parámetros de trabajo en la investigación.

Tabla 3.1 Valores límites de las variables de entrada y salida del modelo de predicción de velocidad de corrosión.

	Intervalo de Trabajo	Unidades
Variables de Entrada		
Composición del metal	0-100	% w/w
Composición del biodiesel	0 - 92	% v/v
Mezcla biodiesel – diesel	0 - 100	% v/v
TAN	0 – 3.9	mgKOH/g
Temperatura	23 -80	°C
Tiempo de exposición	24 - 7200	h
Variables de Salida		
Velocidad de corrosión	6.272E-06 – 3.262	mpy

3.2.2. Normalización de datos

Dado que los valores de las variables de entrada a la red son de diferentes órdenes de magnitud, es necesario lograr una homogeneidad en los mismos. Dichos datos fueron normalizados en un intervalo entre 0.1 y 0.9 [63,64,67], de acuerdo a la siguiente expresión (Ec. 3.2):

$$\phi_n = 0.8 * \left[\frac{\phi - \min(\phi)}{\max(\phi) - \min(\phi)} \right] + 0.1 \quad [3.2]$$

Donde ϕ_n es la variable normalizada, los valores máximos y mínimos de cada variable, se obtienen de la [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.](#)

3.2.3. Arquitectura de la RNA

Se pretende realizar un estudio considerando como variables de ajuste, el número de neuronas en la capa oculta, funciones de transferencia en la capa oculta y de salida, así como algoritmos de entrenamiento de la red; con el fin de obtener un modelo que represente los datos experimentales reportados, con un mayor coeficiente de correlación y menor valor de error.

De manera general, la metodología computacional consistió en tres etapas fundamentales: (I) Construcción de una base de datos robusta, normalización de datos y división aleatoria de los mismos; (II): Desarrollo de un modelo RNA, capaz de predecir la velocidad de corrosión de metales en biodiesel; (III) Implementación de un estudio estadístico entre los resultados simulados y experimentales, para ello se determina el coeficiente de correlación, valor de error cuadrático medio (MSE) y la prueba de pendiente e intercepto. Además se realiza un análisis de sensibilidad para definir las variables de entradas de

mayor incidencia sobre la variable respuesta del modelo optimizado (Figura 3.2). En el desarrollo del modelo se utilizó el programa matemático Matlab® y el paquete de herramientas ANN toolbox [27].

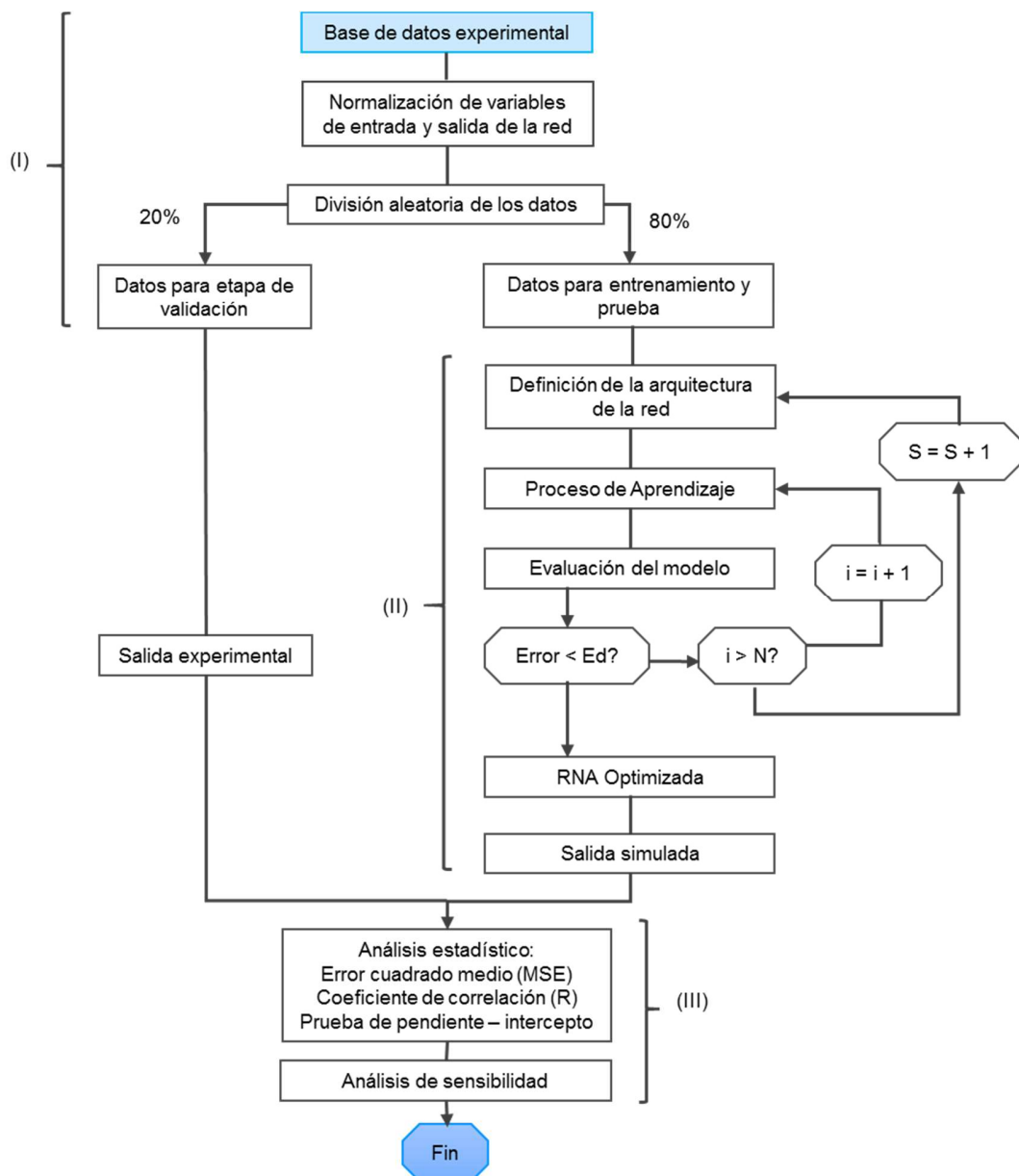


Figura 3.2 Representación esquemática de la metodología computacional para el desarrollo del modelo de RNA.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización del Biodiesel

4.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Al comparar los espectros FTIR de la [Figura 4.1](#) , se observan claramente señales características en los biodiesel de canola y soya que están ausentes en el diesel fósil de PEMEX, como son dos grupos de bandas de absorción propia de los esteres metílicos que lo conforman. Por ejemplo, en la región de longitud de onda entre $1300 - 1200\text{cm}^{-1}$ se encuentra un pico relacionado con el enlace C-O y en la región de bandas entre $1750 - 1730\text{cm}^{-1}$ se encuentra un pico muy intenso correspondiente al grupo carbonilo (C=O) propio de los esteres; siendo esta señal la mayor diferencia con respecto al espectro del diésel [80]. Para todos los espectros es común la banda de absorción entre $3000 - 2950\text{cm}^{-1}$, correspondiente a los enlaces CH₃-, CH₂- y CH- propio de carbonos alifáticos. Es importante destacar la ausencia de bandas entre $3600 - 3200\text{cm}^{-1}$ que indicaría la presencia del grupo hidroxilo (O-H), proveniente del catalizador utilizado en la reacción de transesterificación.

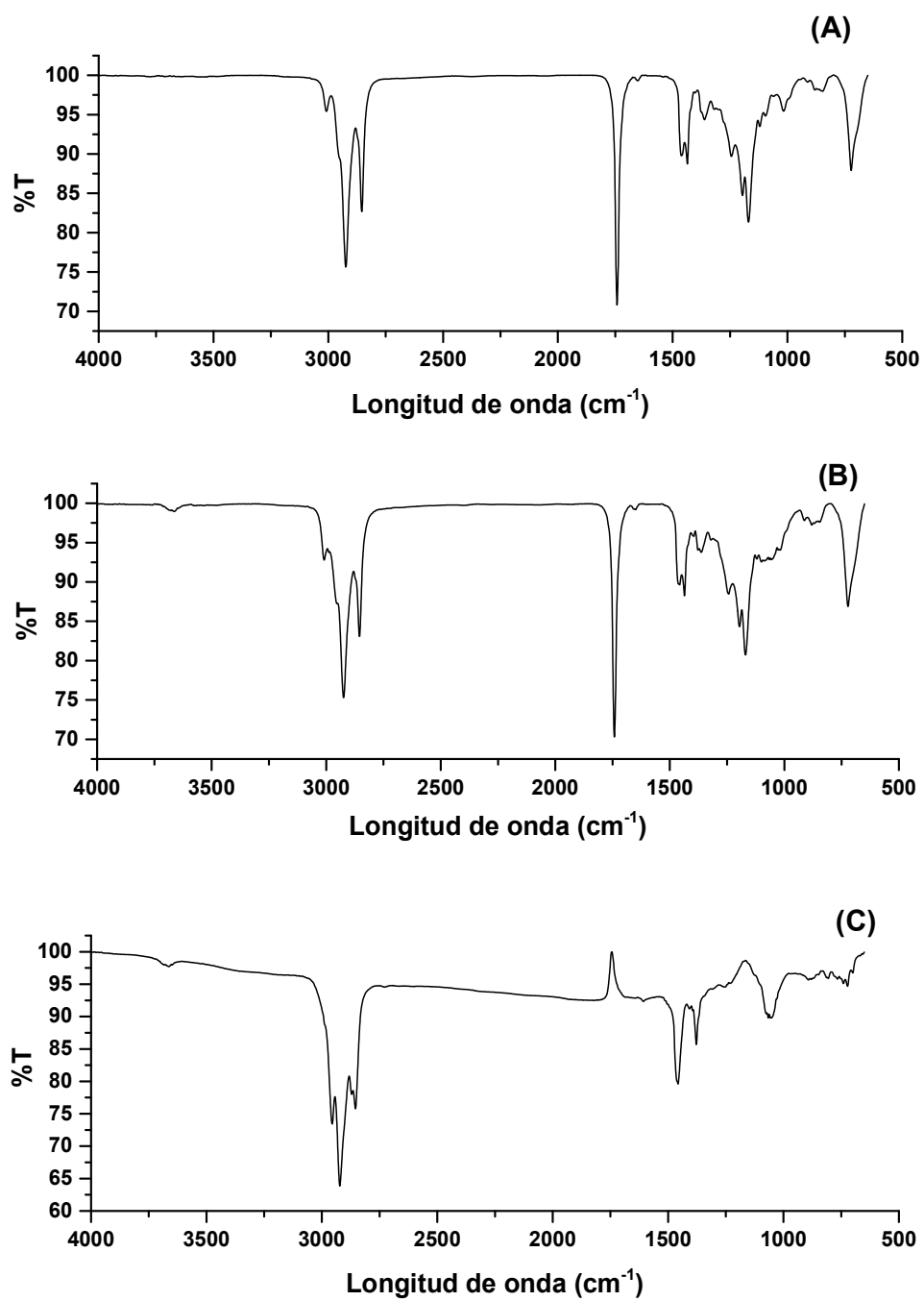


Figura 4.1 Espectros infrarrojos (FTIR) de los biodiesel producidos: (A) Canola, (B) Soya, (C) Diesel.

4.1.2 Propiedades físico-químicas

Las propiedades evaluadas son indicadores de la calidad del biocombustible. La densidad y la viscosidad del biodiesel dependen del perfil de ésteres alquílicos presentes y, en consecuencia, de las materias primas utilizadas para su producción. Los valores de estas propiedades (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se encuentran en correspondencia con otros reportados en la literatura [63,81,82]. Altos valores de viscosidad cinemática como los obtenidos para los biodiesel de pollo y cerdo, son un reflejo de la presencia de moléculas con un mayor número de átomos de carbono y/o moléculas con un mayor número de insaturaciones.

El número de ácidos totales determina la cantidad de ácidos grasos libres y otros tipos de ácidos responsables de la degradación del biocombustible. El contenido de agua, por otra parte, reduce el calor de combustión, acelera reacciones hidrolíticas en el biodiesel, aumenta su actividad corrosiva, favorece su degradación y el crecimiento de microorganismos los cuales pueden bloquear el sistema de inyección en el motor [2]. En su mayoría, los valores de acidez y humedad, son superiores a los especificados en la norma ASTM D6751-08 [83], factores a considerar en el estudio.

Tabla 4.1 Propiedades físico – químicas de biodiesel.

Propiedades/ Unidades	Biodiesel					Espec. ASTM [83]
	Canola	Soya	Pollo	Cerdo	B20 (20% canola + Diesel)	
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.8824	0.8852	0.8914	0.8913	0.8425	-
Viscosidad a 40°C, mm ² /s	4.4373	4.5582	9.0955	11.3833	3.07	1.9 - 6
Humedad, ppm	1500	1400	7090	4011	346.4	500 máx
Acidez, mgKOH/g	0.684	0.689	0.7	1.26	0.337	0.5 máx
Ácidos grasos libres, %	0.392	0.42	0.45	0.63	-	-

4.1.3 Cromatografía de Gases – Espectroscopía de Masas

Por cromatografía de gases acoplada a masas se pudo determinar la composición química de los diferentes medios objetos de estudio (

Tabla 4.2). Es de resaltar que los biodiesel de canola y soja son los de mayor porcentaje de ésteres mono y poliinsaturados, de acuerdo a la literatura, estas moléculas son susceptibles a procesos de oxidación, reconvirtiendo los ésteres metílicos a ácidos carboxílicos de cadena corta y otros compuestos que incrementan la actividad corrosiva del mismo [15]. Por otra parte los biodiesel de pollo y cerdo presentan en su composición, moléculas con 3 y 4 números de insaturaciones, que los hace más propensos a las reacciones de autooxidación; mientras que el B20 (20% de canola/diesel) además de los ésteres metílicos presentes puede presentar compuestos azufrados y de vanadio, provenientes del combustible fósil, que pueden afectar la superficie del metal.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.2 Análisis por CG-MS de ésteres metílicos de ácidos grasos de los diferentes biodiesel analizados.

Nombre (IUPAC) / Fórmula	Biodiesel, % de Área				
	Canola	Soya	Pollo	Cerdo	B20
Methyl (Z)-tetradec-11-enoate C ₁₅ H ₂₈ O ₂	0	0	0.315	0	0
Methyl tetradecanoate C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0	0	1.219	2.164	0
Methyl (7E,10E)-7,10-hexadecadienoate C ₁₇ H ₃₀ O ₂	0	0	0.252	0	0
Methyl (Z)-hexadec-9-enoate C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.533		9.72	4.079	
Methyl hexadecanoate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	8.022	15.777	24.787	22.606	1.823
Methyl 8-(2-hexylcyclopropyl)octanoate C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0	0	0	0.497	0
Methyl heptadecanoate C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0	0	0.238	0.576	0
Methyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	7.552	55.878	9.397	8.387	1.569

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Methyl (E)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0	0	17.139	13.622	0
Methyl (Z)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	73.787	18.361	26.522	31.094	15.869
Methyl (9Z,12Z,15Z)-octadeca- 9,12,15-trienoate C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.923	0.915	0	0	0
Methyl octadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	3.656	6.884	8.425	13.44	0.843
Methyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa- 5,8,11,14-tetraenoate C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0	0	0.313	0.459	0
Methyl (7E,10E,13E)-icosa- 7,10,13-trienoate C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0	0	0.35	0.199	0
Methyl (11E,13E)-11,13- icosadienoate C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0	0	0.408	0.997	0
Methyl (E)-icos-11-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₂	2.504	0.528	0.688	1.439	0.677
Methyl icosanoate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	1.49	0.906	0.227	0.441	0
Methyl docosanoate C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.799	0.752	0	0	0
Methyl (Z)-tetracos-15-enoate C ₂₅ H ₄₈ O ₂	0.351	0	0	0	0
Methyl tetracosanoate C ₂₅ H ₅₀ O ₂	0.383	0	0	0	0
Otros	0	0	0	0	79.219

4.2. Técnicas Electroquímicas

4.2.1 Potencial a Circuito Abierto

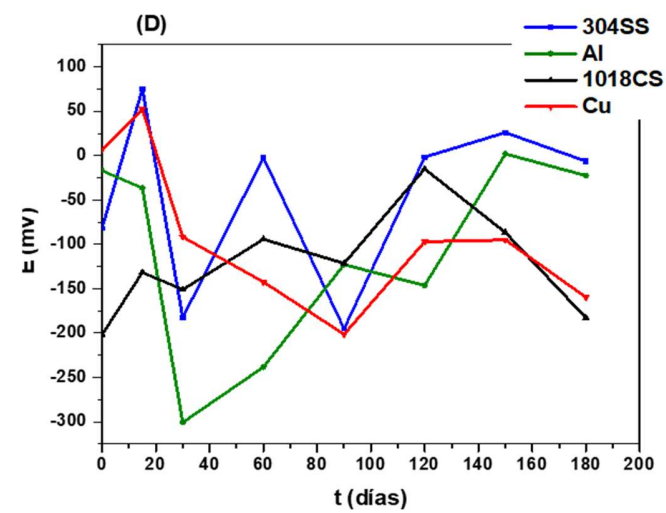
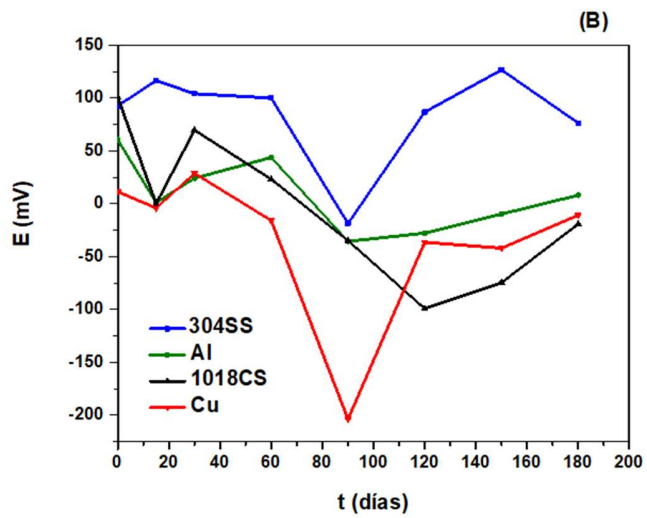
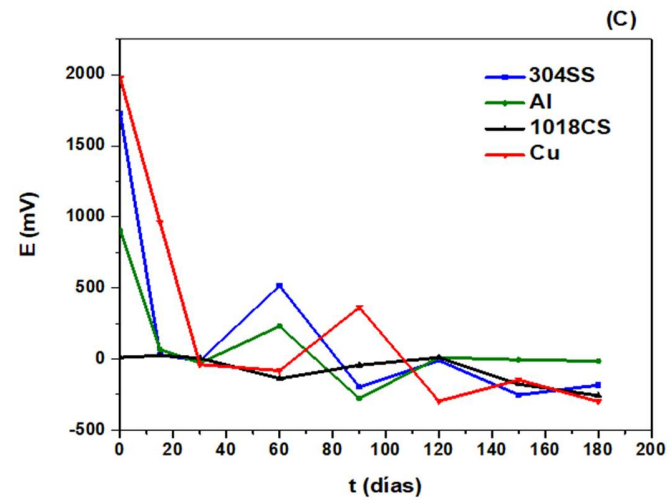
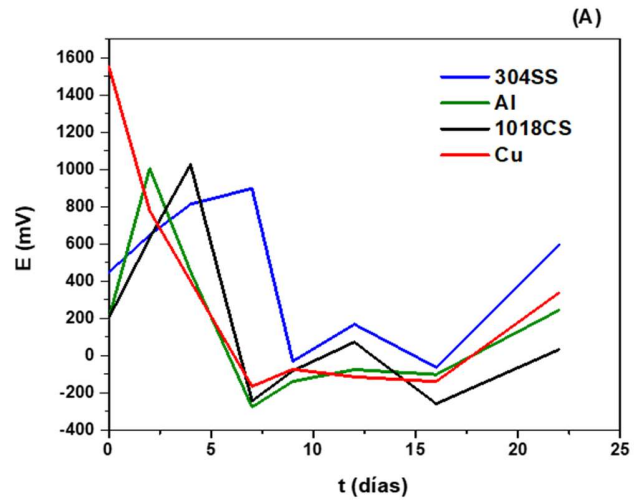
El potencial a circuito abierto es una medida de la probabilidad de corrosión de los metales en el medio. Un análisis general de las curvas de la Figura 4.2, nos muestra oscilaciones en los valores de potencial con el transcurso del tiempo y en algunos casos como por ejemplo los metales expuestos en biodiesel de canola y pollo se aprecia una tendencia a la disminución, es decir, hacia valores más negativos. Esto podría deberse a un aumento de la actividad corrosiva en la superficie de los metales debido a la oxidación y degradación del biodiesel, con la formación de algunos productos de corrosión. Los picos de caída y recuperación del potencial están asociados a los

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

procesos de picado y formación de una capa protectora o no, de productos de corrosión.

El 1018CS y el Cu fueron los metales con menor valor de potencial en cada biodiesel, mientras que el 304SS presentó un valor más noble en cada medio analizado. Valores nobles de potencial indica que los metales son menos propensos a ser atacados por las especies agresivas presentes, si el potencial toma valores más electronegativos aumenta la probabilidad de corrosión.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



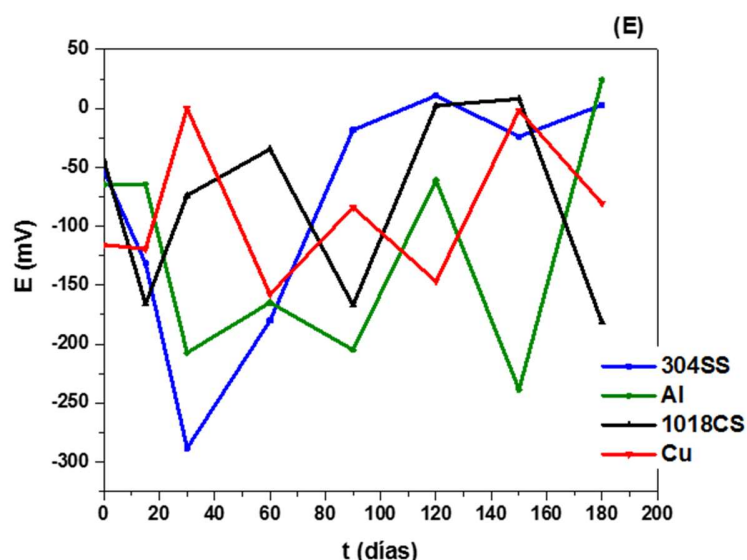


Figura 4.2 Comportamiento del potencial de media celda en función del tiempo para metales expuestos en biodiesel: (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.

4.2.2 Ruido Electroquímico

Las oscilaciones estocásticas de potencial y/o corriente generadas espontáneamente por reacciones de corrosión (reacciones de oxidación – reducción), es lo que se conoce como ruido electroquímico. Esta técnica es particularmente adecuada para estudiar la corrosión localizada y proporciona información de utilidad en la comprensión de los procesos de iniciación, crecimiento y repasivación de las picaduras.

Las [Figura 4.3](#) a [Figura 4.7](#) presentan en detalle las señales de ruido electroquímicos o series de tiempo en corriente para los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu expuestos a los biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20 a temperatura ambiente por un período máximo de 180 días.

En condiciones experimentales, una vez que ocurre la corrosión, el flujo de corriente anódica es consumido por: (i) carga de doble capa, (ii) disolución de la capa pasiva formada en la superficie metálica, y/o (iii) reacciones farádicas en la interface metal / aceite. Rápidos transitorios y de alta intensidad, como los que se observan fundamentalmente para el acero inoxidable y el aluminio, controlan el mecanismo de formación de la picadura. Lo anterior se debe al proceso de competencia entre la nucleación de las picaduras y la repasivación de la película de óxido superficial, también a la adsorción de las especies agresivas del medio [84,85]. Además, los transitorios observados en el 304SS, revelan un comportamiento más localizado, es decir, un mayor número de transitorios y de mayor amplitud.

Las figuras antes mencionadas muestran dos diferentes tiempos de inmersión, el inicio y final de prueba. Primeramente, es de resaltar que el valor medio de densidad de corriente aumenta al finalizar el período de exposición de los metales al medio, siendo un indicador de ataque o corrosión en sus superficies. Por otra parte, se aprecia un cambio en el patrón de ruido con el aumento del tiempo de inmersión, esta diferencia puede estar vinculada a un cambio en el tipo de corrosión, mayor resistencia a la transferencia de carga que redundaría en una mayor resistencia a las picaduras, comportamiento observado en el 304SS y cambios en el espesor y/o composición de la película de óxido formada o mayor superficie dañada, corrosión generalizada, como por ejemplo para el 1018CS y el Cu [85–87].

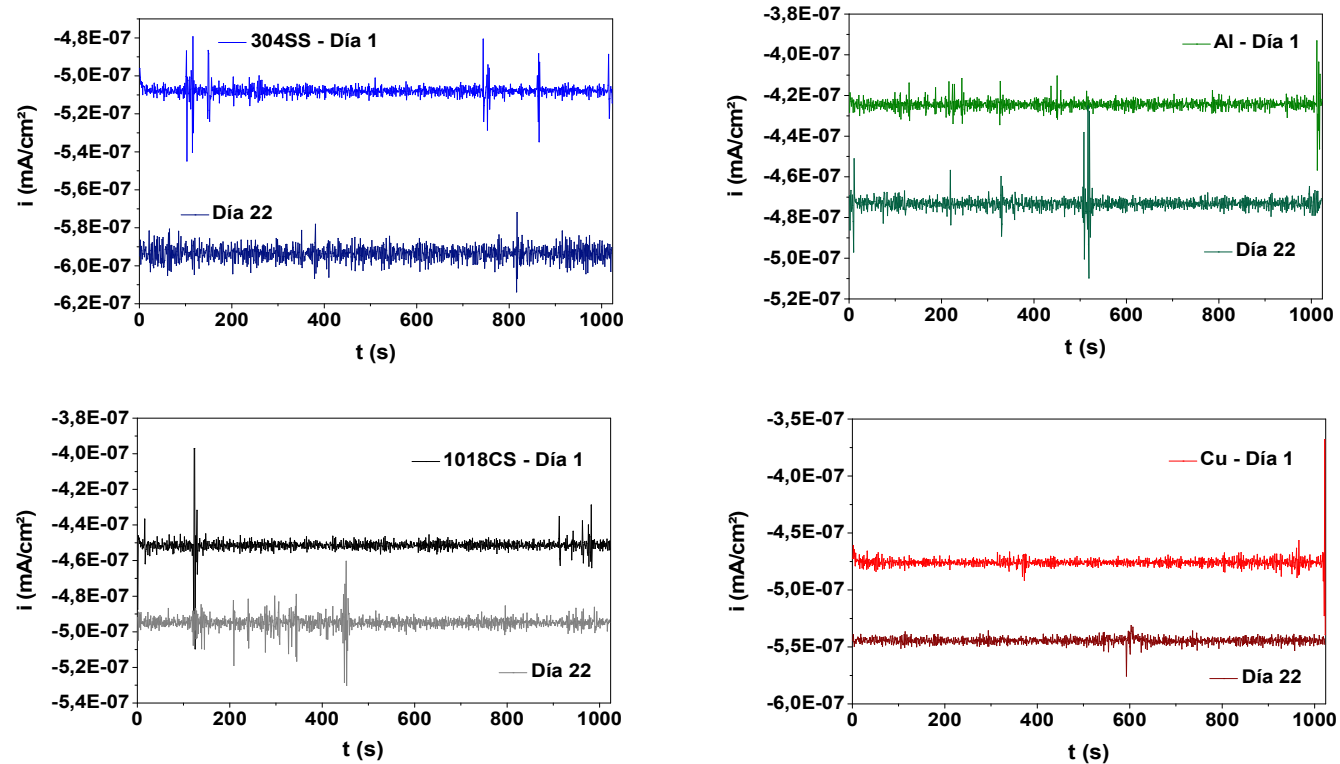


Figura 4.3 Ruido electroquímico en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Canola al inicio y final de prueba.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

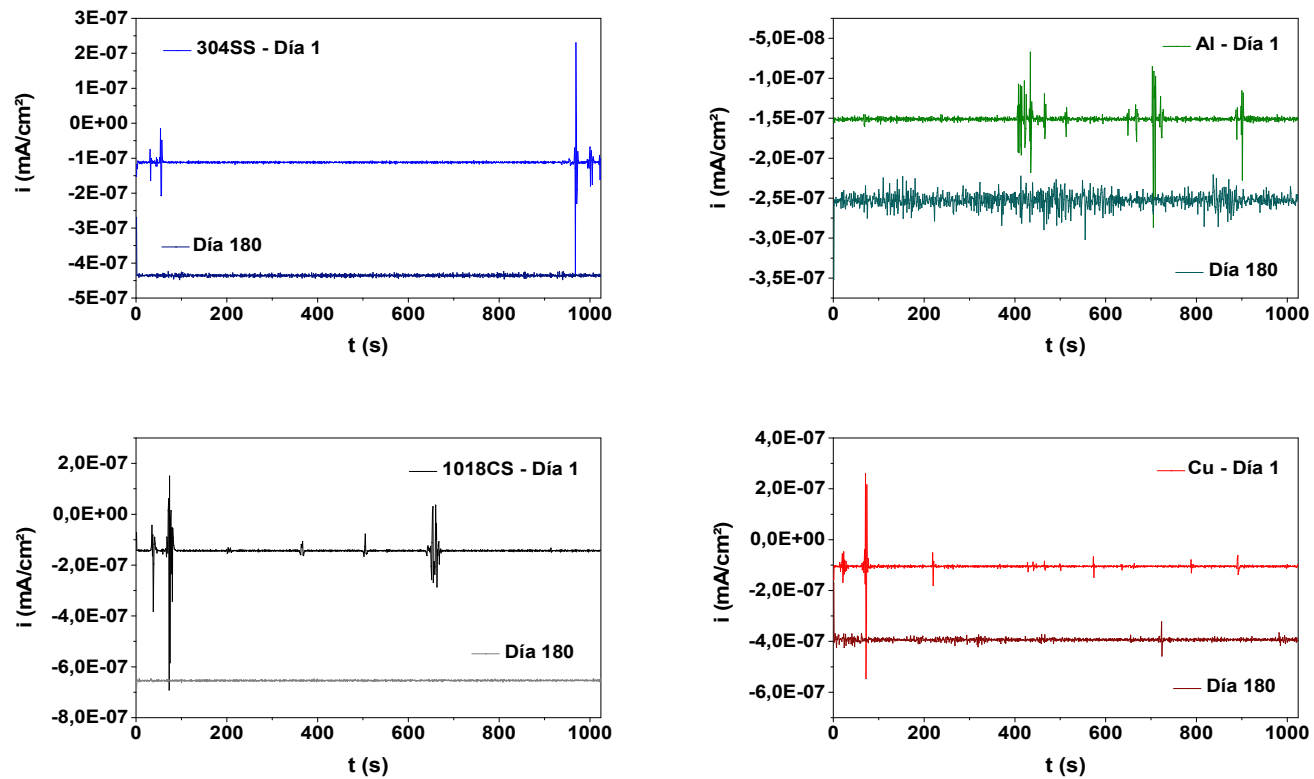


Figura 4.4 Ruido electroquímico en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Soya al inicio y final de prueba.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

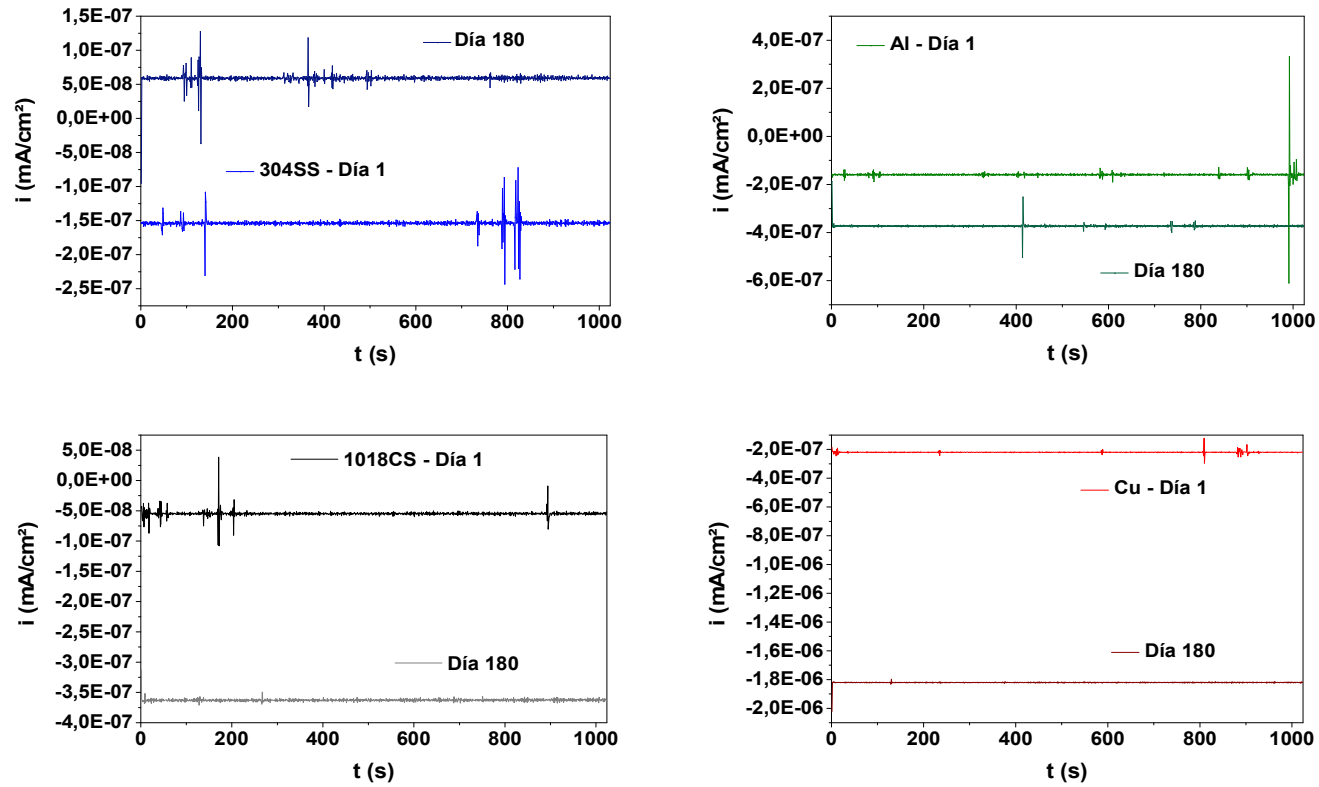


Figura 4.5 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Pollo al inicio y final de prueba.

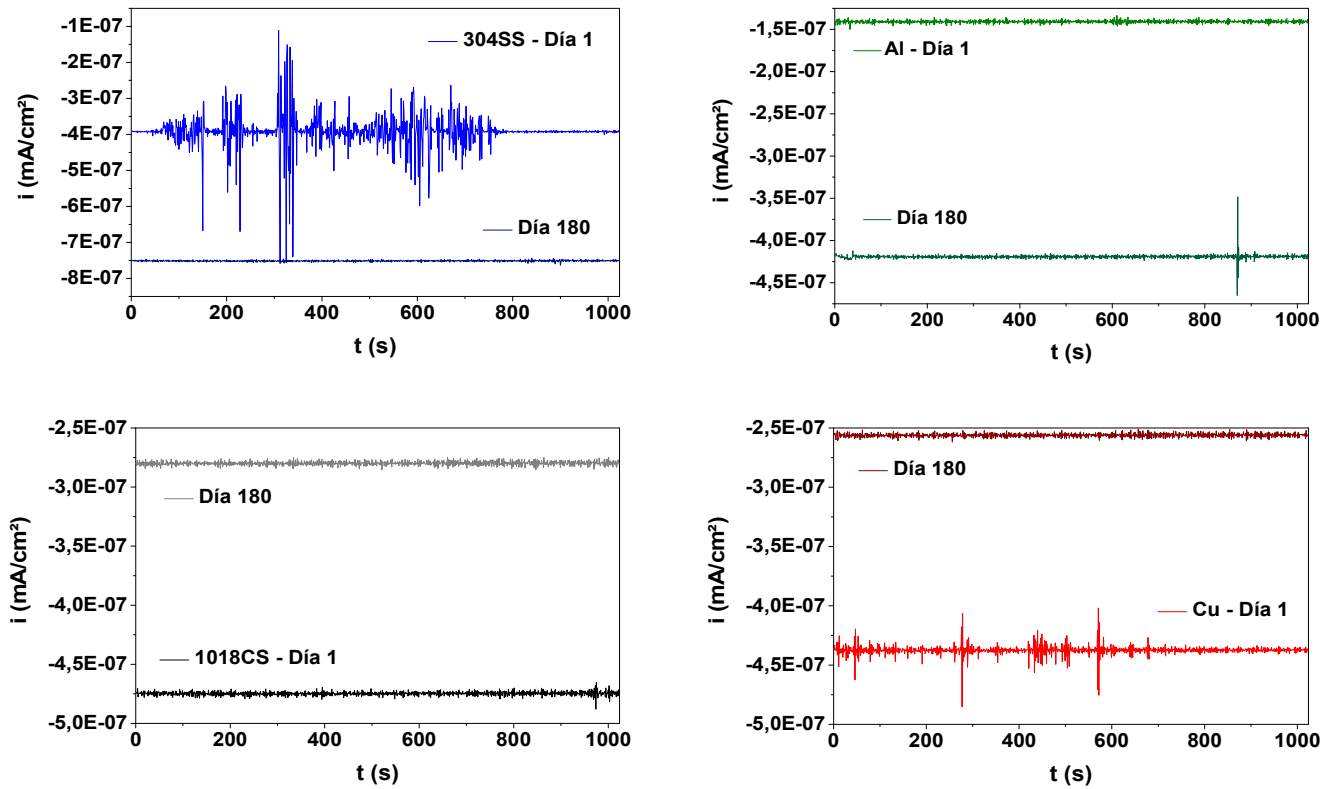


Figura 4.6 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en biodiesel de Cerdo al inicio y final de prueba.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

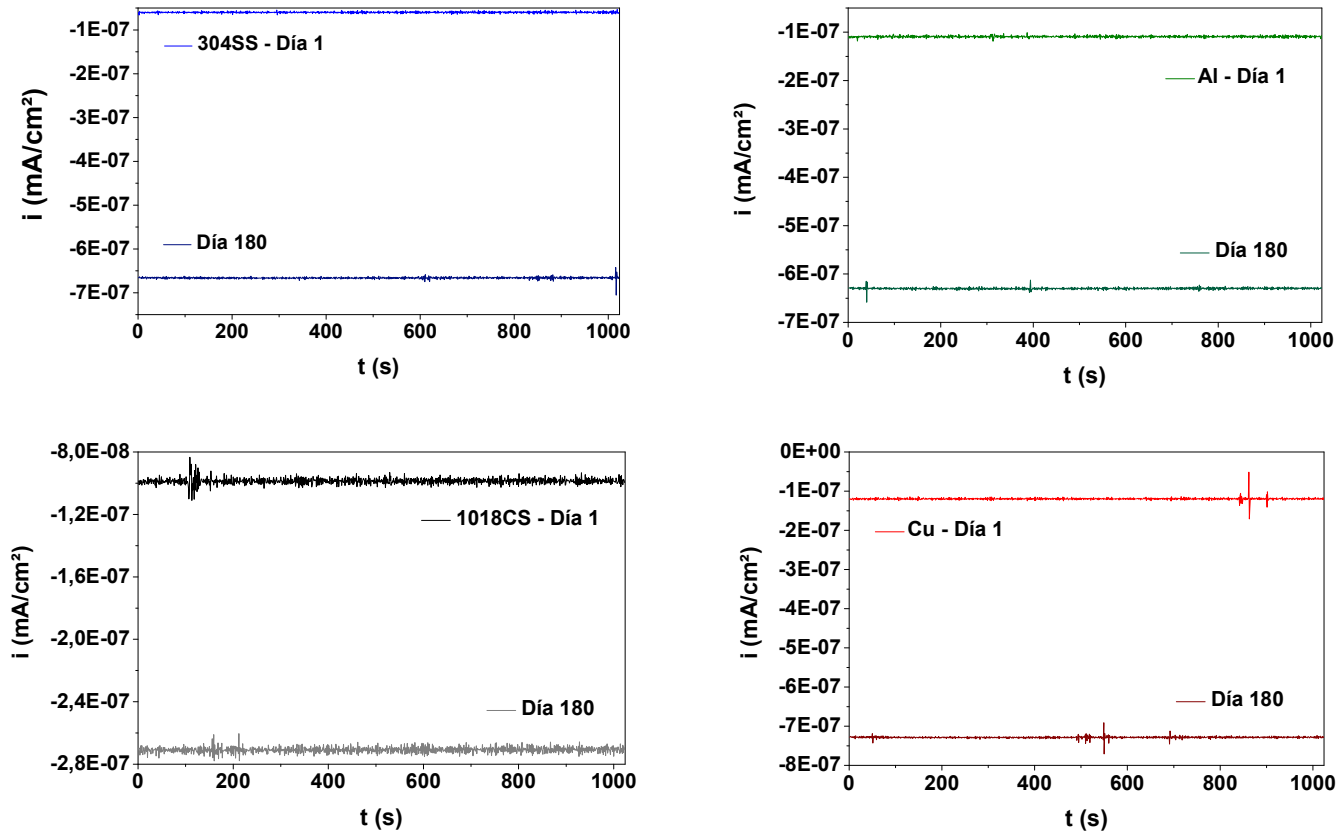


Figura 4.7 Series de tiempo en corriente de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en B20 al inicio y final de prueba

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

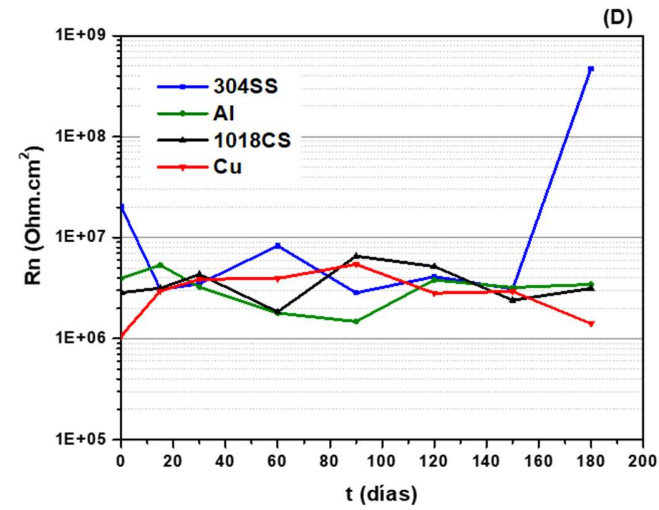
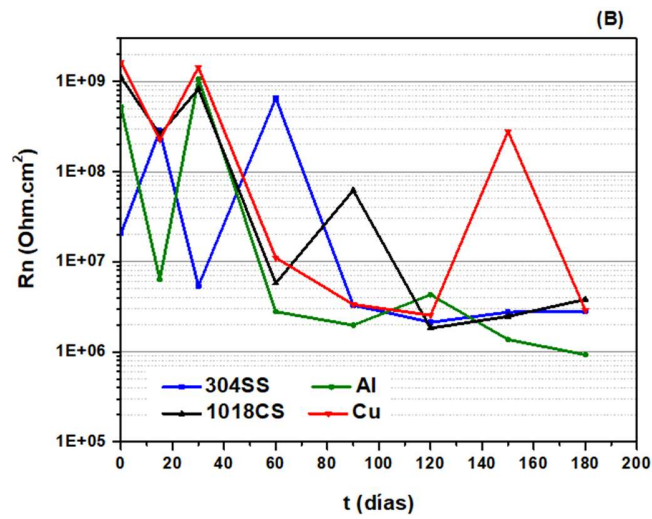
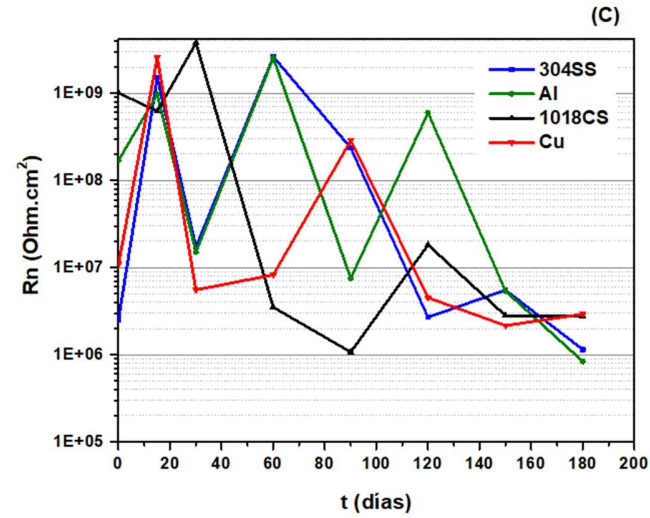
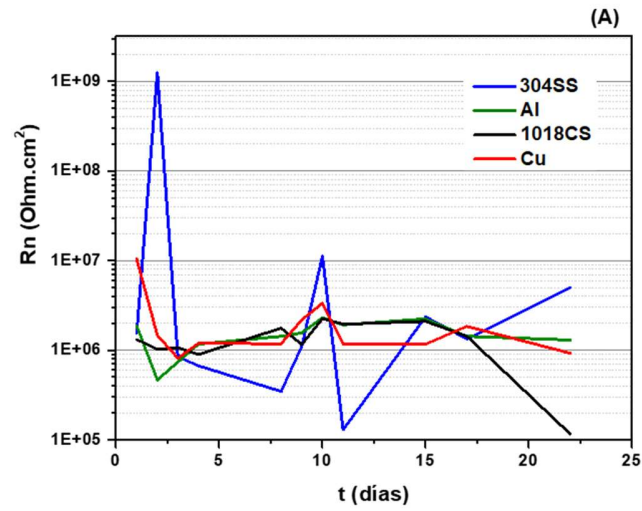
El análisis de los datos de ruido electroquímico en el dominio del tiempo implica el cálculo de la resistencia de ruido, que no es más que la relación entre la desviación estándar de potencial y la desviación estándar de la corriente. Los resultados obtenidos para este parámetro se aprecian en la [Figura 4.8](#). De manera general, todas las gráficas presentan similar comportamiento a excepción de los metales expuestos en biodiesel de soya y pollo, donde se aprecia una ligera tendencia a la disminución de los valores de resistencia. Los picos observados son debido a que la técnica de ruido electroquímico es capaz de detectar los pequeños cambios de potencial y corriente de manera localizada en la superficie del metal.

La [Tabla 4.3](#) recopila los valores de dicho parámetro una vez transcurrido el período de exposición, los cuales se encuentran en un intervalo entre 1 y 6 MOhm/cm², a excepción del acero al carbono que en los biodiesel de soya y canola presenta un menor valor.

Tabla 4.3 Resistencia de ruido electroquímico de metales en biodiesel.

Biodiesel	Rn, Ohm.cm ²			
	304SS	Al	1018CS	Cu
Canola	5.01E+06	1.30E+06	1.16E+05	9.25E+05
Soya	1.59E+06	1.15E+06	4.80E+05	1.18E+06
Pollo	1.15E+06	8.38E+05	2.75E+06	2.92E+06
Cerdo	4.71E+08	3.45E+06	3.15E+06	1.41E+06
B20	2.12E+06	2.19E+06	3.26E+06	1.82E+06

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



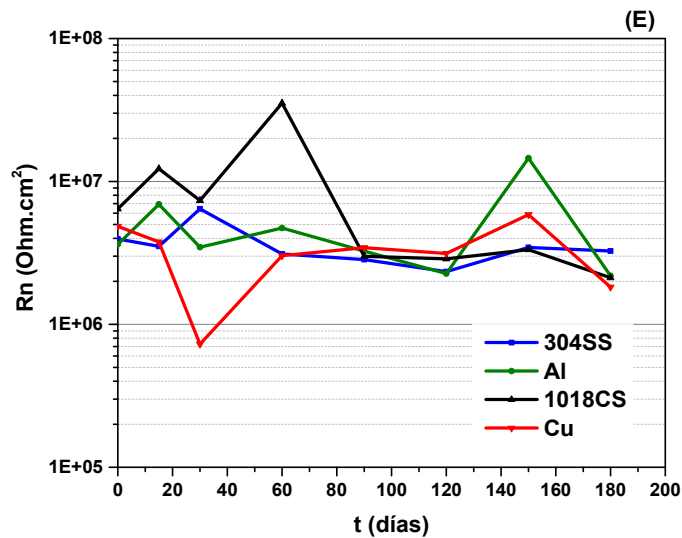
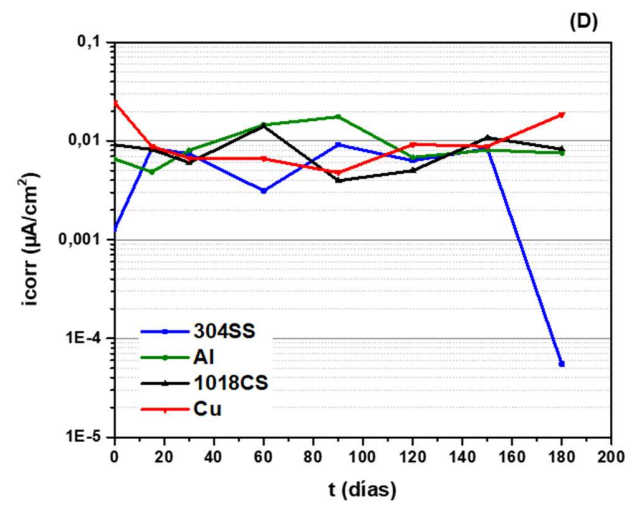
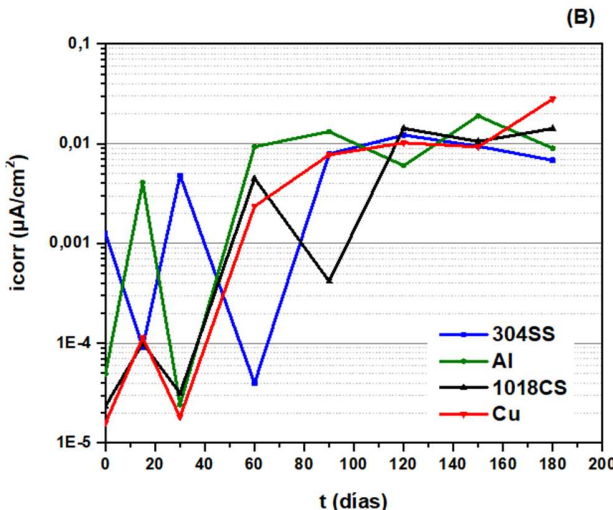
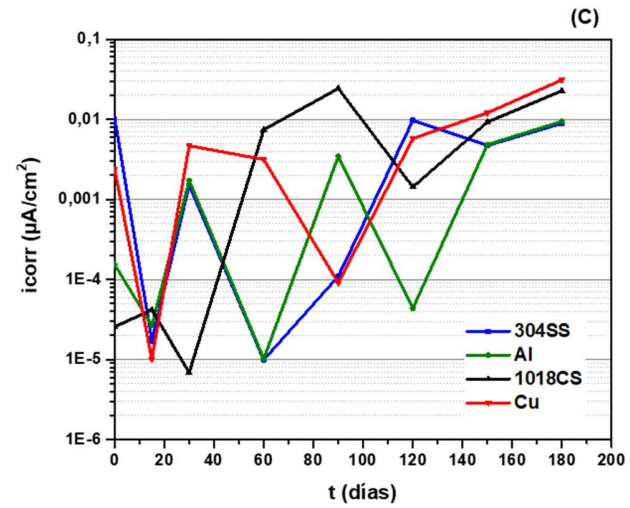
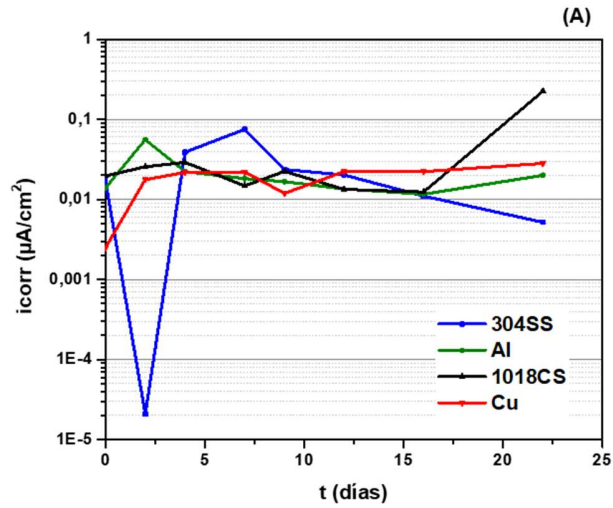


Figura 4.8 Resistencia de ruido electroquímico de metales en los biodiesel: (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.

La velocidad de corrosión (I_{corr}) se determinó a partir de los valores de resistencia de ruido electroquímico, de acuerdo a las ecuaciones 2.15 y 2.16 y considerando una constante de proporcionalidad de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel $B = 26$ mV.

Los resultados obtenidos se muestran en la [Figura 4.9](#), donde se puede observar un ligero incremento de la velocidad de corrosión con el aumento del tiempo de exposición de los metales en biodiesel. Cabe destacar que dicha tendencia es más apreciable en los biocombustibles de soya y pollo, donde se obtiene en promedio un valor de $1E-04$ $\mu A/cm^2$ al inicio de la prueba y un valor final de 0.03 $\mu A/cm^2$. Por otra parte, los metales como el 1018CS y el Cu son los más susceptibles a los procesos de oxidación y reducción en estos medios.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



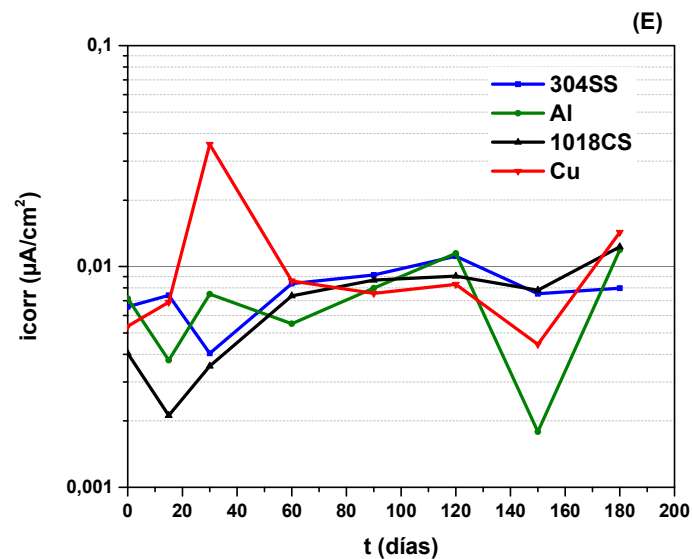
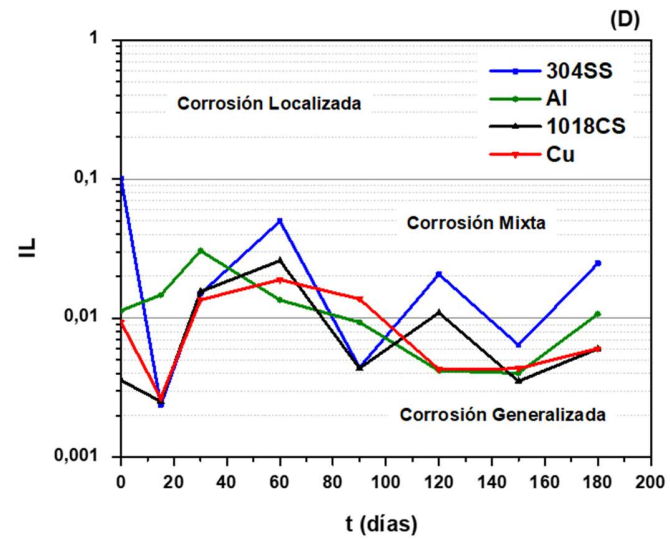
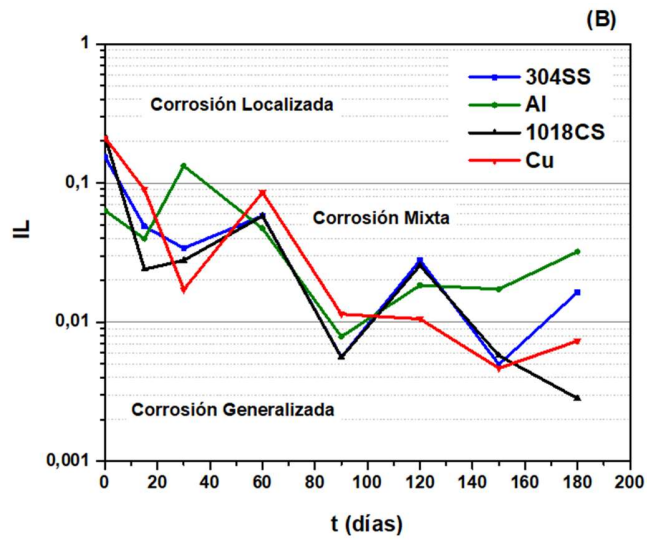
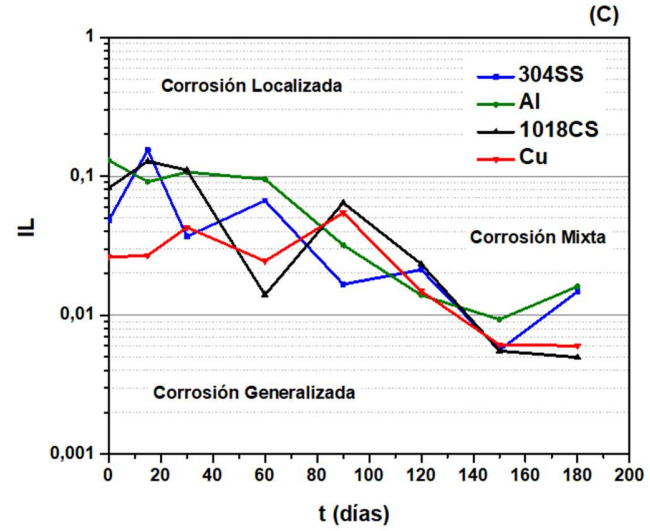
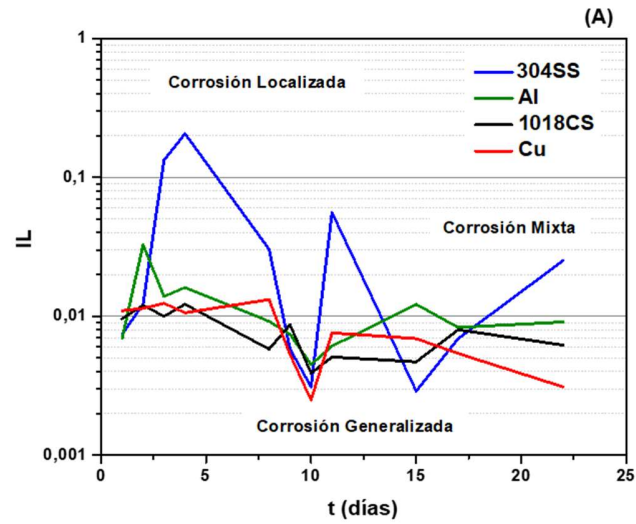


Figura 4.9 Velocidad de corrosión vs tiempo del 304SS, Al, 1018CS y Cu expuestos a los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.

De manera general, las velocidades de corrosión calculadas alcanzan un valor máximo de $0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, las cuales pueden ser consideradas despreciables o pequeñas; a excepción del 1018CS en biodiesel de canola que alcanzó un valor de $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Para identificar el tipo de corrosión en la superficie de los electrodos se toma como base el cálculo del índice de localización (IL), el cual es la relación entre la desviación estándar y la raíz cuadrática media de la corriente. Valores de IL entre 1 y 0.1, indican que el metal es altamente susceptible a la corrosión localizada; entre 0.01 y 0.001 es un indicador de corrosión generalizada o uniforme y valores en el intervalo de 0.1 y 0.01, mostrarían un comportamiento mixto, la combinación de ambos tipos de corrosión.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



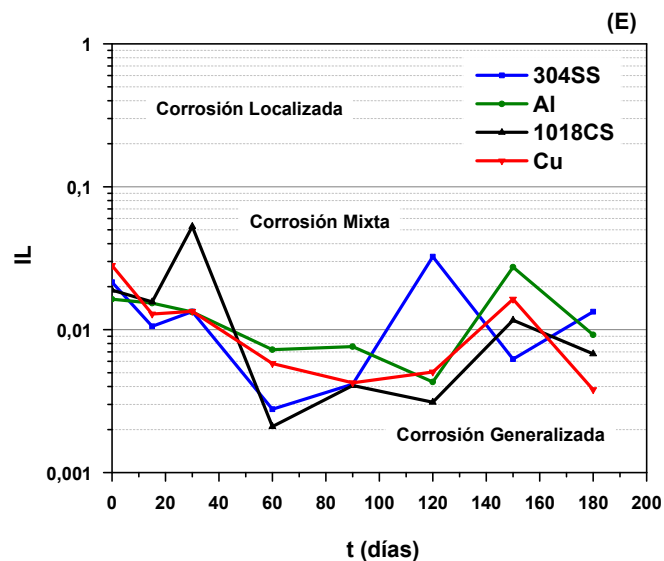


Figura 4.10 Variación de los valores de IL vs tiempo de los metales inmersos en los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.

De acuerdo a la [Figura 4.10](#) se observa que los valores de IL son iguales o inferiores a 0.1, a excepción de los metales 304SS y Al donde se aprecia una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada durante los primeros días de prueba. Una vez finalizado el tiempo de inmersión de los metales en los diferentes biodiesel, podemos apreciar que los valores obtenidos de IL para el 304SS y el Al se encuentran en la zona de corrosión mixta que significa pequeñas zonas de corrosión localizada diseminadas en toda la superficie metálica. Por otra parte, los resultados alcanzados para el 1018CS y el Cu revelan una mayor susceptibilidad a la corrosión generalizada. Dicho comportamiento lo podemos corroborar en la [Figura 4.11](#).

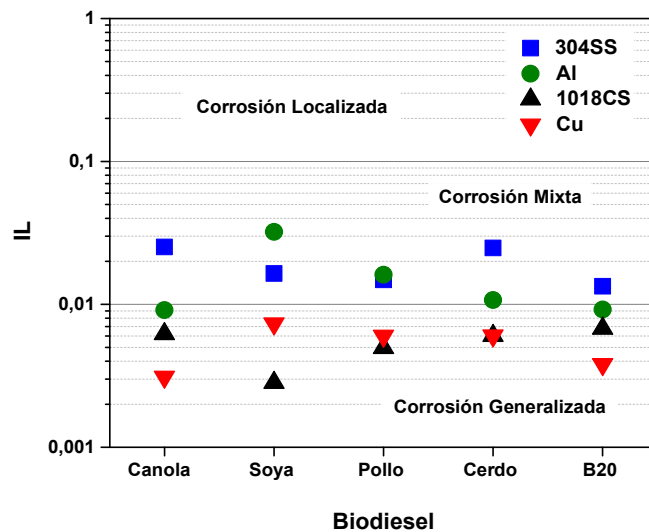


Figura 4.11 Comparación de los resultados de IL para todos los metales al finalizar su inmersión en los diferentes medios.

4.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica nos permite definir los mecanismos de corrosión. El vector de impedancia obtenido representa una combinación de resistencias y reactancias; el eje horizontal es la parte real de la impedancia, componente resistivo y el eje vertical es el componente imaginario asociado a reactancias capacitivas o inductivas. Las [Figura 4.12](#) a [Figura 4.16](#) representan los diagramas de Nyquist registrados para los metales, 304SS, Al, 1018CS y Cu inmersos en los biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20, en función del tiempo.

Para los metales inmersos en los biodiesel derivados de aceites vegetales (canola y soya), se aprecia un semicírculo simple, deprimido y capacitivo en todos los valores de frecuencia con su centro en el eje real, lo que indica un proceso de corrosión controlado por la transferencia de carga. La forma del

semicírculo no cambia en el tiempo, lo que sugiere que el mecanismo de corrosión se mantuvo inalterado. En los diagramas se observa una disminución del diámetro del semicírculo con el aumento del tiempo de exposición al medio, lo que sugiere un incremento en los procesos de oxidación – reducción en la interface metal / electrolito, debido a la formación de especies agresivas por la degradación del biodiesel y la formación de productos de corrosión protectores o no sobre la superficie metálica.

Los diagramas de Nyquist para los metales en los biodiesel de pollo y cerdo muestran un semicírculo capacitivo durante los primeros 90-120 días de exposición, que indican control por transferencia de carga; sin embargo, a partir de los 120 días, los datos describen un semicírculo capacitivo a valores de frecuencia altos e intermedios, y un rizo inductivo a valores de frecuencia más bajos, debido a la adsorción / desorción de las especies agresivas o a cambios en la película de productos de corrosión formada. El comportamiento obtenido en el tiempo inicial de prueba para el 304SS y el Al en ambos biodiesel y a bajas frecuencias, revela un incremento de la impedancia imaginaria similar a la impedancia real asociado con un fenómeno característico de control por difusión de las especies agresivas en el medio.

En el medio B20, conformado con un 20% de biodiesel de canola y diesel fósil, se observan todos los comportamientos antes mencionados, control por difusión para el 304SS en el tiempo inicial de prueba, semicírculos capacitivos con su centro en el eje real, que indica control por transferencia de carga y semicírculos inductivos obtenidos para el Al, 1018CS, Cu a los 120 – 150 días, asociados con procesos de absorción y desorción de especies o cambios en la película formada.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

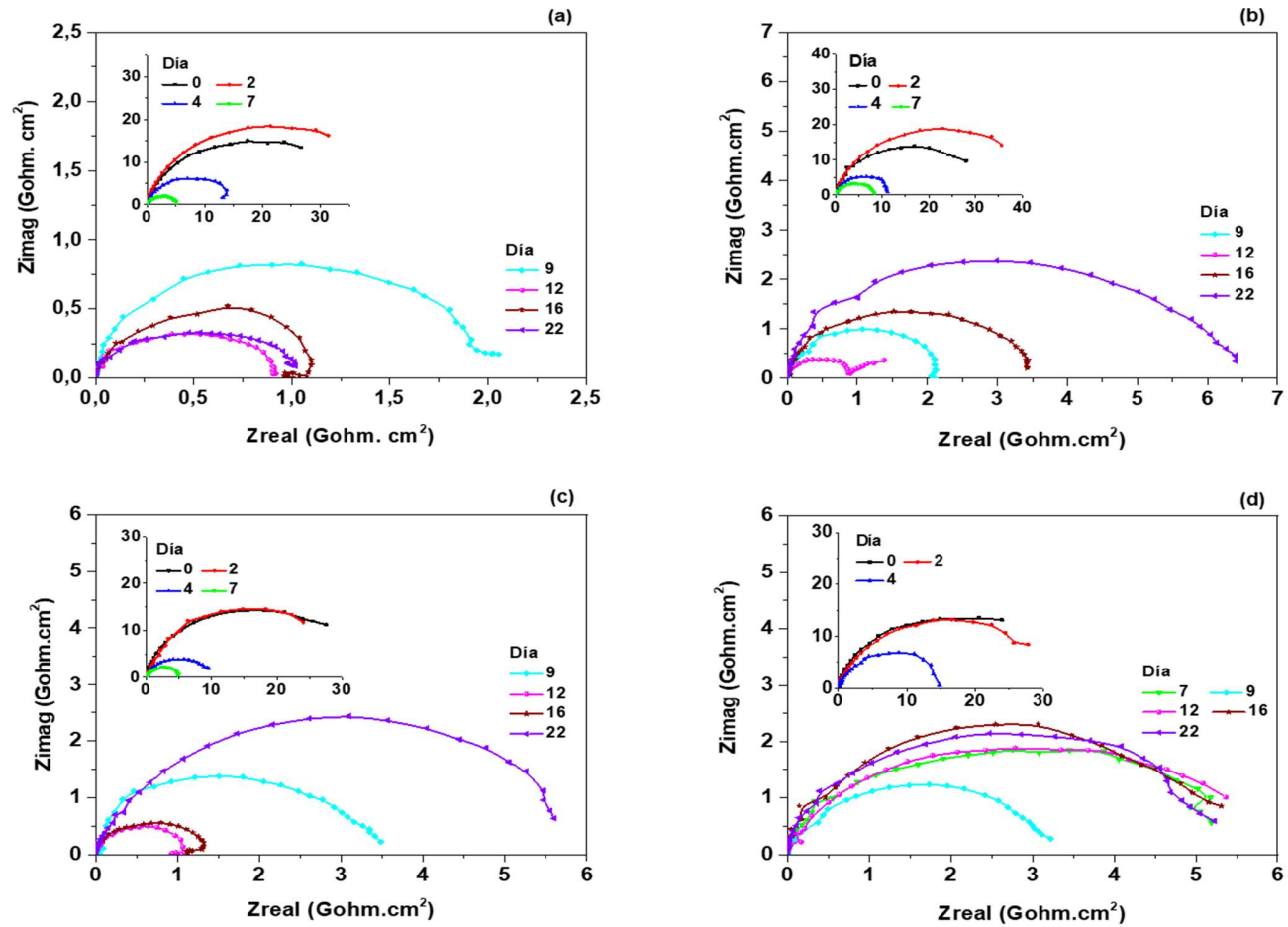


Figura 4.12 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de canola.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

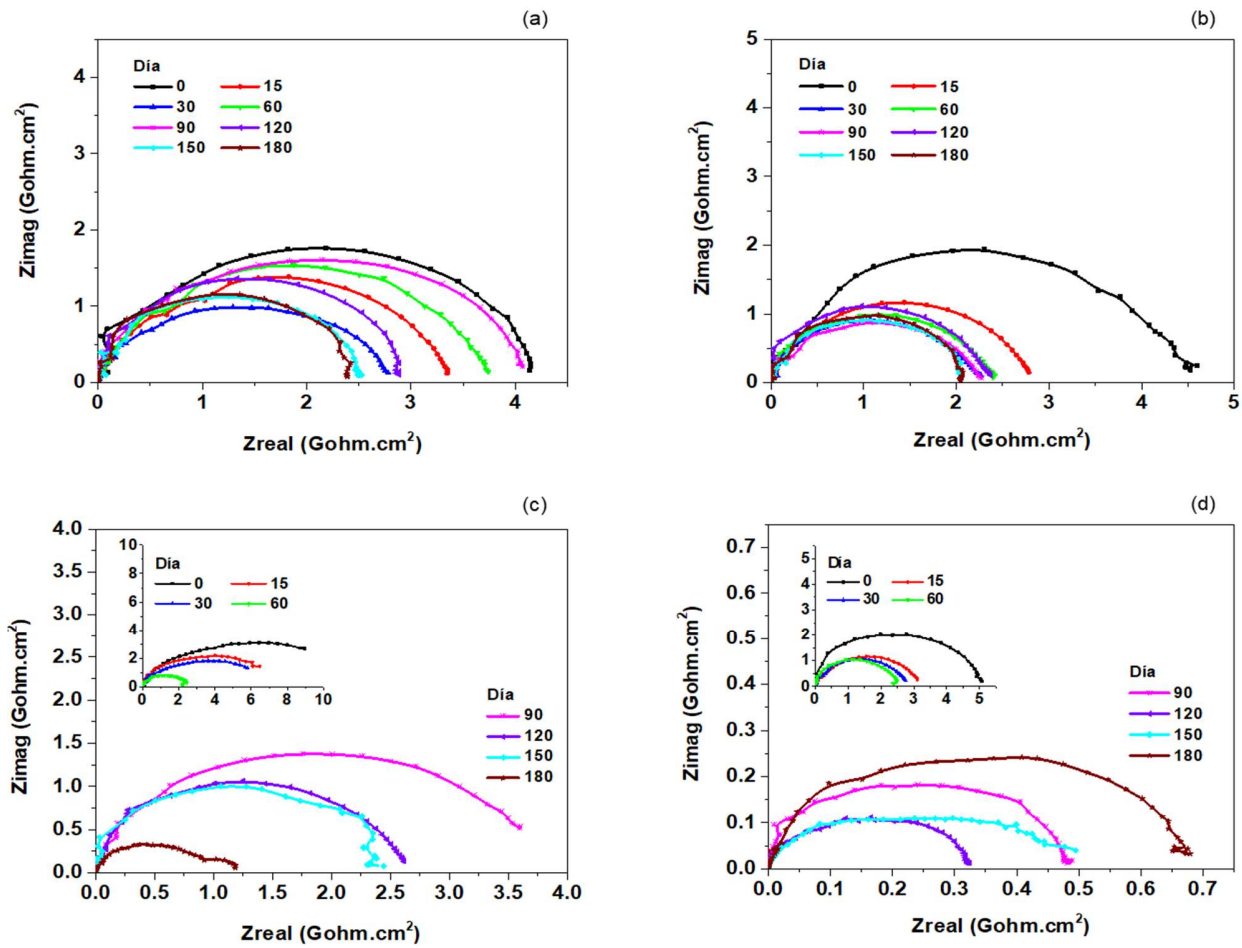


Figura 4.13 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de soya.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

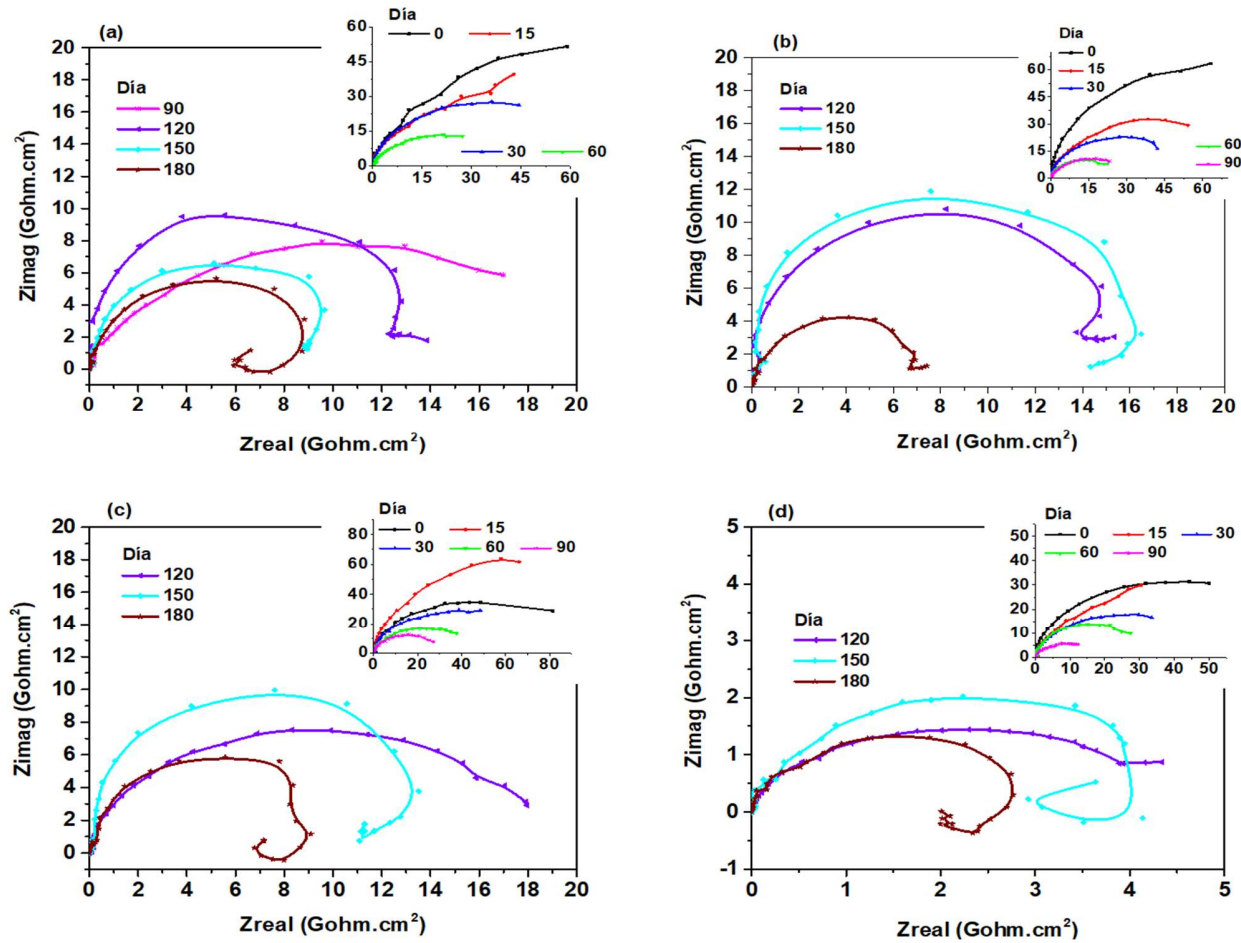


Figura 4.14 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de pollo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

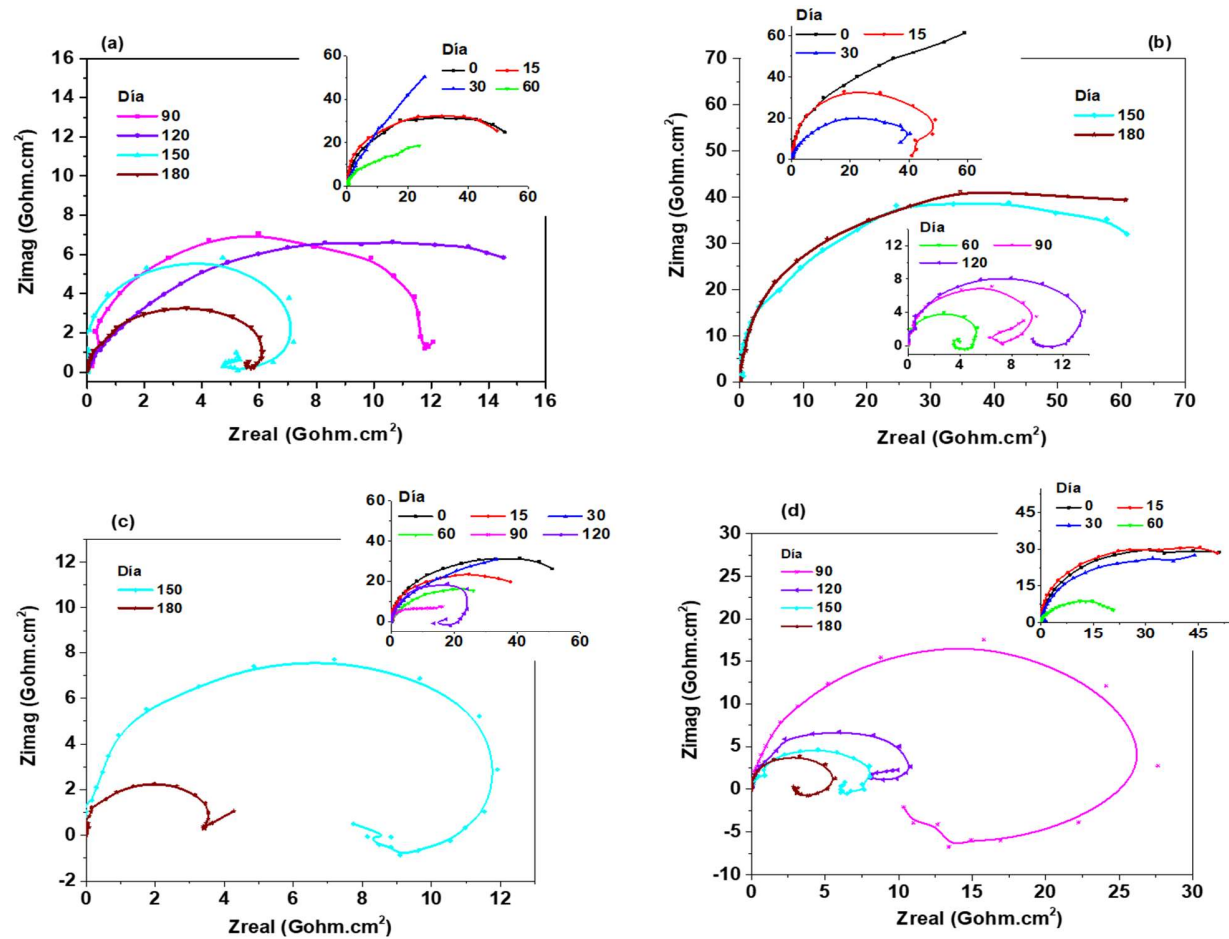


Figura 4.15 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en biodiesel de cerdo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

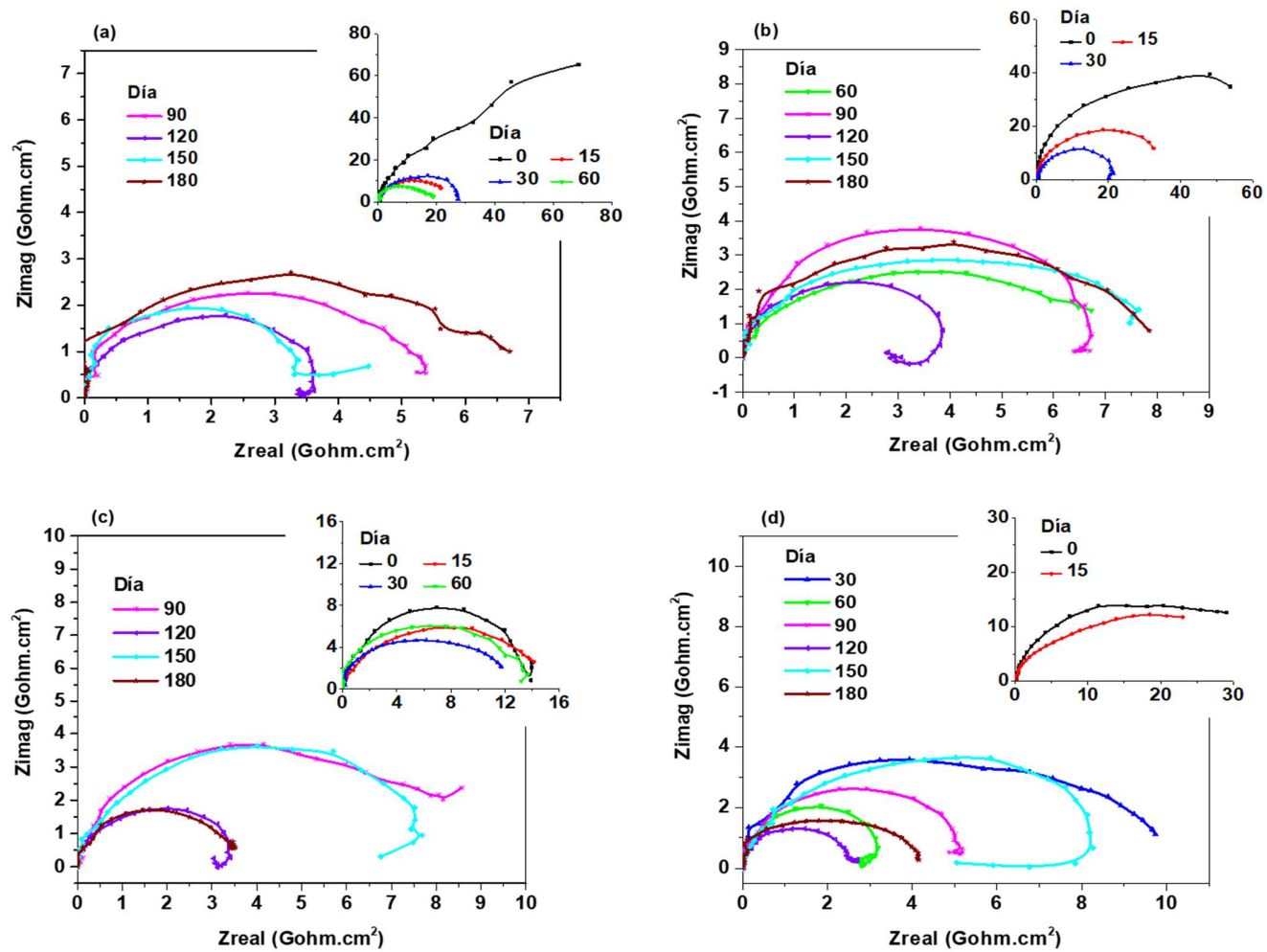


Figura 4.16 Diagramas de Nyquist de metales, (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu, inmersos en B20.

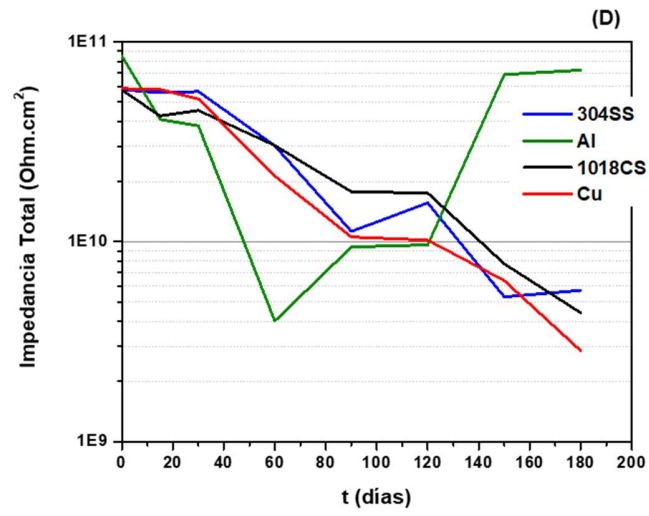
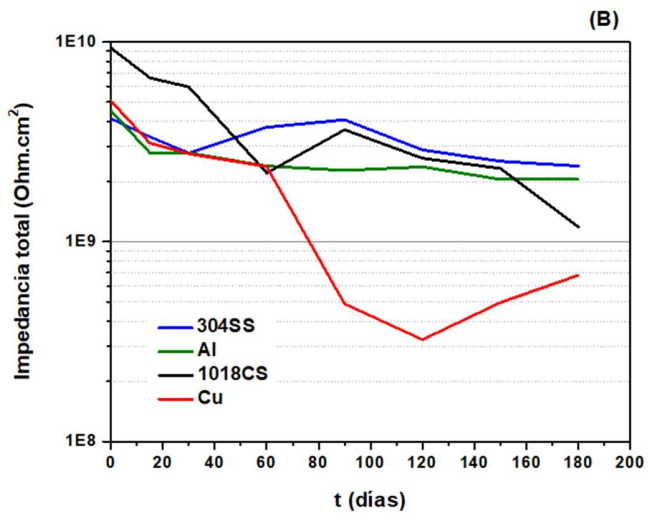
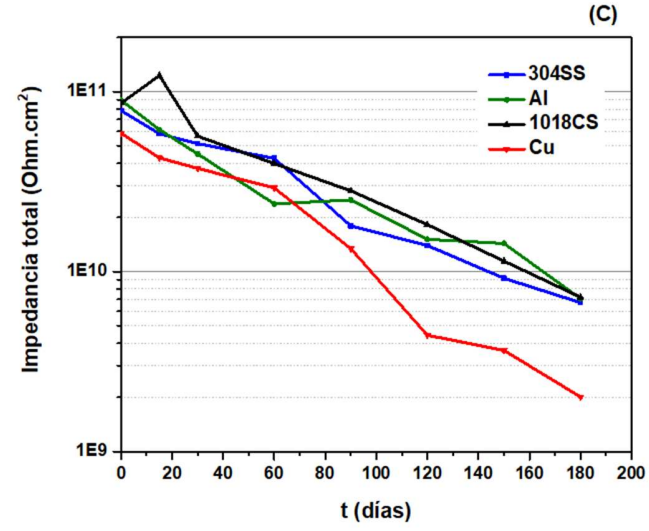
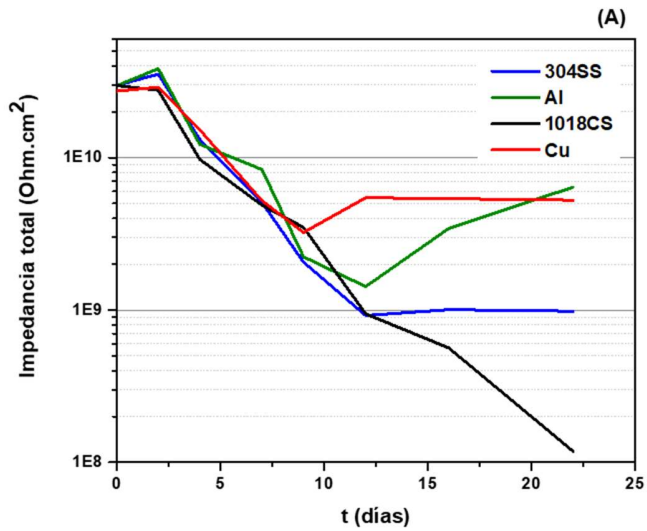
Otra alternativa de análisis de los resultados de impedancia es a partir de los diagramas de bode, gráficos del logaritmo del módulo de la impedancia y ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia. El comportamiento a altos valores de frecuencia se atribuye a la resistencia de la solución, las frecuencias medias y bajas están asociadas a procesos característicos (procesos corrosivos) en la interface metal / electrolito (biodiesel).

Los diagramas de Bode de las Figura B.1 a Figura B.5 del apéndice B, muestran una variación del módulo de la impedancia con la frecuencia en un intervalo entre 20000 – 1 Hz, lo que indica un comportamiento capacitivo; entre 1 – 0.05 Hz, el módulo de la impedancia no cambia con la magnitud de la frecuencia, típico de un comportamiento resistivo [26].

Los valores de resistencia de la solución se encuentran en el orden de 10^5 Ohm/cm² y a bajas frecuencias los valores de ángulo de fase se acercan a 0°, ambos criterios son un indicador de un sistema altamente resistivo.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** representa los valores de impedancia total en función del tiempo de exposición de los metales en biodiesel, en la misma se aprecia una tendencia a la disminución de dichos valores con el incremento del tiempo, lo que se traduce en un disminución de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y un aumento de la velocidad de corrosión (i_{corr}). En general, el 1018CS y el Cu, son los metales con un menor valor de impedancia, lo que indica menor valor de resistencia y mayor susceptibilidad a la corrosión en estos medios.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



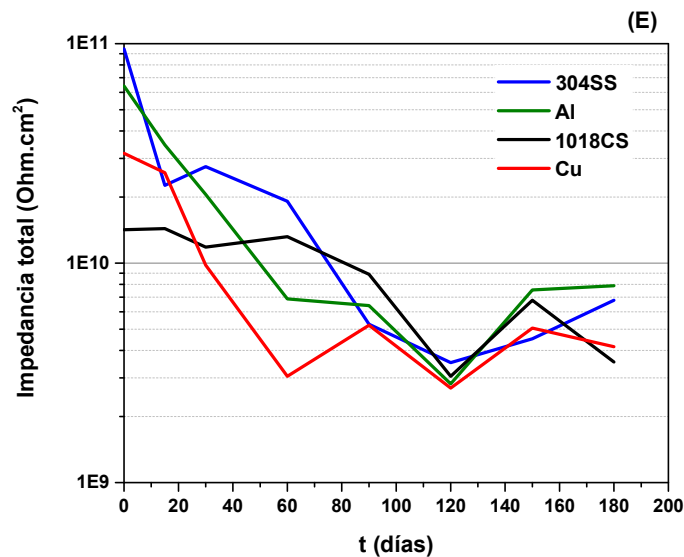


Figura 4.17 Valores de impedancia total vs tiempo de metales en los biodiesel; (A) canola, (B) soya, (C) pollo, (D) cerdo y (E) B20.

La impedancia total es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y es la suma de la resistencia de la solución, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la película formada por los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica. La [Tabla 4.4](#) recopila los valores de dicho parámetro una vez finalizado el tiempo de exposición de los metales 304SS, Al, 1018CS y Cu en los diferentes biocombustibles, los cuales resultan ser superiores a $1E+08$ Ohm/cm². Estos resultados se traducen en valores elevados de resistencia que en términos prácticos significaría una actividad corrosiva despreciable o pequeña.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.4 Impedancia total de metales como el 304SS, Al, 1018CS y Cu en los biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20.

Biodiesel	Impedancia total, Ohm.cm ²			
	304SS	Al	1018CS	Cu
Canola	9.83E+08	6.41E+09	1.18E+08	5.26E+09
Soya	2.39E+09	2.05E+09	1.19E+08	6.80E+08
Pollo	6.72E+09	7.07E+09	7.20E+09	2.01E+09
Cerdo	5.71E+09	7.23E+10	4.41E+09	2.85E+09
B20	6.77E+09	7.89E+09	3.55E+09	4.16E+09

Los valores obtenidos de impedancia total y resistencia de ruido electroquímico presentan una tendencia a la disminución con el aumento del tiempo de exposición de los metales al biodiesel, es decir, por ambas técnicas se logra similar comportamiento; sin embargo los resultados de impedancia total son superiores a los de ruido electroquímico en 3 órdenes de magnitud, esto se debe a que la impedancia agrupa los valores de resistencia de la solución, transferencia de carga y resistencia de la película mientras que la técnica de ruido electroquímico está enfocada a la evaluación de eventos localizados y es muy sensible a las variaciones de potencial y corriente que se suscitan en la superficie del metal.

4.3. Caracterización Superficial

4.3.1. Caracterización de la morfología del ataque. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las [Figura 4.18](#) a [Figura 4.22](#) muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 1.00 K X de las superficies metálicas de 304SS, Al, 1018CS y Cu, después de 180 días de inmersión en los diferentes biodiesel y en las condiciones experimentales estudiadas.

En las imágenes se distingue zonas claras asociadas a la formación de productos de corrosión en las superficies y zonas más oscuras indicador de superficies más corroídas (regiones porosas) como por ejemplo el 1018CS en contacto con el biodiesel de soya y B20 ([Figura 4.19c](#), [Figura 4.22c](#)); además de fisuras en las superficies, por ejemplo las imágenes obtenidas para el Al inmersos en los biocombustibles de canola y pollo ([Figura 4.18b](#), [Figura 4.20b](#)).

En las micrografías obtenidas se observan, además, dos tipos de corrosión, corrosión mixta para los metales 304SS, Al y una mayor intensidad en el ataque (corrosión generalizada) en las superficies de 1018CS y Cu para todos los medios analizados; lo que denota en una menor resistencia de estos últimos a la presencia de especies agresivas en el medio como ácidos carboxílicos, productos finales formados por las reacciones de auto-oxidación en el biodiesel, presencia de humedad, ácidos nafténicos e iones sulfuro que pueden estar presentes en el B20, etc.

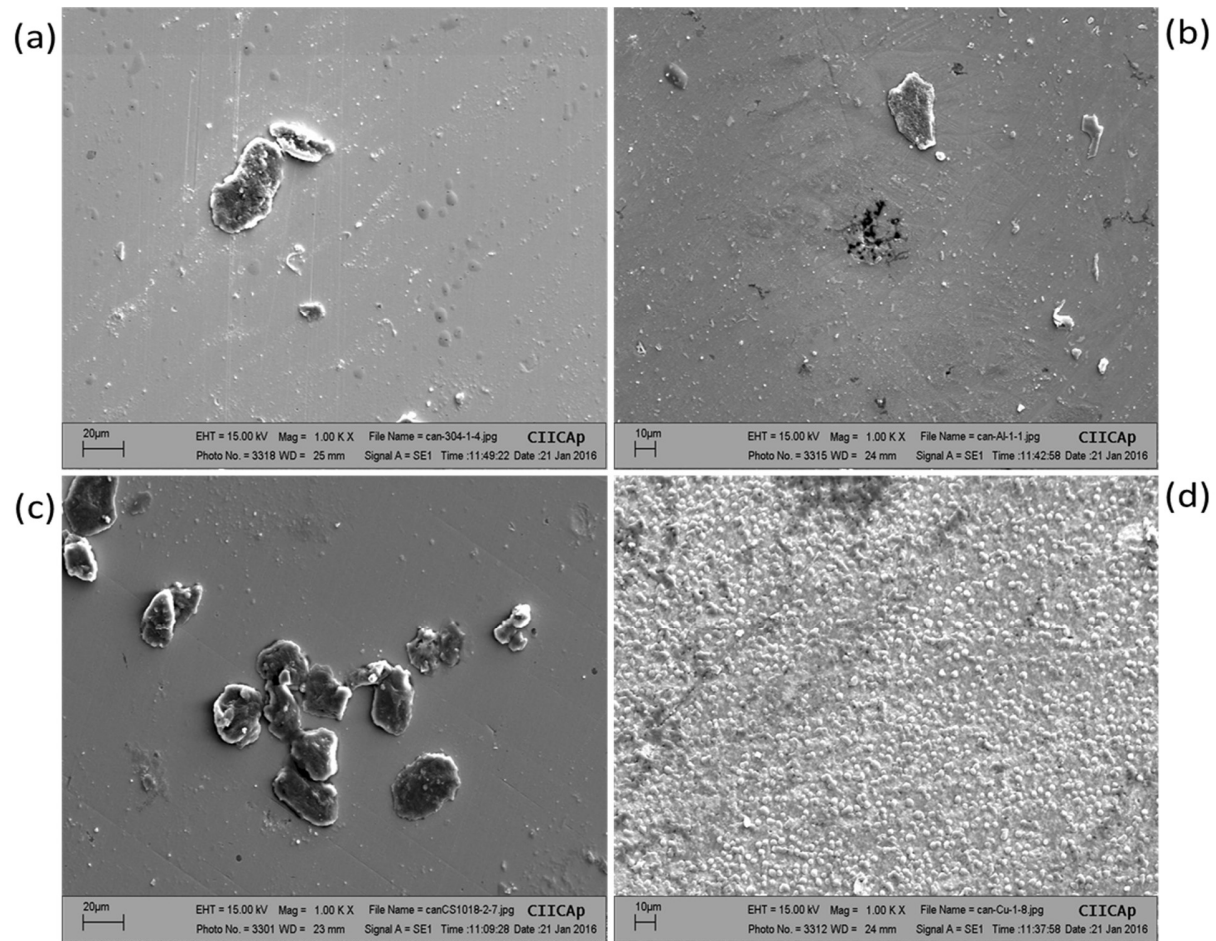


Figura 4.18 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de canola.

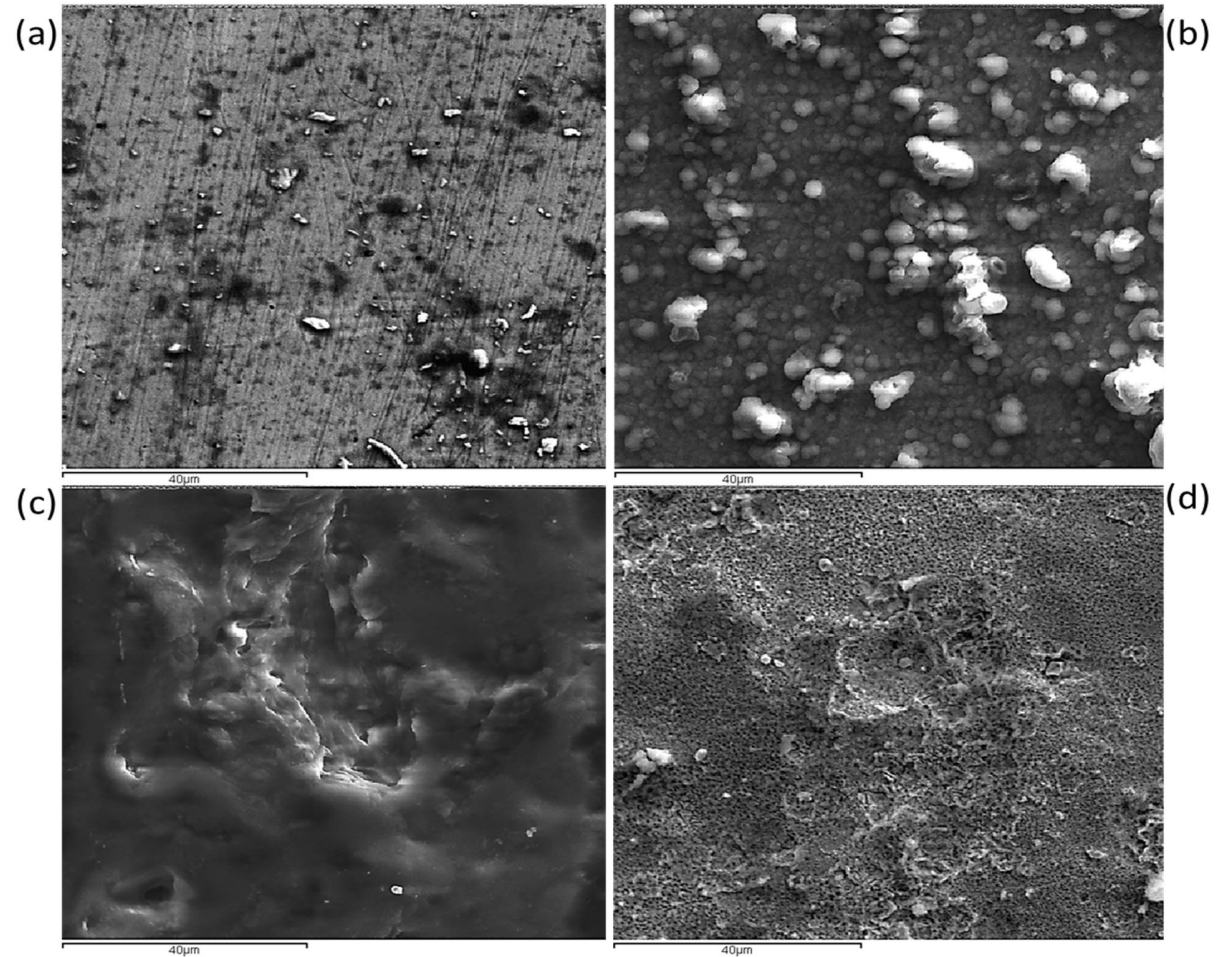


Figura 4.19 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de soya.

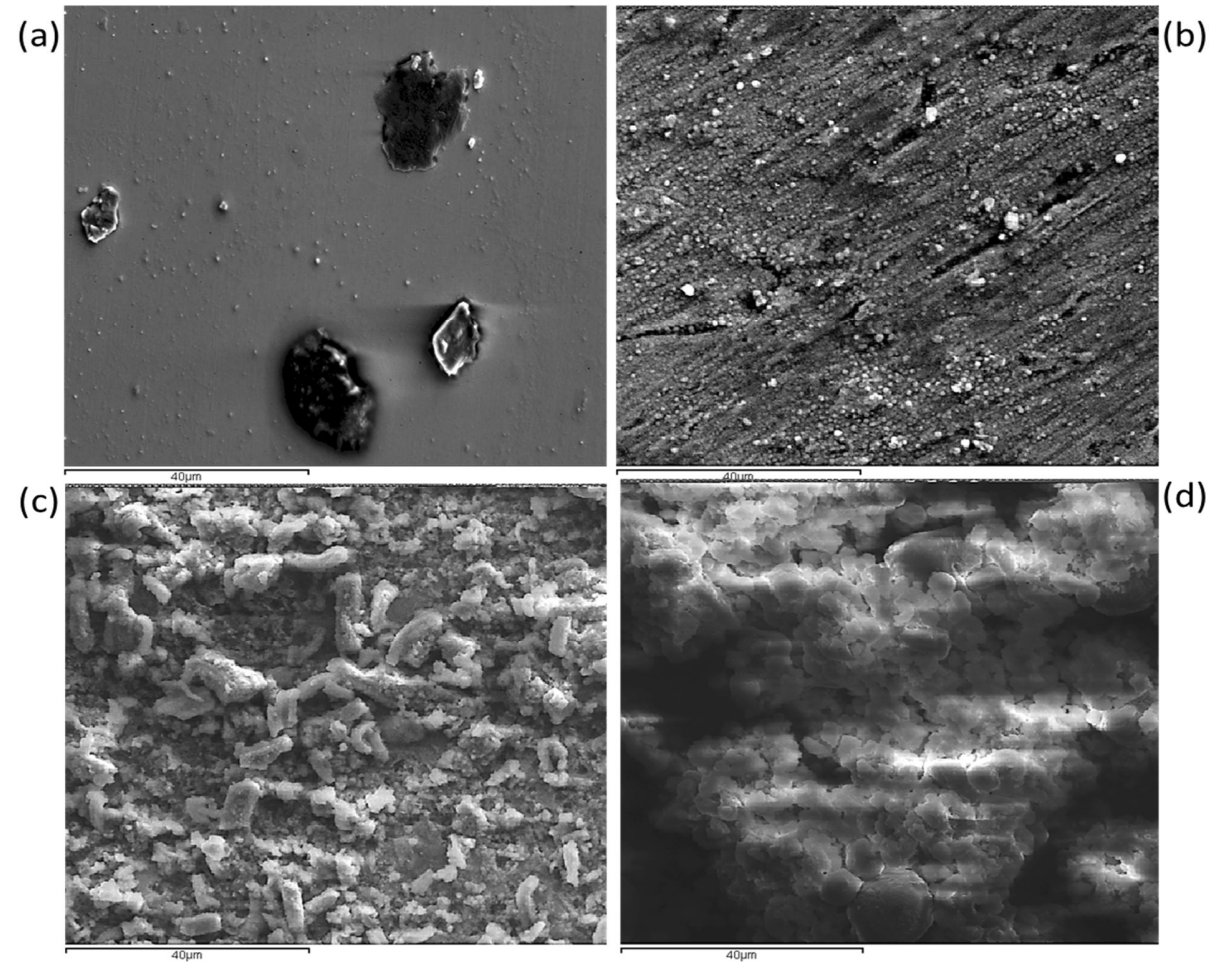


Figura 4.20 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de pollo.

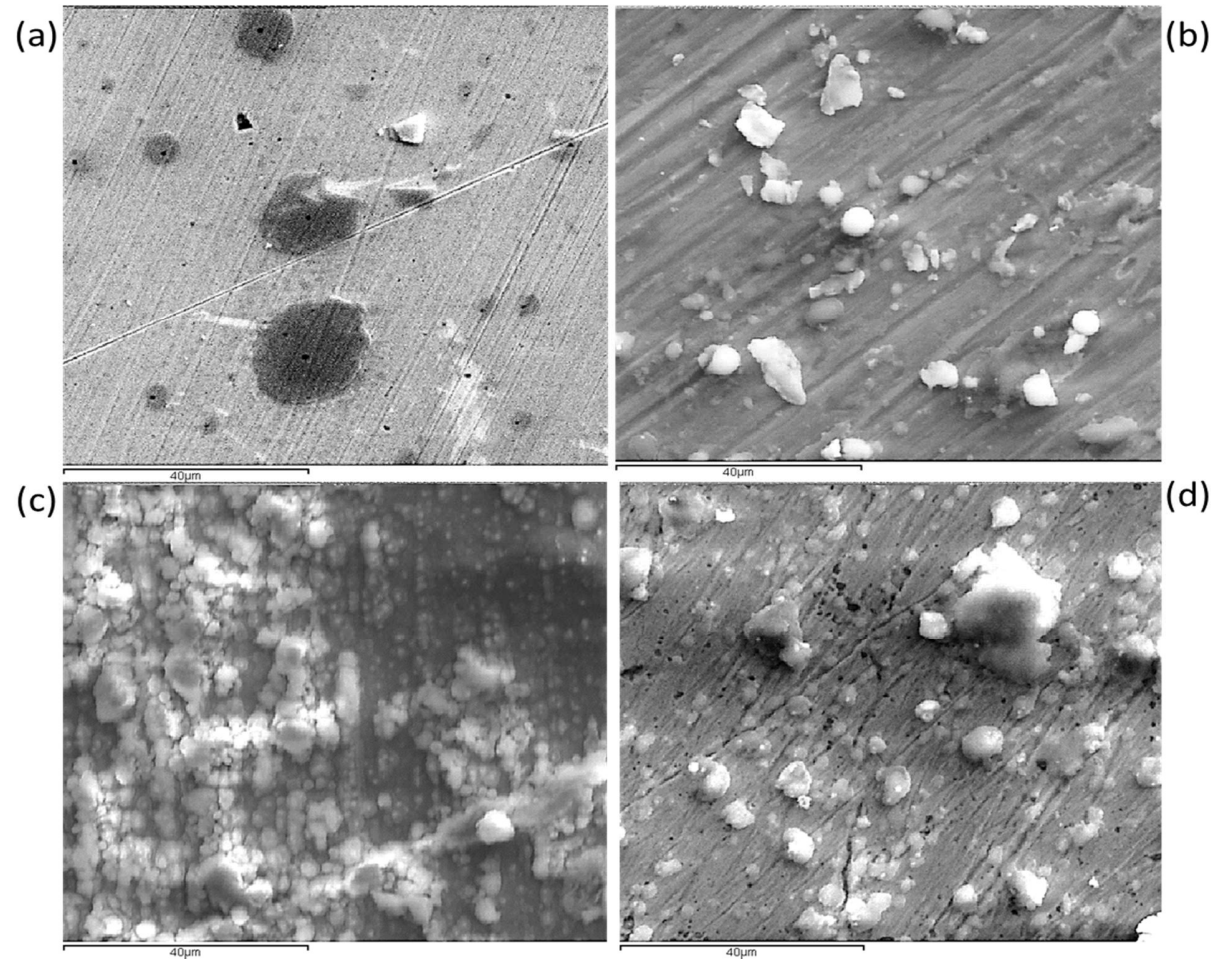


Figura 4.21 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición al biodiesel de cerdo.

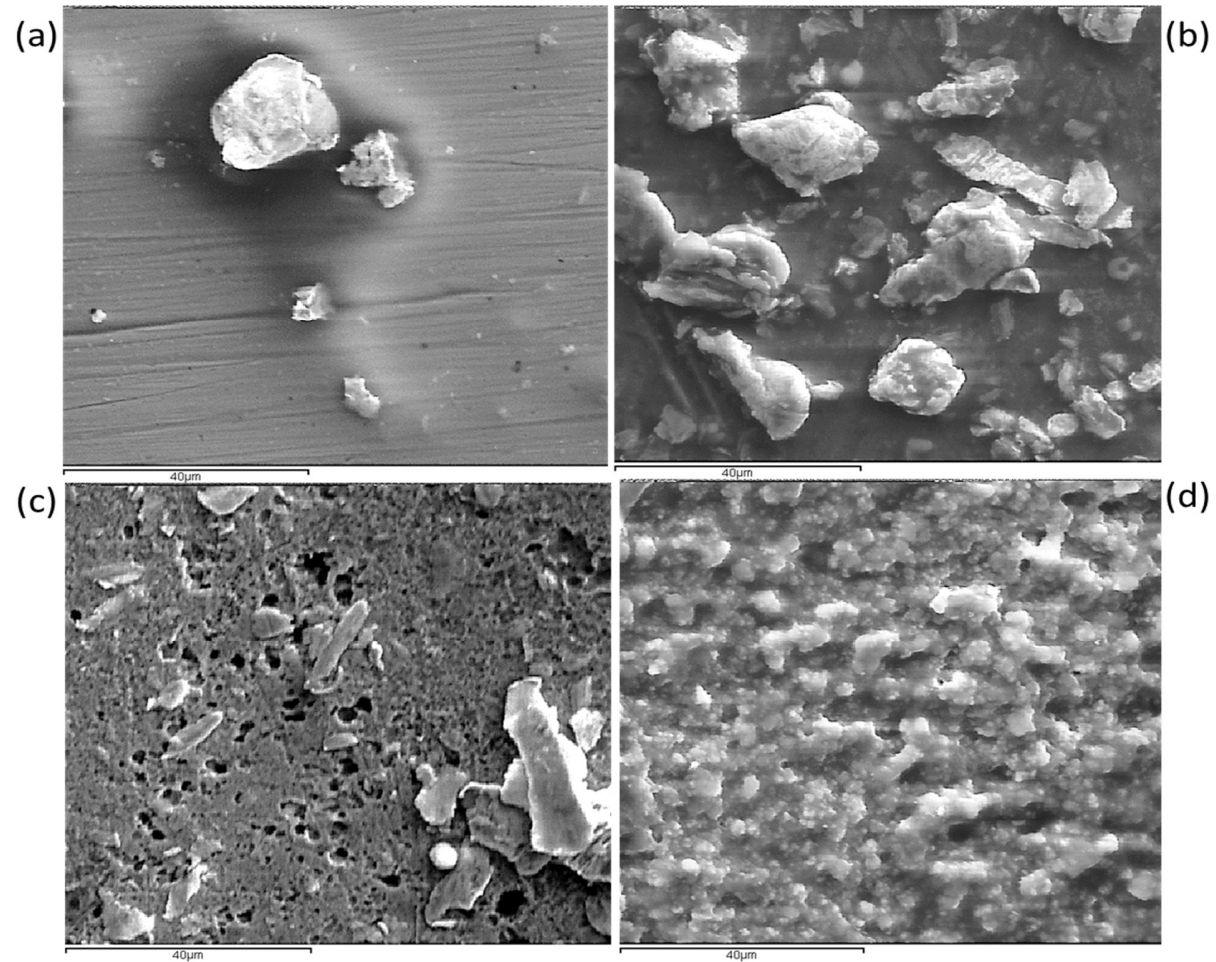


Figura 4.22 Micrografías SEM a 1.00 K X de las superficies de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu después de su exposición a la mezcla B20.

4.3.2. Caracterización de los productos de corrosión. Difracción de Rayos X

El análisis de las gráficas de difracción de rayos X finalizado el período de inmersión de los metales en los diferentes biodiesel (Figura 4.23 - Figura 4.27), nos muestra la formación de compuestos metálicos como Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 y $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ en la superficie de cobre; otros como el Fe_2O_3 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aparecen como productos de corrosión negro-rojizo en la superficie del acero al carbono 1018 y se aprecia la formación de un producto de color blanco, $\text{Al}(\text{OH})_3$, en el aluminio. Con relación al acero inoxidable 304, los patrones de difracción no revelan la formación de compuestos metálicos en la superficie, cualquier producto de corrosión existente de manera localizada y la capa protectora de Cr_2O_3 , no es lo suficientemente gruesa para ser detectada por esta técnica.

Los posibles mecanismos de reacción, de acuerdo a estudios realizados con anterioridad son los que se muestran a continuación. Es de destacar que el oxígeno disuelto y la humedad absorbida reaccionan con el metal para formar diferentes compuestos. El dióxido de carbono y los radicales libres generados por la descomposición de los ésteres, RCOO^\cdot , juegan también un papel importante en los productos finales formados.

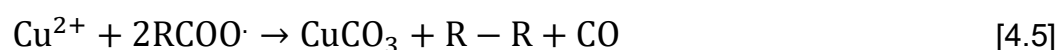
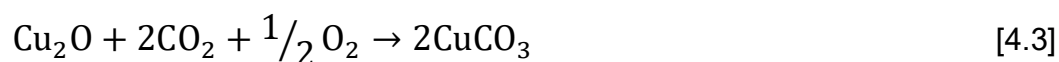
Cobre (Ec. 4.1 – Ec. 4.9) [2,22,77].

- ✓ Formación de óxidos:

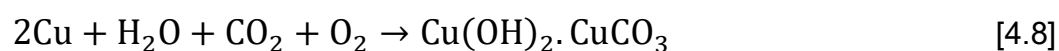
El óxido de cobre 1^+ , Cu_2O , es inestable, por lo que rápidamente se convierte en un compuesto más estable como el CuO o reacciona con el oxígeno y el dióxido de carbono disuelto para formar carbonatos.



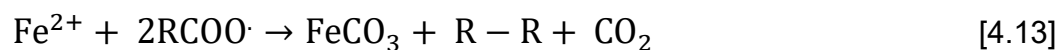
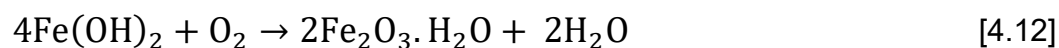
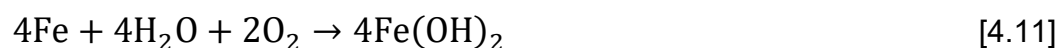
✓ Formación de carbonatos:



✓ Formación de hidróxidos e hidrocarbonatos:



Acero al carbono 1018 (Ec. 4.10 – Ec. 4.13) [2,11,22]



Aluminio

Los productos de corrosión de la reacción del aluminio y el biodiesel podrían transformarse en Al(OH)_3 de color blanco en presencia de H_2O . La generación de este compuesto se realiza mediante la formación de oxihidróxido de

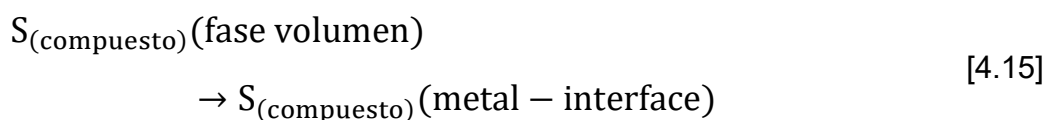
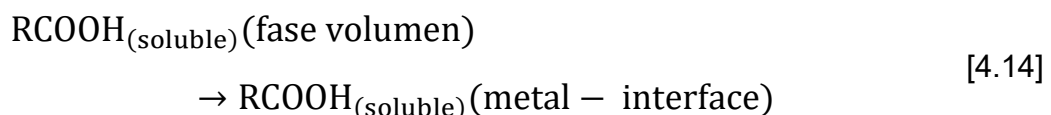
aluminio cristalino (Boehmite, $\text{AlO}[\text{OH}]$) al comienzo del proceso. La película de oxihidróxido no es protectora y los ácidos del biodiesel pueden dañarla fácilmente. La presencia de oxígeno disuelto en el combustible da como resultado la formación de una película de óxido Al_2O_3 , película muy protectora que protege al metal de los ácidos corrosivos generados en el biodiesel [73].

Corrosión en B20

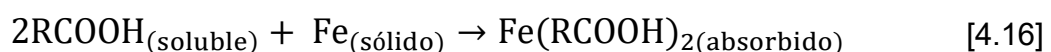
La naturaleza corrosiva del B20 sobre los metales no solo está determinada por la degradación del biocombustible añadido y los productos finales formados, sino también por la presencia en el diesel fósil, de un grupo específico de ácidos (ácidos nafténicos) y compuestos azufrados.

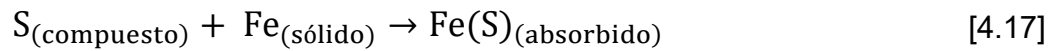
La corrosión por ácido nafténico e iones sulfuro se pueden dividir en 4 pasos (Ec 4.14 – Ec 4.20) [25]:

- i. Difusión del ácido nafténico y las moléculas de azufre desde la fase volumen (líquido) hacia la superficie del metal.

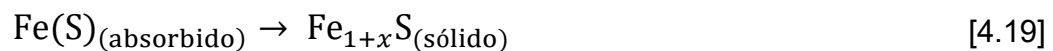


- ii. Absorción del ácido nafténico y las moléculas de azufre en los puntos activos de la superficie metálica.

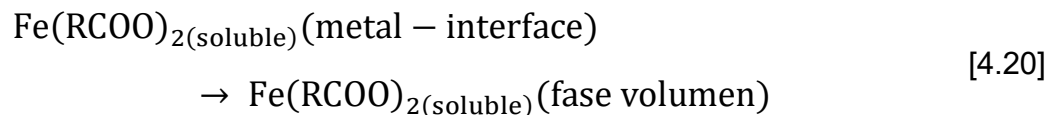




iii. Reacción de transferencia de carga en los puntos activos de la superficie metálica.



iv. Dispersión o disolución de productos de corrosión.



“R” representa el radical de ácido nafténico y $Fe(RCOO)_2$ es un producto de corrosión que es soluble en ácido nafténico y en medios oleosos.

En la superficie de los aceros al carbono se puede formar varios productos de corrosión con diferentes estructuras cristalinas, estados de oxidación y estequiometrias entre el Fe y el S; entre ellos tenemos el $Fe_{1+x}S$ que forma una película porosa, no protectora, susceptible al agrietamiento y permite la disolución del metal; además otros compuestos como Fe_3S_4 , FeS_2 , FeS , etc. Concentraciones crecientes de compuestos azufrados conducen a la formación de películas pasivas de FeS sobre el metal [25].

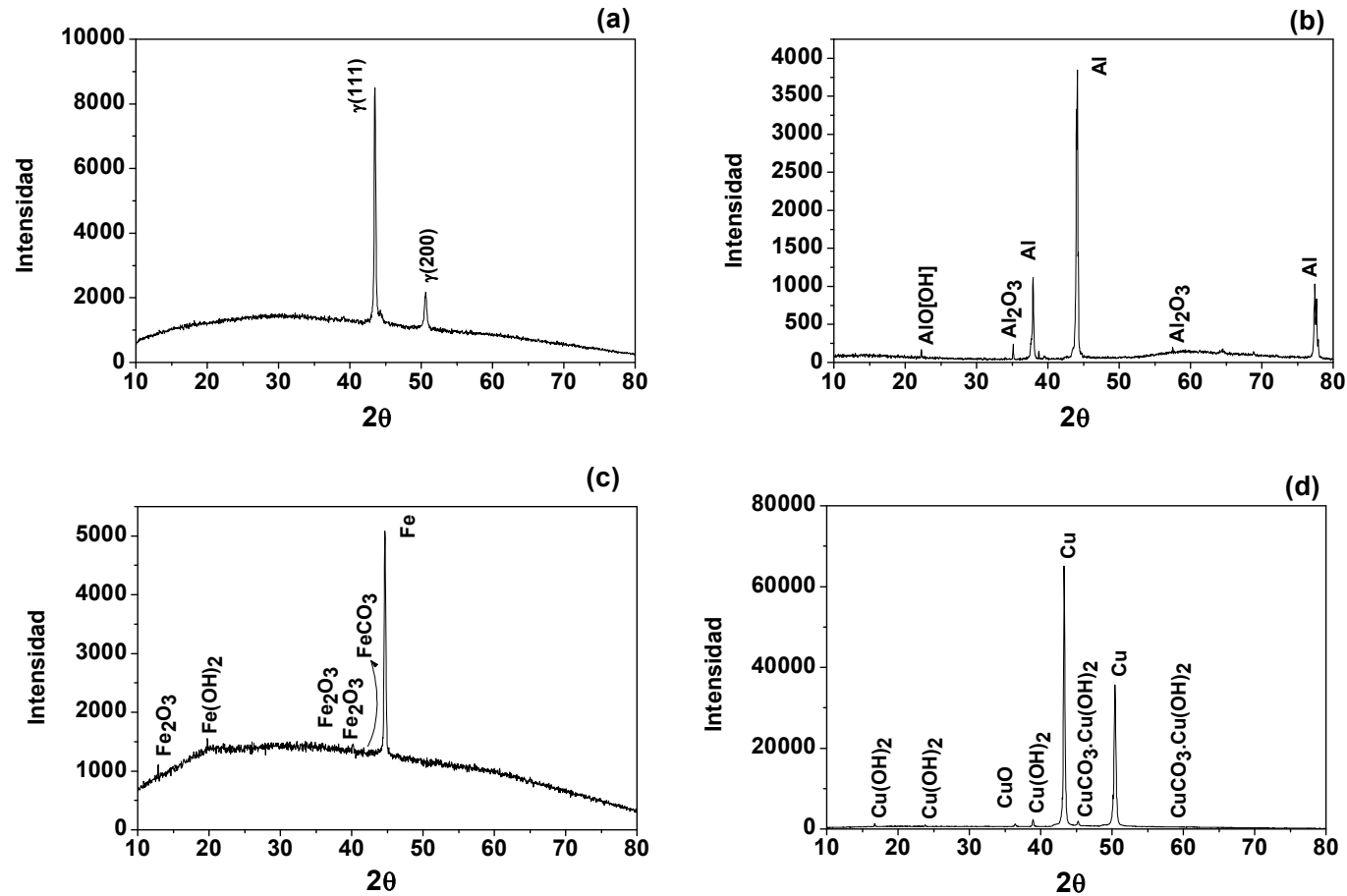


Figura 4.23 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de canola a temperatura ambiente por 22 días.

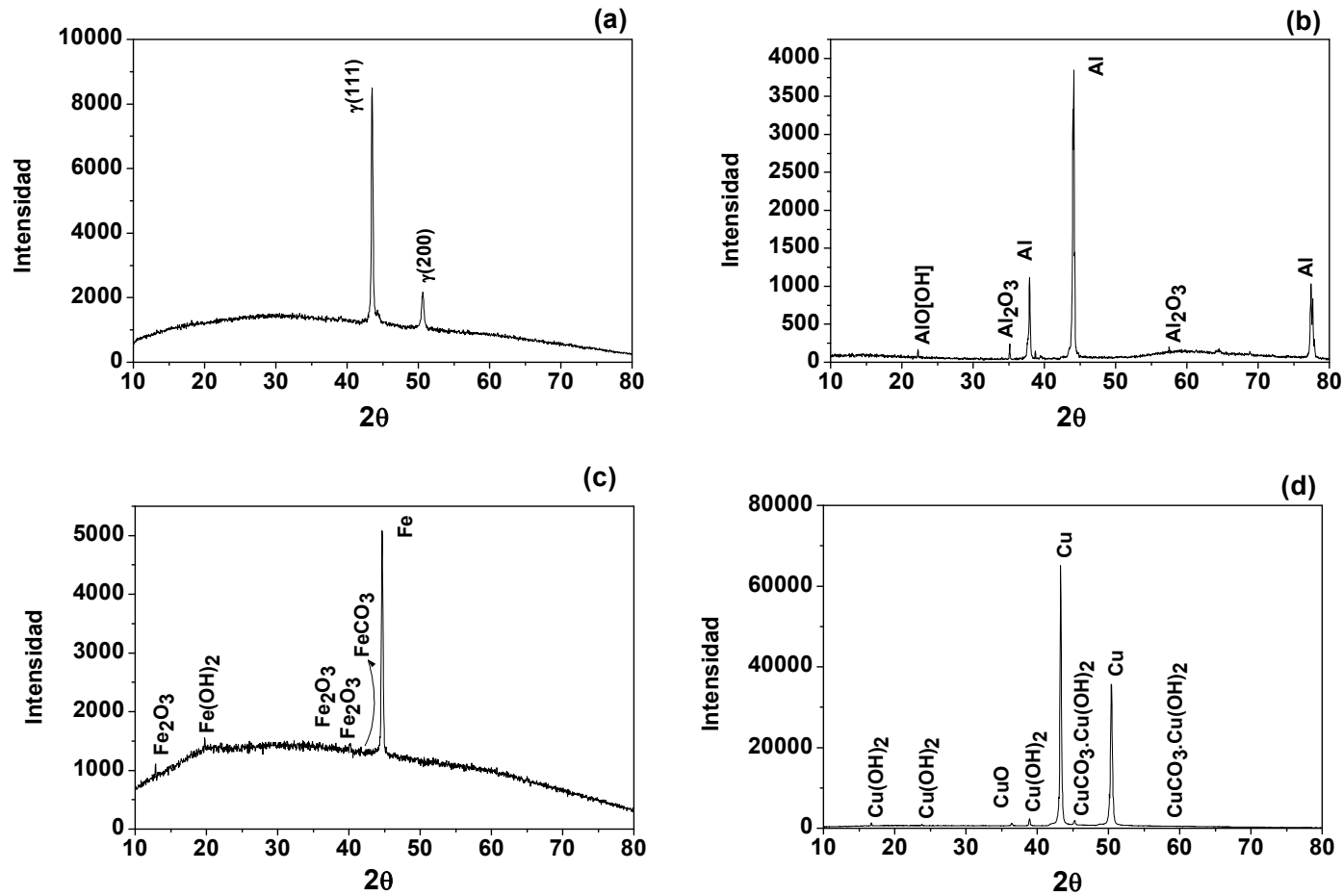


Figura 4.24 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de soja a temperatura ambiente por 180 días

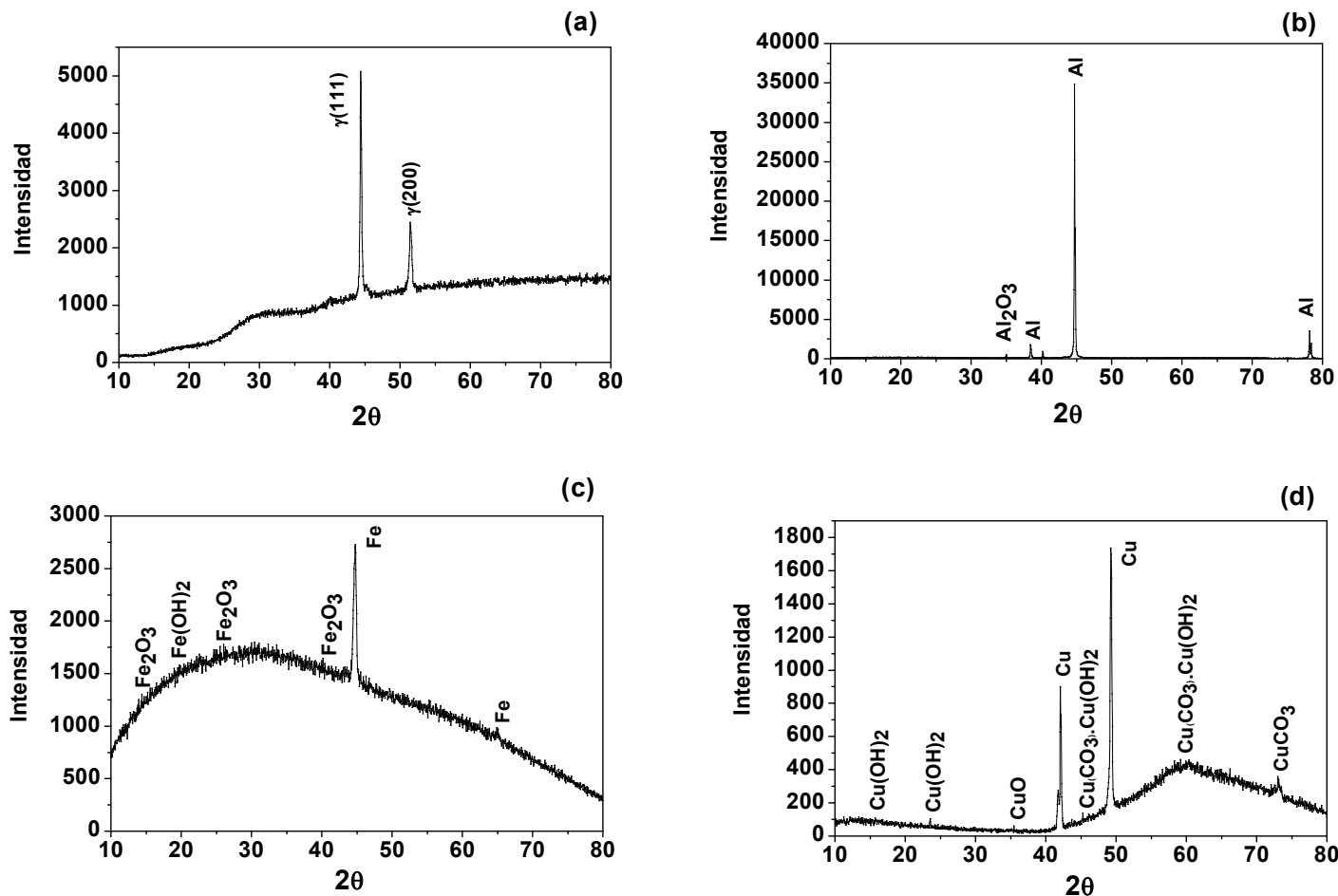


Figura 4.25 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de pollo a temperatura ambiente por 180 días.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

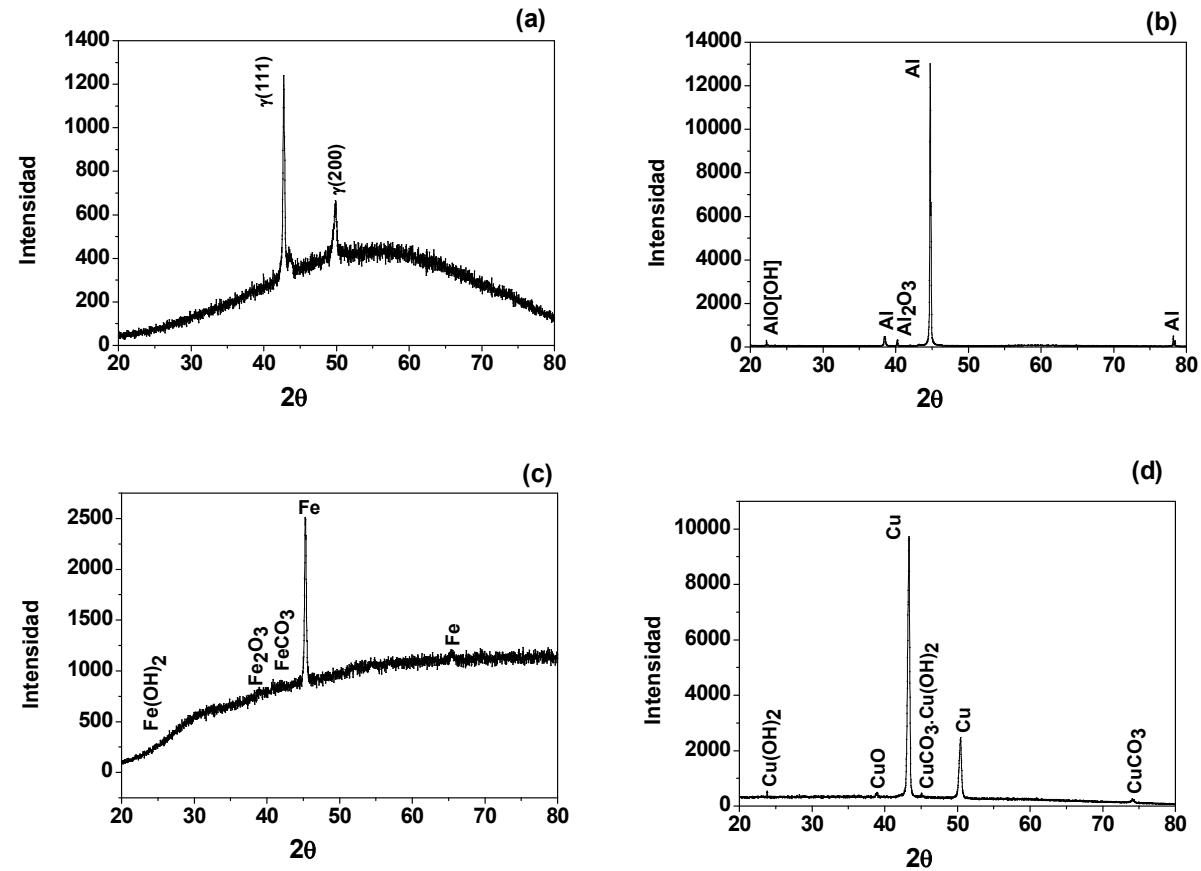


Figura 4.26 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en biodiesel de cerdo a temperatura ambiente por 180 días.

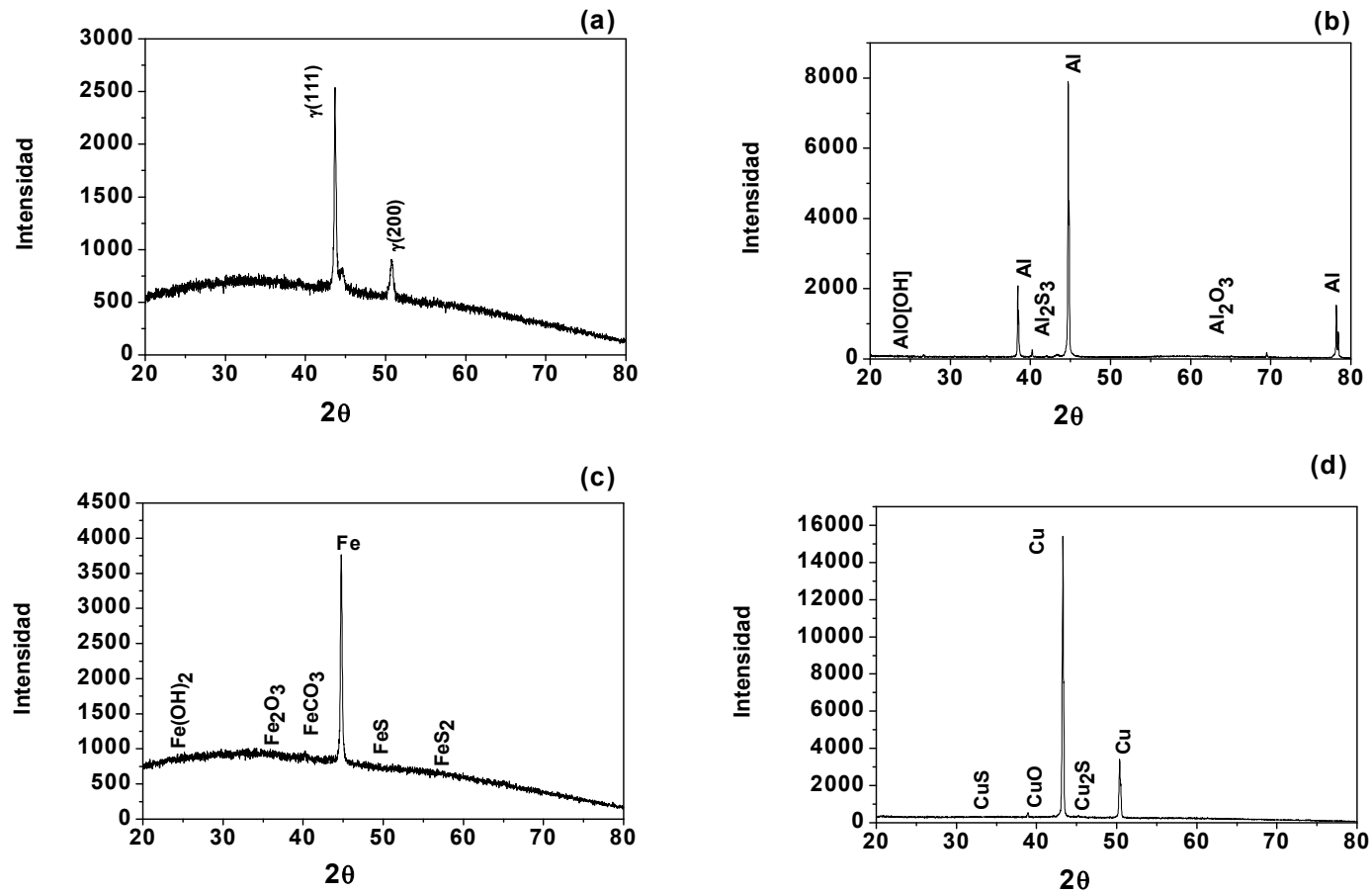


Figura 4.27 Patrón de DRX del (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu en B20 a temperatura ambiente por 180 días.

4.4. Degradación del Biocombustible

La variación de la composición de los diferentes medios antes y después de su exposición a metales como el aluminio, cobre, acero al carbono y acero inoxidable, [Tabla 4.5](#) a [Tabla 4.8](#), demuestra que la mayor reducción con relación al biodiesel inicial corresponde a los ésteres metílicos con un mayor número de insaturaciones, como por ejemplo; methyl (7E,10E)-7,10-hexadecadienoate, desde 0.252% a 0%; methyl (8Z,11Z)-octadeca-8,11-dienoate, desde 55.878% a 44.596% y 43.127%; methyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate, desde 9.397% a 3.722% y 3.595% para el biodiesel de pollo o desde 8.387% a 1.165% y 0% para el biodiesel de cerdo; methyl (Z)-octadec-9-enoate, desde 15.869% a 6.319% y 0% para el B20; methyl (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoate, desde 0.915% a 0.791% y 0%; methyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tetraenoate, desde 0.313% ó 0.459% a 0%; methyl (7E,10E,13E)-icosa-7,10,13-trienoate, desde 0.35% ó 0.199% a 0%; etc. Esto podría ser consecuencia de las reacciones resultantes del contacto con los metales o la absorción de humedad, O₂ y CO₂.

Diferentes tipos de compuestos como ésteres de cadena corta (methyl octanoate, methyl 9-oxononanoate, methyl decanoate y methyl dodecanoate); aldehídos saturados, nonanal e insaturados ((E)-dec-2-enal, (2E,4E)-deca-2,4-dienal y (E)-undec-2-enal); diéster, Bis(2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate; glicerol ([2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl] hexadecanoate, 2,3-dihydroxypropyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate y el 2,3-dihydroxypropyl (Z)-octadec-9-enoate) y otros como, methyl 8-[(2R,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate, methyl 8-[(2S,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate y (3β)-cholest-5-en-3-ol; se producen después de la exposición del biodiesel con el metal. Lo planteado se encuentra en correspondencia con otros estudios realizados con anterioridad donde se analiza el efecto del agua, O₂, impurezas, metales en contacto, etc., en la degradación de compuestos saturados e insaturados del

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

biodiésel [21], [77]. La presencia de dichos compuestos además de aumentar la corrosividad del medio, pueden degradar las propiedades físico-químicas del biocombustible, lo cual podemos apreciar en la [Tabla 4.9](#).

Tabla 4.5 Composición por GC-MS del biodiésel de soya antes y después de su exposición al acero inoxidable 304 y el cobre, a temperatura ambiente durante 180 días.

Nombre (IUPAC) / Fórmula	% de Área		
	B100 Inicial	B100/ 304SS	B100/ Cu
Methyl hexadecanoate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	15.777	19.726	18.788
Methyl (8Z,11Z)-octadeca-8,11-dienoate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	55.878	44.596	43.127
Methyl (Z)-octadec-11-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	18.361	13.59	18.929
Methyl (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoate C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.915	0.791	0
Methyl octadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	6.884	9.165	9.653
Methyl (E)-icos-11-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.528	0.85	0.847
Methyl icosanoate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.906	2.517	2.463
Methyl docosanoate C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.752	1.197	1.148
Methyl octanoate C ₉ H ₁₈ O ₂	0	1.018	0.855
(2E,4E)-deca-2,4-dienal C ₁₀ H ₁₆ O	0	1.106	0.727
Methyl 9-oxononanoate C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0	2.283	1.737
[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl] hexadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₄	0	0.626	0
2,3-dihydroxypropyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate C ₂₁ H ₃₈ O ₄	0	1.398	0.895
2,3-dihydroxypropyl (Z)-octadec-9-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₄	0	0	0.83

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.6 Composición por GC-MS del biodiesel de pollo antes y después de su exposición al aluminio y el acero al carbono 1018, a temperatura ambiente durante 180 días.

Nombre (IUPAC) / Fórmula	% de Área		
	B100 Inicial	B100/ Al	B100/ 1018CS
Methyl (Z)-tetradec-11-enoate C ₁₅ H ₂₈ O ₂	0.315	0.462	0.464
Methyl tetradecanoate C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1.219	1.82	1.737
Methyl (7E,10E)-7,10-hexadecadienoate C ₁₇ H ₃₀ O ₂	0.252	0	0
Methyl (Z)-hexadec-9-enoate C ₁₇ H ₃₂ O ₂	9.72	11.328	11.058
Methyl hexadecanoate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	24.787	26.66	26.638
Methyl heptadecanoate C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.238	0	0
Methyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9.397	3.722	3.595
Methyl (E)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	17.139	0	0
Methyl (Z)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	26.522	0	0
Methyl octadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	8.425	10.433	10.564
Methyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tetraenoate C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0.313	0	0
Methyl (7E,10E,13E)-icosa-7,10,13-trienoate C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0.35	0	0
Methyl (10E,13E)-10,13-icosadienoate C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.408	0	0
Methyl (E)-icos-11-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.688	1.65	1.516
Methyl icosanoate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.227	0.301	0
Methyl octanoate C ₉ H ₁₈ O ₂ (C8:0)	0	0.528	0.558
(2E,4E)-deca-2,4-dienal C ₁₀ H ₁₆ O	0	0.516	0.539
Methyl 9-oxononanoate C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0	1.597	1.531
Methyl 8-[2-[[2-[(2-ethylcyclopropyl)methyl]cyclopropyl]methyl]cyclopropyl]octanoate C ₂₂ H ₃₈ O ₂	0	0.545	0
Methyl (Z)-octadec-11-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0	40.02	40.733
Methyl 8-[(2R,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0	0.418	0
Methyl 8-[(2S,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0	0	0.378
Bis(2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0	0	0.69

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.7 Composición por GC-MS del biodiesel de cerdo antes y después de su exposición al acero inoxidable 304 y el cobre, a temperatura ambiente durante 180 días.

Nombre (IUPAC) / Fórmula	% de Área		
	B100 Inicial	B100/304SS	B100/Cu
Methyl tetradecanoate C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2.164	3.371	3.041
Methyl (Z)-hexadec-9-enoate C ₁₇ H ₃₂ O ₂	4.079	6.327	5.798
Methyl hexadecanoate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	22.606	24.607	24.552
Methyl 8-(2-hexylcyclopropyl)octanoate C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.497	0.816	0.725
Methyl heptadecanoate C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.576	1.113	0.91
Methyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	8.387	1.165	0
Methyl (E)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13.622	0	0
Methyl (Z)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	31.094	36.176	0
Methyl octadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	13.44	15.373	15.391
Methyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tetraenoate C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0.459	0	0
Methyl (7E,10E,13E)-icosa-7,10,13-trienoate C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0.199	0	0
Methyl (11E,13E)-11,13-icosadienoate C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.997	0	0
Methyl (E)-icos-11-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₂	1.439	4.399	3.622
Methyl icosanoate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.441	1.221	1.12
Methyl heptanoate C ₈ H ₁₆ O ₂	0	0.094	0.078
Nonanal C ₉ H ₁₈ O	0	0.147	0.104
Methyl octanoate C ₉ H ₁₈ O ₂	0	0.538	0.436
(E)-dec-2-enal C ₁₀ H ₁₈ O	0	0.273	0.207
(2E,4E)-deca-2,4-dienal C ₁₀ H ₁₆ O	0	0.332	0.327
Methyl decanoate C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0	0.255	0.229
(E)-undec-2-enal C ₁₁ H ₂₀ O	0	0.315	0.226
Methyl 9-oxononanoate C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0	1.737	1.256
Methyl dodecanoate C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0	0.228	0.202

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Methyl (Z)-octadec-11-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0	0	40.354
Methyl 8-[(2S,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0	1.252	1.424
(3β)-cholest-5-en-3-ol C ₂₇ H ₄₆ O	0	0.261	0

Tabla 4.8 Composición por GC-MS del B20 antes y después de su exposición a los diferentes metales, a temperatura ambiente durante 180 días.

Nombre (IUPAC) / Fórmula	% de Área				
	B20 Inicial	B20/ 304SS	B20/ Al	B20/ 1018CS	B20/ Cu
Methyl hexadecanoate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.823	4.711	4.570	5.149	5.125
Methyl (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1.569	2.200	2.421	0.723	0
Methyl (Z)-octadec-9-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	15.869	0	0	0	6.319
Methyl octadecanoate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.843	2.117	2.067	2.586	2.613
Methyl (E)-icos-11-enoate C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.677	1.867	1.857	3.437	0
Otros	79.219	78.093	77.744	80.262	79.117
Methyl (E)-octadec-11-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0	7.172	7.581	6.761	0
Methyl (Z)-octadec-11-enoate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0	2.978	2.815	0	0
Methyl 8-[(2R,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0	0.355	0.397	0	1.352
Methyl 8-[(2S,3R)-3-octyloxiran-2-yl]octanoate C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0	0.507	0.548	0	2.306
Methyl icosanoate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0	0	0	1.082	1.147
Bis(2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0	0	0	0	2.021

Las propiedades físicas del biodiesel están influenciadas por características estructurales tales como: grado de insaturación, longitud y ramificación de la cadena. Los compuestos formados producto de la oxidación del biodiesel, son de mayor peso molecular y estructuras químicas más complejas; por lo tanto,

su composición incide sobre parámetros como la densidad, viscosidad, índice de cetano, punto de nieve, estabilidad oxidativa, valor de yodo, valor de peróxido, punto de inflamación y lubricidad.

La densidad es una propiedad clave para cualquier combustible, características como valor calórico e índice de cetano están relacionadas con ella; por lo tanto, influyen directamente en el rendimiento y durabilidad del motor.

Altos valores de viscosidad, luego de su exposición a los diferentes metales, produce una combustión incompleta, puede causar problemas en la operación, atomización y distribución del combustible [88,89], lo que resulta en la formación de coque en el inyector, adherencia de piezas móviles, obstrucción del filtro de combustible, etc.

Un alto contenido de agua en el biodiesel disminuye su calor de combustión, acelera la corrosión de los componentes del motor, favorece la emisión de humo y promueve el crecimiento de bacterias, hongos y levaduras en filtros, inyectores, etc. El número de ácidos totales, por otra parte, determina el porcentaje de ácidos grasos libres y otros tipos de ácidos responsables de la degradación del combustible [2]. Un incremento en este valor es un indicador de un mayor número de especies agresivas precursoras de la corrosión.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.9 Diferencias en las propiedades físico – químicas del biodiesel antes y después de su exposición a metales como 304SS, Al, 1018CS y Cu, por un período de 180 días.

Biodiesel	Propiedades físico-químicas			
	Densidad a 20°C, g/cm ³	Viscosidad a 40°C, mm ² /s	Humedad, ppm	TAN, mgKOH/g
Soya				
B100 inicial	0.8852	4.5582	1400	0.684
B100/304SS	0.9255	26.18	3500	65.076
B100/Cu	0.9265	30.90	4700	79.662
Pollo				
B100 inicial	0.8914	9.0955	7090	0.700
B100/Al	0.9033	17.40	5000	83.028
B100/1018CS	0.9029	17.15	4300	74.052
Cerdo				
B100 inicial	0.8913	11.3833	4011	1.260
B100/304SS	0.8953	17.26	2500	43.758
B100/Cu	0.8967	18.09	2700	49.368
B20 (20% canola + diesel)				
B20 inicial	0.8325	3.07	346.4	0.337
B20/1018CS	0.8376	3.905	3020	31.416
B20/Cu	0.8395	3.972	2900	47.124

4.5. Simulación de la velocidad de corrosión de metales en biodiesel con Redes Neuronales Artificiales

4.5.1. Modelo RNA de Predicción de Velocidad de Corrosión

La topología de una RNA depende del número de capas, el número de neuronas en cada capa, la naturaleza de las funciones de transferencia para las capas oculta y de salida, además del algoritmo de entrenamiento a utilizar. El número de neuronas en las capas de entrada y salida está en correspondencia con el número de variables de entrada y salida del problema.

En este trabajo, se propone una red de propagación hacia atrás, con tres capas, con funciones de transferencia tipo tangencial hiperbólica sigmoidea para la capa oculta y lineal para la capa de salida; la capa de entrada consta de veinticuatro variables, de acuerdo a lo explicado en el acápite 3.2 y la capa de salida contiene una variable, que es la velocidad de corrosión.

La selección del algoritmo de entrenamiento dependió de factores como el número de datos en el conjunto de entrenamiento, el número de coeficientes o pesos y bias de la red, el error deseado y desempeño de la red. La [Tabla 4.10](#) resume los principales resultados obtenidos de 9 algoritmos de entrenamiento introducidos. De acuerdo a la siguiente tabla el algoritmo de entrenamiento de Levenberg-Marquardt (una versión modificada del método de Newton) presentó el mejor desempeño en la búsqueda de los pesos y bias de la red, con un mayor coeficiente de correlación ($R = 0.93237$) y un menor error ($MSE = 1.21E-03$).

Tabla 4.10 Comparación de diferentes algoritmos de entrenamiento con una neurona en la capa oculta.

Algoritmos de entrenamiento	Función	Coefficiente de correlación, R	Error cuadrático medio , MSE	Ecuación
Levenberg-Marquardt	trainlm	0.93237	1.21E-03	$Y \cong 0.82 X + 0.025$
BFGS Quasi-Newton	trainbfg	0.87776	2.12E-03	$Y \cong 0.72 X + 0.037$
Resilient Backpropagation	trainrp	0.91028	1.6E-03	$Y \cong 0.77 X + 0.03$
Scaled Conjugate Gradient	trainscg	0.85155	2.5E-03	$Y \cong 0.71 X + 0.039$
Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts	traincgb	0.86876	2.25E-03	$Y \cong 0.71 X + 0.04$
Fletcher-Powell Conjugate Gradient	traincgf	0.86097	2.38E-03	$Y \cong 0.69 X + 0.041$
Polak-Ribière Conjugate Gradient	traincgp	0.8644	2.3E-03	$Y \cong 0.72 X + 0.037$
One-Step Secant	trainoss	0.83739	2.73E-03	$Y \cong 0.66 X + 0.045$
Variable Learning Rate Backpropagation	traingdx	*	*	*

A continuación se definió el número óptimo de neuronas de la capa oculta a partir del criterio de obtener un coeficiente de correlación entre los datos experimentales y simulados superior a 0.95 y un error inferior a 1E-03; para ello se utilizó una serie de topologías, donde el número de neuronas varió de 1 a 8. La [Figura 4.28](#) muestra la incidencia del número de neuronas en el coeficiente de correlación y el error cuadrático medio (MSE). Un mayor valor de R y menor MSE se obtuvo para cuatro neuronas; por lo tanto, la arquitectura de RNA propuesta es del tipo 24:4:1; 24 neuronas en la capa de entrada, 4 en la capa oculta y una neurona en la capa de salida.

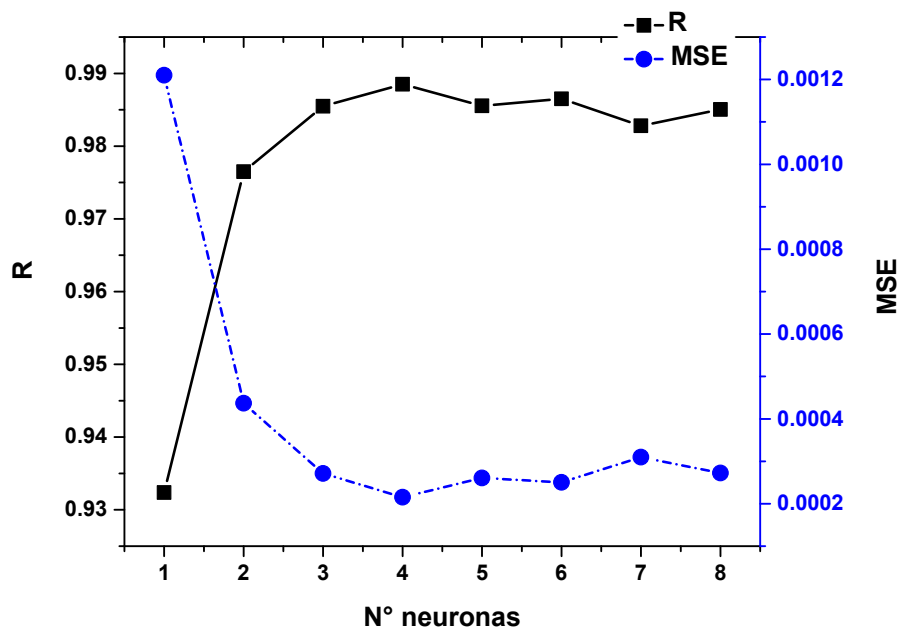


Figura 4.28 Incidencia del número de neurona de la capa oculta en el coeficiente de correlación, R y el error cuadrático medio, MSE, para el modelo RNA de velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión de metales en biodiesel se estima a partir de la siguiente expresión ([Ec 4.21](#)), la cual involucra la matriz de pesos y bias

obtenidos, y las funciones de transferencia para la capa oculta y de salida del sistema.

$$VC = - \left[\frac{0.026}{1 + \exp(n_{s1})} \right] - \left[\frac{7.214}{1 + \exp(n_{s2})} \right] + \left[\frac{10.47}{1 + \exp(n_{s3})} \right] - \left[\frac{0.842}{1 + \exp(n_{s4})} \right] - 2.31 \quad [4.21]$$

El argumento (n_s) de cada una de las neuronas de la capa oculta, se propuso como una variable dependiente de la composición química del metal y el biodiesel, relación de mezcla entre el biodiesel y el diesel fósil (BD), número de ácidos totales (TAN), temperatura (T) y tiempo de exposición (t), de acuerdo a la siguiente expresión (Ec 4.22):

$$\begin{aligned} n_{sx} = & aw_{Cu} + bw_{Al} + cw_{Fe} + dw_{Cr} + ew_{Ni} + fw_{Mn} + gw_{Si} \\ & + hw_C + iw_{Zn} + jw_P + kw_S + lw_{Sn} + mw_{Pb} \\ & + nw_{Mg} + ow_{Mo} + pw_V + qBD + rw_{Sat} \\ & + sw_{Monoinsat} + tw_{Poliinsat} + uw_{otros} + vTAN \\ & + xT + yt + z \end{aligned} \quad [4.22]$$

donde a, b, . . . , z (Tabla 4.11) son los parámetros ajustados según la metodología descrita en el acápite 2.3.2, Figura 2.2, mientras que x representa el número de la neurona.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.11 Parámetros involucrados en las neuronas.

Parámetros	Neuronas			
	n_{s1}	n_{s2}	n_{s3}	n_{s4}
a	-12.525	3.083	6.12	-0.019
b	10.305	1.419	4.676	-10.272
c	0.825	-4.019	3.167	5.612
d	-1.019	-0.446	-1.977	-1.786
e	0.056	-2.625	1.828	1.008
f	0.544	-0.304	-2.925	2.127
g	-3.375	1.349	1.719	-15.102
h	3.042	3.778	5.689	-3.606
i	0.14	0.405	1.85	4.048
j	11.996	1.234	-3.325	-12.832
k	14.798	0.223	-2.791	-11.735
l	1.991	-3.214	-0.144	-2.848
m	5.725	-1.898	-1.266	0.239
n	-3.261	4.407	0.557	2.281
o	4.218	3.262	-1.608	-3.343
p	6.398	1.685	-2.253	-4.793
q	1.508	-0.535	-4.728	-3.475
r	8.825	2.277	7.393	25.84
s	5.642	1.509	0.442	-23.283
t	-15.333	1.092	-4.131	5.217
u	1.822	-0.249	-19.027	-7.584
v	10.27	-29.996	-44.458	-34.574
x	-16.005	0.632	2.77	3.137
y	6.695	-2.838	-29.488	8.142
z	0.078	-3.614	2.012	1.45

Argumento de las funciones de transferencia para cada una de las neuronas:

$$\begin{aligned}
 n_{s1} = & -12.522 w_{Cu} + 10.305 w_{Al} + 0.825 w_{Fe} - 1.019 w_{Cr} \\
 & + 0.056 w_{Ni} + 0.544 w_{Mn} - 3.375 w_{Si} + 3.042 w_C \\
 & + 0.14 w_{Zn} + 11.996 w_P + 14.798 w_S + 1.991 w_{Sn} \\
 & + 5.725 w_{Pb} - 3.261 w_{Mg} + 4.218 w_{Mo} + 6.398 w_V \\
 & + 1.508 BD + 8.825 w_{Sat} + 5.642 w_{Insat} \\
 & - 15.333 w_{PInsat} + 1.822 w_{otros} + 10.27 TAN \\
 & - 16.005 T + 6.695 t + 0.078
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

$$\begin{aligned}
 n_{s2} = & 3.083 w_{Cu} + 1.419 w_{Al} - 4.019 w_{Fe} - 0.446 w_{Cr} \\
 & - 2.625 w_{Ni} - 0.304 w_{Mn} + 1.349 w_{Si} + 3.778 w_C \\
 & + 0.405 w_{Zn} + 1.234 w_P + 0.223 w_S - 3.214 w_{Sn} \\
 & - 1.898 w_{Pb} + 4.407 w_{Mg} + 3.262 w_{Mo} + 1.685 w_V \\
 & - 0.535 BD + 2.277 w_{Sat} + 1.509 w_{Insat} \\
 & + 1.092 w_{PInsat} - 0.249 w_{otros} - 29.996 TAN \\
 & + 0.632 T - 2.838 t - 3.614
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

$$\begin{aligned}
 n_{s3} = & 6.12 w_{Cu} + 4.676 w_{Al} + 3.167 w_{Fe} - 1.977 w_{Cr} \\
 & + 1.828 w_{Ni} - 2.925 w_{Mn} + 1.719 w_{Si} + 5.689 w_C \\
 & + 1.85 w_{Zn} - 3.325 w_P - 2.791 w_S - 0.144 w_{Sn} \\
 & - 1.266 w_{Pb} + 0.557 w_{Mg} - 1.608 w_{Mo} - 2.253 w_V \\
 & - 4.728 BD + 7.393 w_{Sat} + 0.442 w_{Insat} \\
 & - 4.131 w_{PInsat} - 19.027 w_{otros} - 44.458 TAN \\
 & + 2.77 T - 29.488 t + 2.012
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
 n_{s4} = & -0.019 w_{Cu} - 10.272 w_{Al} + 5.612 w_{Fe} - 1.786 w_{Cr} \\
 & + 1.008 w_{Ni} + 2.127 w_{Mn} - 15.102 w_{Si} - 3.606 w_C \\
 & + 4.048 w_{Zn} - 12.832 w_P - 11.735 w_S - 2.848 w_{Sn} \\
 & + 0.239 w_{Pb} + 2.281 w_{Mg} - 3.343 w_{Mo} - 4.793 w_V \\
 & - 3.475 BD + 25.84 w_{Sat} - 23.283 w_{Insat} \\
 & + 5.217 w_{PInsat} - 7.584 w_{otros} - 34.574 TAN \\
 & + 3.137 T + 8.142 t + 1.45
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

4.5.2. Análisis Estadístico

Los datos experimentales (VC_{exp}) y simulados (VC_{sim}) se compararon satisfactoriamente mediante un modelo de regresión lineal ($VC_{sim} \cong 0.9753 VC_{exp} + 0.062$) con un coeficiente de correlación, $R = 0.98851$ y error cuadrático medio, $MSE = 2.15E-04$, [Figura 4.29](#). Además, para un nivel de confianza de 99%, el modelo de estimación de la velocidad de corrosión satisface los requisitos de la prueba de pendiente e intercepto, lo que garantiza un satisfactorio nivel de predicción. La [Tabla 4.12](#) muestra los valores límites para los indicadores de prueba, donde se aprecia que los intervalos de la pendiente (a) contienen el uno y los del intercepto (b) contienen el cero.

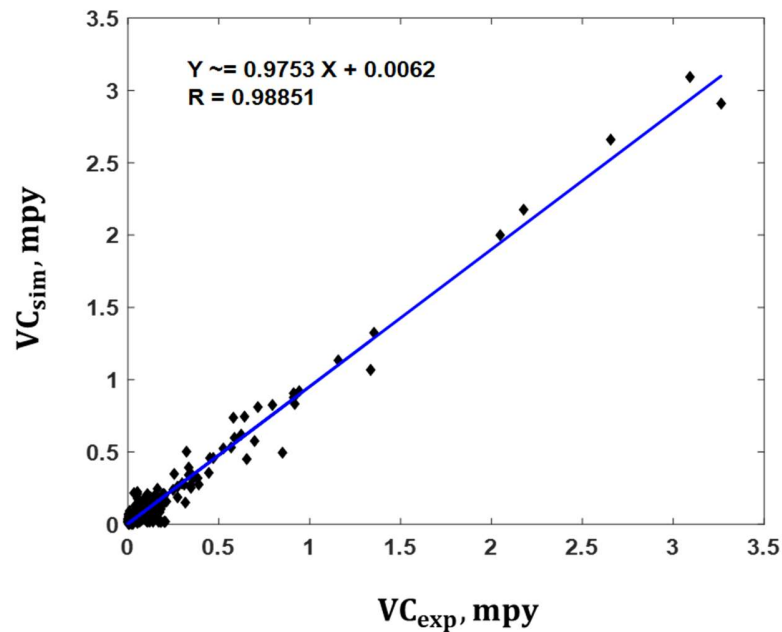


Figura 4.29 Comparación de resultados experimentales y simulados para el modelo de estimación de velocidad de corrosión.

Tabla 4.12 Prueba de linealidad o pendiente e intercepto para el modelo desarrollado de velocidad de corrosión.

Arq. de la RNA	MSE	R	Prueba Pendiente - Intercepto			
			99% de confianza			
			a _{superior}	a _{inferior}	b _{superior}	b _{inferior}
24:4:1	2.15E-04	0.98851	1.0008	0.9498	0.0131	-0.0048

4.5.3. Análisis de Sensibilidad

La [Figura 4.30](#) muestra la importancia relativa de las variables de entrada sobre la variable de salida, calculada por la [Ec 2.30](#). Una vez realizado el análisis de sensibilidad podemos apreciar que la composición del metal y la acidez, son las variables de entrada de mayor incidencia sobre la velocidad de

corrosión con un 35% y 33%, respectivamente. Sin embargo, también es necesario tener en cuenta la composición química del biodiesel con una incidencia del 16% y el tiempo de exposición del metal en el medio (13%). Valores altos de acidez indica la presencia de ácidos grasos libres y otros tipos de ácidos responsables de la degradación del biodiesel y del aumento de sus características corrosivas [2,90]. Un mayor contenido de ácido puede causar corrosión severa en el sistema de suministro de combustible del motor.

Referente a la composición química del metal, los elementos químicos con mayor influencia en la velocidad de corrosión son el cobre, el hierro y el carbono. Este comportamiento está en correspondencia con otros estudios reportados en la literatura donde se establece que los iones metálicos, Cu^{1+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc., son iniciadores y catalizadores de reacciones de auto-oxidación de ésteres metílicos insaturados, los productos finales formados degradan el biocombustible y son precursores de la corrosión [15,40,77]. Por otra parte, los aceros son aleaciones compuestas fundamentalmente por hierro y carbono, cuyo contenido varía entre 0.2% - 2.1%; aceros con alto contenido de carbono muestra una mayor resistencia a la corrosión [18,34].

En relación a la composición del biodiesel, podemos apreciar que el contenido de moléculas mono y poliinsaturadas son las variables de mayor incidencia en la velocidad de corrosión. El biodiesel con ésteres metílicos insaturados con un mayor número de dobles enlaces carbono-carbono y menos moléculas de hidrógeno, es más susceptible a la oxidación; lo que implica una degradación en sus propiedades físico – químicas y un aumento en su actividad corrosiva

La presencia de moléculas de ésteres insaturados, principalmente ésteres poliinsaturados, presencia de iones metálicos, acidez, entre otros factores,

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

son la principal causa de los procesos de auto-oxidación del combustible. Los productos finales de oxidación pueden reducir la vida útil del motor debido al taponamiento del filtro de combustible, suciedad del inyector, formación de depósitos, desgaste, corrosión y tribo-corrosión [6,15,91].

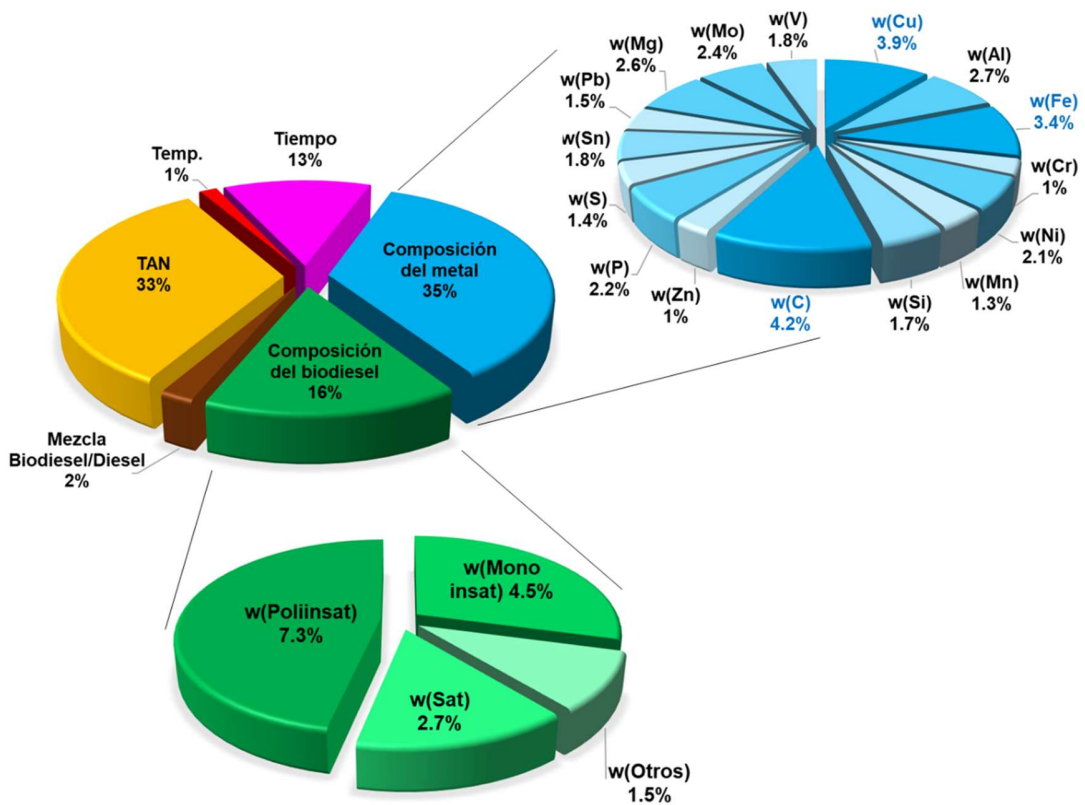


Figura 4.30 Incidencia relativa (%) de las variables de entrada a la red neuronal artificial sobre la velocidad de corrosión de metales en biodiesel.

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

Las técnicas electroquímicas como Potencial a Circuito Abierto, Ruido electroquímico y Espectroscopía de Impedancia electroquímica, demostraron ser instrumentos de utilidad en la comprensión de los mecanismos, velocidad y tipo de corrosión, entre otros parámetros de interés. Como conclusiones tenemos:

- I. Los biocombustibles evaluados resultaron ser un medio altamente resistivo, por alcanzar valores de resistencias en un intervalo de $1E+05$ – $1E+11$ Ohm.cm².
- II. Los resultados de índice de localización indican una mayor susceptibilidad a la corrosión mixta para el acero inoxidable 304 y el Aluminio, y corrosión generalizada para el acero al carbono 1018 y el cobre, expuestos a los biodiesel de canola, soya, pollo, cerdo y B20. Este comportamiento se corrobora con las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.
- III. El cobre y el acero al carbono 1018 resultaron ser los metales más susceptibles a la corrosión en estos medios.
- IV. La degradación de los combustibles es acelerada por la humedad, acidez, exposición a iones metálicos y particularmente por la auto-oxidación de moléculas mono y poliinsaturadas presentes. La formación

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

de productos de oxidación como peróxidos, ácidos, aldehídos, glicerol, entre otros compuestos, son precursores adicionales de la corrosión.

- V. Propiedades físico-químicas como densidad, viscosidad cinemática, contenido de humedad y acidez, aumentaron considerablemente su valor debido a la exposición del metal al biodiesel.
- VI. Los resultados proporcionados por las técnicas, Impedancia electroquímica, Ruido electroquímico, son indicadores cuantitativos de la calidad del biodiesel en el transcurso del tiempo y pueden complementar los resultados de la norma ASTM D130.

Las redes neuronales artificiales emergen como una herramienta poderosa para la estimación de la velocidad de corrosión de metales expuestos a diferentes biodiesel. Las principales conclusiones fueron:

- VII. En el trabajo se desarrolló y entrenó un modelo matemático basado en redes neuronales artificiales con datos de velocidad de corrosión recopilados a partir de resultados experimentales y otros reportados en la literatura científica. Se consideró además como variables de entrada la composición del metal y el biodiesel, la relación de mezcla biodiesel / diesel fósil, número de ácidos totales, la temperatura y el tiempo de exposición al medio.
- VIII. El mejor desempeño se obtuvo con una arquitectura de tres capas, tipo 24:4:1 considerando el algoritmo de aprendizaje de Levenberg-Marquardt, funciones de transferencia tangencial hiperbólica sigmoidea y lineal en la capa oculta y de salida, respectivamente.

- IX. Los datos experimentales y simulados se compararon satisfactoriamente a través de un modelo de regresión lineal con un coeficiente de correlación de 0.98851 y un error cuadrático medio de $2.15E-04$ para la etapa de validación. Además, el modelo cumple con los requisitos de la prueba estadística de pendiente e intercepto con un nivel de confianza del 99%.
- X. La composición química del metal y el índice de acidez total son las variables de entrada con mayor incidencia en la variable respuesta, con un 35% y un 33% respectivamente. Con respecto a la composición química del metal y el biodiesel, la interacción entre el cobre, hierro, carbono y ésteres metílicos insaturados incide sobre la velocidad de corrosión.

Recomendaciones

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados en la presente investigación, se recomienda para trabajos futuros evaluar otras fuentes potenciales de producción de biodiesel, actividad corrosiva al estar expuestos a metales como el 304SS, Al, 1018CS y Cu. Evaluar además relaciones de mezcla biodiesel / diesel fósil, por ejemplo un B5, B10, B20 y B50.

Desarrollar modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales para estimar los datos provenientes de la técnica de ruido electroquímico, por ejemplo tipo de corrosión, así como los diagramas de Nyquist y Bode provenientes de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la estimación de los diagramas de Nyquist y Bode, considerar como variables de entrada diferentes configuraciones de la frecuencia angular como por ejemplo, w^2 , \sqrt{w} , w^3 , $\log w$, etc.

Referencias

- [1] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2070–2093. doi:10.1016/j.rser.2012.01.003.
- [2] D.-L. Cursaru, G. Brănoiu, I. Ramadan, F. Miculescu, Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel, *Ind. Crops Prod.* 54 (2014) 149–158. doi:10.1016/j.indcrop.2014.01.032.
- [3] W. Vogel, UFOP Report on Global Market Supply, UFOP Rep. Glob. Mark. Supply 2017/2018. (2018) 2–52.
https://www.ufop.de/files/3515/1515/2657/UFOP_Report_on_Global_Market_Supply_2017-2018.pdf.
- [4] P. Tapia, Biodiesel, a la espera de brillar en México, *Milen. D.* (2017) 1–4. <http://www.milenio.com/negocios/biodiesel-a-la-espera-de-brillar-en-mexico>.
- [5] N. Kessel, ASTM Sets the Standard for Biodiesel, *Mag. Newsletters / ASTM Stand. News.* (2009).
https://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html (accessed August 20, 2009).
- [6] G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1059–1070. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.002.
- [7] M.F. Demirbas, M. Balat, H. Balat, Potential contribution of biomass to the sustainable energy development, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 1746–1760. doi:10.1016/j.enconman.2009.03.013.

REFERENCIAS

- [8] A.S.M.A. Haseeb, M.A. Fazal, M.I. Jahirul, H.H. Masjuki, Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review, *Fuel*. 90 (2011) 922–931. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.042.
- [9] A. Sarin, R. Arora, N.P. Singh, M. Sharma, R.K. Malhotra, Influence of metal contaminants on oxidation stability of *Jatropha* biodiesel, *Energy*. 34 (2009) 1271–1275. doi:10.1016/j.energy.2009.05.018.
- [10] A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, L.J. Ann, M.A. Fazal, Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 329–334. doi:10.1016/j.fuproc.2009.11.004.
- [11] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel, *Energy*. 36 (2011) 3328–3334. doi:10.1016/j.energy.2011.03.028.
- [12] M.A. Fazal, M.R. Jakeria, A.S.M.A. Haseeb, Effect of copper and mild steel on the stability of palm biodiesel properties : A comparative study, *Ind. Crops Prod.* 58 (2014) 8–14. doi:10.1016/j.indcrop.2014.03.019.
- [13] A.S.M.A. Haseeb, S.Y. Sia, M.A. Fazal, H.H. Masjuki, Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel, *Energy*. 35 (2010) 1460–1464. doi:10.1016/j.energy.2009.12.001.
- [14] S. Fernando, P. Karra, R. Hernandez, S.K. Jha, Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality, *Energy*. 32 (2007) 844–851. doi:10.1016/j.energy.2006.06.019.
- [15] M.R. Jakeria, M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 154–163. doi:10.1016/j.rser.2013.09.024.
- [16] S. Kaul, R.C. Saxena, A. Kumar, M.S. Negi, A.K. Bhatnagar, H.B. Goyal, A.K. Gupta, Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of

REFERENCIAS

- Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 303–307. doi:10.1016/j.fuproc.2006.10.011.
- [17] L. Díaz-Ballote, J.F. López-Sansores, L. Maldonado-López, L.F. Garfias-Mesias, Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 41–44. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.027.
- [18] D.P. Geller, T.T. Adams, J.W. Goodrum, J. Pendergrass, Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity, *Fuel.* 87 (2008) 92–102. doi:10.1016/j.fuel.2007.03.043.
- [19] D.P. Geller, T.T. Adams, J.W. Goodrum, J. Pendergrass, Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Part II - Chemical properties, *Fuel.* 89 (2010) 792–796. doi:10.1016/j.fuel.2009.09.021.
- [20] A.K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33 (2007) 233–271. doi:10.1016/j.pecs.2006.08.003.
- [21] M.A. Fazal, A.S.M. Haseeb, H.H. Masjuki, Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1308–1315. doi:10.1016/j.fuproc.2010.04.016.
- [22] M. a. Fazal, a. S.M. a. Haseeb, H.H. Masjuki, Degradation of automotive materials in palm biodiesel, *Energy.* 40 (2012) 76–83. doi:10.1016/j.energy.2012.02.026.
- [23] J.M. Malo, J. Uruchurtu-Chavarin, O. Corona, Corrosion Detection of Mild Steel in a Two-Phase Hydrocarbon / Electrolyte System Under Flow Conditions Using Electrochemical Noise, *Corros. Sci.* 58 (2002) 932–940.
- [24] F. Hass, A.C.T.G. Abrantes, A.N. Diógenes, H.A. Ponte, Evaluation of

REFERENCIAS

- naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique, *Electrochim. Acta.* 124 (2014) 206–210.
doi:10.1016/j.electacta.2013.08.090.
- [25] S. Freitas, M.M. Malacarne, W. Romão, G.P. Dalmaschio, E.V.R. Castro, V.G. Celante, M.B.J.G. Freitas, Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy, *Fuel.* 104 (2013) 656–663.
doi:10.1016/j.fuel.2012.05.003.
- [26] J. Rodrigues Delfino, T.C. Pereira, H.D. Costa Viegas, E.P. Marques, A.A. Pupim Ferreira, L. Zhang, J. Zhang, A.L. Brandes Marques, A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy, *Talanta.* 179 (2018) 753–759. doi:10.1016/j.talanta.2017.11.053.
- [27] H. Demuth, M. Beale, *Neural Network Toolbox*, 2013.
doi:10.1016/j.neunet.2005.10.002.
- [28] M. Kamrunnahar, M. Urquidi-Macdonald, Prediction of corrosion behaviour of Alloy 22 using neural network as a data mining tool, *Corros. Sci.* 53 (2011) 961–967. doi:10.1016/j.corsci.2010.11.028.
- [29] L. Jian, K. Weikang, S. Jiangbo, W. Ke, W. Weikui, Z. Weipu, Z. Zhoumo, Determination of corrosion types from electrochemical noise by artificial neural networks, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2365–2377.
- [30] S.M. Mousavifard, M.M. Attar, A. Ghanbari, M. Dadgar, Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution, *J. Alloys Compd.* 639 (2015)

REFERENCIAS

- 315–324. doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.052.
- [31] X. Xia, J.F. Nie, C.H.J. Davies, W.N. Tang, S.W. Xu, N. Birbilis, An artificial neural network for predicting corrosion rate and hardness of magnesium alloys, *Mater. Des.* 90 (2016) 1034–1043. doi:10.1016/j.matdes.2015.11.040.
- [32] Y. Xu, Y. Zhu, G. Xiao, C. Ma, Application of artificial neural networks to predict corrosion behavior of Ni-SiC composite coatings deposited by ultrasonic electrodeposition, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5425–5430. doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.125.
- [33] E.D. Kenny, R.S.C. Paredes, L.A. de Lacerda, Y.C. Sica, G.P. de Souza, J. Lázaris, Artificial neural network corrosion modeling for metals in an equatorial climate, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2266–2278. doi:10.1016/j.corsci.2009.06.004.
- [34] M. Bhardwaj, P. Gupta, N. Kumar, Compatibility of Metals and Elastomers in Biodiesel- A review, *Int. J. Res.* 1 (2014) 376–391. <http://edupediapublications.org/journals/index.php/ijr/article/view/387>.
- [35] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, First edit, EPFL Press, 2007. doi:10.1016/S1369-7021(07)70081-0.
- [36] A.W. Peabody, *Control of pipeline corrosion*, Second, NACE International The Corrosion Society, 2001.
- [37] J.G. Speight, Corrosion, in: *Oil Gas Corros. Prev.*, 2014: pp. e1–e24. doi:10.1016/B978-0-12-800346-6.00001-6.
- [38] J.A. Salazar-Jiménez, Introducción al fenómeno de corrosión : tipos , factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica)., *Tecnol. En Marcha.* 28 (2015) 127–136. doi:10.18845/tm.v28i3.2417.

REFERENCIAS

- [39] V.M.L. Dos Santos, J.A.B. Da Silva, L. Stragevitch, R.L. Longo, Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study, *Fuel*. 90 (2011) 811–817. doi:10.1016/j.fuel.2010.09.017.
- [40] C.E. Akhabue, J.C. Iworah, F.A. Aisien, Effect of Selected Metal Contaminants on the Stability of Castor Oil Methyl Ester, *Hindawi Publ. Corp. J. Fuels*. 2014 (2014) 1–6. doi:10.1155/2014/641849.
- [41] S. Jain, M.P. Sharma, Stability of biodiesel and its blends - review.pdf, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 667–678. doi:10.1016/j.rser.2009.10.011.
- [42] P. Felizardo, M.J. Neiva Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier, J.M. Bordado, Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Manag.* 26 (2006) 487–494. doi:10.1016/j.wasman.2005.02.025.
- [43] S. Schober, M. Mittelbach, Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 268–271. doi:10.1002/ejlt.200401115.
- [44] A. Dos Reis Albuquerque, J. Maul, J. Pereira Dos Santos, I. Maria Garcia Dos Santos, A. Gouveia De Souza, Estimation of the oxidation temperature of biodiesels from a limited number of chemical parameters, *Fuel*. 102 (2012) 585–591. doi:10.1016/j.fuel.2012.07.056.
- [45] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, A. Ramos, B. Álvarez, Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels, *Fuel*. 93 (2012) 391–396. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.011.
- [46] A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils, *Fuel*. 86 (2007) 2596–2602. doi:10.1016/j.fuel.2007.02.014.

REFERENCIAS

- [47] Z. Yang, B.P. Hollebone, Z. Wang, C. Yang, M. Landriault, Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions, *Fuel*. 104 (2013) 342–350. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.001.
- [48] D.Y.C. Leung, B.C.P. Koo, Y. Guo, Degradation of biodiesel under different storage conditions., *Degrad. Biodiesel under Differ. Storage Cond.* 97 (2006) 250–6. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.006.
- [49] M. Stefanoni, U. Angst, B. Elsener, Local electrochemistry of reinforcement steel - Distribution of open circuit and pitting potentials on steels with different surface condition, *Corros. Sci.* 98 (2015) 610–618. doi:10.1016/j.corsci.2015.06.004.
- [50] J.M. Sánchez-Amaya, M. Bethencourt, L. González-Rovira, F.J. Botana, Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminium alloys with different heat treatments, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6569–6583. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.094.
- [51] H.A.A. Al-Mazeedi, R.A. Cottis, A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2787–2793. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.040.
- [52] C.A. b Loto, Electrochemical noise measurement technique in corrosion research, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9248–9270. doi:http://www.electrochemsci.org/list13.htm.
- [53] C.I. Rocabrundo-Valdés, J.A. Hernández, A.U. Juantorena, E.G. Arenas, R. Lopez-Sesenes, V.M. Salinas-Bravo, J.G. González-Rodríguez, An electrochemical study of the corrosion behaviour of metals in canola biodiesel, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 0 (2018) 1–10. doi:10.1080/1478422X.2018.1443621.

REFERENCIAS

- [54] J. Uruchurtu-Chavarín, J.M. Malo, Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies, *Trends Corros. Res.* 2 (1997) 49–58.
- [55] M.J. Bahrami, M. Shahidi, S.M.A. Hosseini, Comparison of electrochemical current noise signals arising from symmetrical and asymmetrical electrodes made of Al alloys at different pH values using statistical and wavelet analysis. Part I: Neutral and acidic solutions, *Electrochim. Acta.* 148 (2014) 127–144. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.031.
- [56] J.H. Arellano-Pérez, O.J. Ramos Negrón, R.F. Escobar-Jiménez, J.F. Gómez-Aguilar, J. Uruchurtu-Chavarín, Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 122 (2018) 73–81. doi:10.1016/j.measurement.2018.03.008.
- [57] C. Ulrich, H. Petersson, H. Sundgren, F. Björefors, C. Krantz-Rülcker, Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy, *Sensors Actuators, B Chem.* 127 (2007) 613–618. doi:10.1016/j.snb.2007.05.014.
- [58] W. Wang, P.E. Jenkins, Z. Ren, Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture, *Corros. Sci.* 57 (2012) 215–219. doi:10.1016/j.corsci.2011.12.015.
- [59] A. Sacco, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 814–829. doi:10.1016/j.rser.2017.05.159.
- [60] A. Sacco, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: A short review, *J. CO2 Util.* 27 (2018) 22–31. doi:10.1016/j.jcou.2018.06.020.

REFERENCIAS

- [61] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, Second edi, John Wiley & Sons, Inc., 1944. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- [62] D. Colorado-Garrido, S. Serna, M. Cruz-Chavez, J.A. Hernandez, B. Campillo, Artificial Neural Networks for Electrochemical Impedance Spectroscopy Sour Corrosion Predictions of Nano-modified Microalloyed Steels, 2010 IEEE Electron. Robot. Automot. Mech. Conf. (2010) 185–190. doi:10.1109/CERMA.2010.31.
- [63] C.I. Rocabruno-Valdés, L.F. Ramírez-Verduzco, J.A. Hernández, Artificial neural network models to predict density, dynamic viscosity, and cetane number of biodiesel, *Fuel*. 147 (2015) 9–17. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.024.
- [64] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 331 (2010) 86–100. doi:10.1016/j.molcata.2010.07.016.
- [65] J.A. Rodríguez, Y. El Hamzaoui, J.A. Hernández, J.C. García, J.E. Flores, A.L. Tejeda, The use of artificial neural network (ANN) for modeling the useful life of the failure assessment in blades of steam turbines, *Eng. Fail. Anal.* (2013) 562–575. doi:10.1016/j.engfailanal.2013.05.002.
- [66] S.P. Verma, *Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría)*, Distrito Federal, 2005.
- [67] J.D. Olden, D.A. Jackson, Illuminating the “black box”: a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks, *Ecol. Modell.* 154 (2002) 135–150. doi:10.1016/S0304-3800(02)00064-9.

REFERENCIAS

- [68] O. Ibrahim, A comparison of methods for assessing the relative importance of input variables in artificial neural networks, *J. Appl. Sci. Res.* 9 (2013) 5692–5700. doi:10.1067/mmt.2002.123333.
- [69] F.J. Rendón Hernández, *Producción de biodiesel y bioetanol a nivel laboratorio*, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [70] F.J. Rendón Hernández, J.L. Gutiérrez-Díaz, S. Silva Martínez, J.A. Hernández, A. Álvarez-Gallegos, CASTOR BIODIESEL-DIESEL BLEND TO POWER A DIESEL ENGINE : DRIVING CONDITIONS, *Interciencia.* 40 (2015) 32–37. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33933115005>.
- [71] Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration., in: *Annu. B. ASTM Stand., Second*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014: pp. 1–7. doi:10.1520/D0974-14E02.
- [72] A. Sterpu, A.I. Dumitru, M. Popa, Corrosion behavior of steel in biodiesel of different origin, *Analele Univ. "Ovidius" Constanta - Ser. Chim.* 23 (2012) 143–148. doi:10.2478/v10310-012-0024-3.
- [73] S. Norouzi, F. Eslami, M.L. Wyszynski, A. Tsolakis, Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 204–210. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.016.
- [74] D. Jin, X. Zhou, P. Wu, L. Jiang, H. Ge, Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel, *Renew. Energy.* 81 (2015) 457–463. doi:10.1016/j.renene.2015.03.022.
- [75] E. Hu, Y. Xu, X. Hu, L. Pan, S. Jiang, Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol, *Renew. Energy.* 37 (2012) 371–378. doi:10.1016/j.renene.2011.07.010.
- [76] M.A. Fazal, N.R. Suhaila, A.S.M.A. Haseeb, S. Rubaiee, A. Al-Zahrani,

REFERENCIAS

- Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability, *J. Clean. Prod.* 171 (2018) 1407–1414. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.144.
- [77] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel, *Corros. Sci.* 67 (2013) 50–59. doi:10.1016/j.corsci.2012.10.006.
- [78] M.A. Deyab, S.T. Keera, On corrosion and corrosion inhibition of carbon steel in stored biodiesel: electrochemical (AC and DC) studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68 (2016) 187–191. doi:10.1016/j.jtice.2016.08.035.
- [79] K.V. Chew, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, M.A. Fazal, M. Gupta, Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation, *Energy.* 57 (2013) 478–483. doi:10.1016/j.energy.2013.04.067.
- [80] L. de F. Bezerra de Lira, F. Vera Cruz de Vasconcelos, C. Fernandes Pereira, A.P. Silveira Paim, L. Stragevitch, M.F. Pimentel, Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel.* 89 (2010) 405–409. doi:10.1016/j.fuel.2009.05.028.
- [81] S. Sanford, J. White, P. Shah, Feedstock and biodiesel characteristics report, Renew. Energy Group, Inc. (2009) 136 p. <http://www.regfuel.com>.
- [82] W. Yuan, A.C. Hansen, Q. Zhang, Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, *Fuel.* 88 (2009) 1120–1126. doi:10.1016/j.fuel.2008.11.011.
- [83] Specification for Biodiesel (B100) – Astm D6751-08, Filtration. (2008) 9000–9000.

REFERENCIAS

- [84] L. jun ZHANG, X. bei ZHU, Z. ZHANG, J. qing ZHANG, Electrochemical noise characteristics in corrosion process of AZ91D magnesium alloy in neutral chloride solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 19 (2009) 496–503. doi:10.1016/S1003-6326(08)60302-7.
- [85] E.C. Rios, A.M. Zimer, P.C.D. Mendes, M.B.J. Freitas, E.V.R. De Castro, L.H. Mascaró, E.C. Pereira, Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurements, *Fuel*. 150 (2015) 325–333. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.022.
- [86] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2432–2441. doi:10.1016/j.corsci.2005.09.012.
- [87] C. Punckt, Sudden Onset of Pitting Corrosion on Stainless Steel as a Critical Phenomenon, *Science (80-.)*. 305 (2004) 1133–1136. doi:10.1126/science.1101358.
- [88] I.M. Rizwanul Fattah, H.H. Masjuki, A.M. Liaquat, R. Ramli, M.A. Kalam, V.N. Riazuddin, Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 552–567. doi:10.1016/j.rser.2012.10.036.
- [89] F. Sundus, M.A.A. Fazal, H.H.H. Masjuki, Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2017) 399–412. doi:10.1016/j.rser.2016.11.217.
- [90] I.P. Aquino, R.P.B. Hernandez, D.L. Chicoma, H.P.F. Pinto, I. V. Aoki, Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass, *Fuel*. 102 (2012) 795–807. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.011.

REFERENCIAS

- [91] R.K. Saluja, V. Kumar, R. Sham, Stability of biodiesel – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 166–181.
doi:10.1016/j.rser.2016.05.001.

Apéndices

Apéndice A: Base de datos: Predicción de la velocidad de corrosión

Tabla A.1 Base de datos (Características del medio, temperatura, tiempo de exposición, velocidad de corrosión).

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla Biodiesel / Diesel, %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	24	0.01521
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	48	0.00002
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	72	0.02761
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	96	0.03474
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	192	0.06707
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	216	0.02116
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	240	0.00208
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	264	0.18041
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	360	0.00986
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	408	0.01750
Exp.	304SS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	528	0.00465
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	24	0.01789
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	48	0.07181
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	72	0.04547
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	96	0.02860
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	192	0.02340
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	216	0.02145
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	240	0.01455
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	264	0.01743
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	360	0.01494
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	408	0.02340
Exp.	Al	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	528	0.02574
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	24	0.01797
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	48	0.02325
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	72	0.02217

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla Biodiesel / Diesel, %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	96	0.02644
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	192	0.01348
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	216	0.02045
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	240	0.01054
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	264	0.01216
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	360	0.01129
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	408	0.01659
Exp.	1018CS	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	528	0.20447
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	24	0.00228
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	48	0.01616
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	72	0.02925
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	96	0.01979
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	192	0.02013
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	216	0.01090
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	240	0.00709
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	264	0.02030
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	360	0.02030
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	408	0.01284
Exp.	Cu	Canola	14.35	77.18	8.48	0	0	0.684	25	528	0.02568
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	24	0.00113
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	360	0.00008
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	720	0.00432
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	1440	0.00004
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2160	0.00706
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2880	0.01094
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	3600	0.00844
Exp.	304SS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	4320	0.00822
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	24	0.00006
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	360	0.00526
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	720	0.00003
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	1440	0.01201
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2160	0.01697
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2880	0.00778
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	3600	0.02447
Exp.	Al	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	4320	0.03610

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla Biodiesel / Diesel, %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	24	0.00002
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	360	0.00009
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	720	0.00003
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	1440	0.00410
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2160	0.00038
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2880	0.01298
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	3600	0.00961
Exp.	1018CS	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	4320	0.00622
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	24	0.00001
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	360	0.00010
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	720	0.00002
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	1440	0.00215
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2160	0.00707
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	2880	0.00934
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	3600	0.00008
Exp.	Cu	Soya	24.32	18.89	56.79	0	0	0.689	25	4320	0.00823
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	24	0.00914
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	360	0.00002
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	720	0.00135
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	1440	0.00001
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2160	0.00010
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2880	0.00865
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	3600	0.00421
Exp.	304SS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	4320	0.02031
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	24	0.00020
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	360	0.00003
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	720	0.00222
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	1440	0.00001
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2160	0.00444
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2880	0.00006
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	3600	0.00622
Exp.	Al	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	4320	0.03995
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	24	0.00002
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	360	0.00004
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	720	0.00001
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	1440	0.00676

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla Biodiesel / Diesel, %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2160	0.02212
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2880	0.00130
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	3600	0.00842
Exp.	1018CS	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	4320	0.00861
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	24	0.00216
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	360	0.00001
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	720	0.00428
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	1440	0.00288
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2160	0.00008
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	2880	0.00526
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	3600	0.01098
Exp.	Cu	Pollo	34.9	54.38	10.72	0	0	0.7	25	4320	0.00812
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	24	0.00115
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	360	0.00755
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	720	0.00664
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	1440	0.00280
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2160	0.00817
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2880	0.00565
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	3600	0.00748
Exp.	304SS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	4320	0.00005
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	24	0.00844
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	360	0.00625
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	720	0.01032
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	1440	0.01867
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2160	0.02262
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2880	0.00878
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	3600	0.01041
Exp.	Al	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	4320	0.02375
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	24	0.00831
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	360	0.00750
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	720	0.00549
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	1440	0.01284
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2160	0.00004
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2880	0.00457
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	3600	0.00986
Exp.	1018CS	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	4320	0.00754

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	24	0.02231
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	360	0.00801
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	720	0.00612
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	1440	0.00602
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2160	0.00437
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	2880	0.00841
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	3600	0.00808
Exp.	Cu	Cerdo	39.23	50.23	10.04	0.5	0	1.26	25	4320	0.00689
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	24	0.00588
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	360	0.00662
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	720	0.00362
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	1440	0.00749
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2160	0.00819
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2880	0.00996
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	3600	0.00674
Exp.	304SS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	4320	0.01098
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	24	0.00922
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	360	0.00484
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	720	0.00965
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	1440	0.00709
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2160	0.01028
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2880	0.01476

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	3600	0.00002
Exp.	Al	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	4320	0.01529
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	24	0.00369
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	360	0.00193
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	720	0.00323
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	1440	0.00067
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2160	0.00792
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2880	0.00825
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	3600	0.00712
Exp.	1018CS	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	4320	0.00727
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	24	0.00490
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	360	0.00629
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	720	0.03265
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	1440	0.00786
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2160	0.00691
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	2880	0.00758
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	3600	0.00405
Exp.	Cu	B20 (20% Canola)	2.87	15.43	1.7	0	80	0.337	25	4320	0.01304

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
[2]	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	25	3000	0.0724
	Al	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	25	3000	0.0905
	Al	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	25	3000	0.1622
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	60	3000	0.1339
	Al	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	60	3000	0.1826
	Al	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	60	3000	0.3163
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	25	3000	0.1388
	Cu	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	25	3000	0.1750
	Cu	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	25	3000	0.3236
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	60	3000	0.2739
	Cu	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	60	3000	0.3470
	Cu	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	60	3000	0.6408
	Acero al carbono suave	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	25	3000	0.0729
	Acero al carbono suave	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	25	3000	0.0972
	Acero al carbono suave	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	25	3000	0.1701
	Acero al carbono suave	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	60	3000	0.1566
Acero al carbono suave	B20 (20% Girasol)	1.92	5.64	12.44	0	80	0.112	60	3000	0.1928	
Acero al carbono suave	Girasol	9.6	28.2	62.2	0	0	0.2	60	3000	0.3368	
[10]	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.25	25	2640	0.0250
	Cu	B50 (50% Palma)	26.8	18.21	0	4.99	50	0.23	25	2640	0.0310
	Cu	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.5	25	2640	0.0420
	Bronce al plomo	Diesel	0	0	0	0	100	0.25	25	2640	0.0100
	Bronce al plomo	B50 (50% Palma)	26.8	18.21	0	4.99	50	0.23	25	2640	0.0137
	Bronce al plomo	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.5	25	2640	0.0180

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.25	60	840	0.0370
	Cu	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.5	60	840	0.0530
	Bronce al plomo	Diesel	0	0	0	0	100	0.25	60	840	0.0160
	Bronce al plomo	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.5	60	840	0.0230
[11]	Acero dulce	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	27	1200	0.046
	Acero dulce	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	50	1200	0.048
	Acero dulce	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	1200	0.05
	Acero dulce	B50 (50% Palma)	26.8	18.21	0	4.99	50	0.2523	27	1200	0.052
	Acero dulce	B50 (50% Palma)	26.8	18.21	0	4.99	50	0.2523	50	1200	0.054
	Acero dulce	B50 (50% Palma)	26.8	18.21	0	4.99	50	0.2523	80	1200	0.058
	Acero dulce	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	27	1200	0.052
	Acero dulce	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	50	1200	0.057
	Acero dulce	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	1200	0.059
[12]	Cu	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	480	0.4507
	Cu	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	960	0.9426
	Cu	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	1440	0.9106
	Acero dulce	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	480	0.0525
	Acero dulce	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	960	0.0688
	Acero dulce	Palma	49.49	46.16	0	1.57	0	0.25	25	1440	0.0695
[16]	Aleación de Aluminio 4032	Pongamia Glabra (Karanja)	21.1	56.5	22.4	0	0	0.42	27	7200	0.0065
	Aleación de Aluminio 4032	Salvadora oleoides	91.6	8.3	0.1	0	0	0.45	27	7200	0.1988
	Aleación de Aluminio 4032	Madhuca Indica	35.8	46.3	17.9	0	0	0.32	27	7200	0.1329
	Aleación de Aluminio 4032	Jatropha curcas	19.33	41.79	38.88	0	0	0.38	27	7200	0.0784
	Aleación de Aluminio 4032	Diesel	0	0	0	0	100	0	27	7200	0.0058

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
	Hierro Fundido	Pongamia Glabra (Karanja)	21.1	56.5	22.4	0	0	0.42	27	7200	0.0065
	Hierro Fundido	Salvadora oleoides	91.6	8.3	0.1	0	0	0.45	27	7200	0.1329
	Hierro Fundido	Madhuca Indica	35.8	46.3	17.9	0	0	0.32	27	7200	0.0065
	Hierro Fundido	Jatropha curcas	19.33	41.79	38.88	0	0	0.38	27	7200	0.0784
	Hierro Fundido	Diesel	0	0	0	0	100	0	27	7200	0.0065
[21]	Cu	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	1200	0.5860
	Al	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	1200	0.2020
	316SS	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	1200	0.0150
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	1200	0.3000
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	1200	0.1500
	316SS	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	1200	0.0150
	Cu	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	600	0.5820
	Al	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	600	0.2460
	316SS	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.3551	80	600	0.0120
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	600	0.3120
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	600	0.1500
	316SS	Diesel	0	0	0	0	100	0.1495	80	600	0.0120
[22]	Cu	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.35	25	2880	0.3928
	Latón	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.35	25	2880	0.2099
	Al	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.35	25	2880	0.1731
	Hierro Fundido	Palma	53.6	36.42	0	9.98	0	0.35	25	2880	0.1122
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	25	2880	0.1583
	Latón	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	25	2880	0.1201
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	25	2880	0.0841
	Hierro Fundido	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	25	2880	0.0774
[72]	Acero al carbono 1021	Girasol	12.77	20.43	66.8	0	0	0.48	23	1176	0.0337
	Acero al carbono 1021	Colza	5.6	21.9	72.5	0	0	0.46	23	1176	0.0299
	Acero al carbono 1021	Maíz	26.03	21.38	52.45	0.14	0	0.28	23	1176	0.0459

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
[73]	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.0945	80	600	0.33300
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.0945	80	600	0.10100
	Cu	Colza	6.96	68.82	19.55	4.67	0	0.315	80	600	0.91300
	Al	Colza	6.96	68.82	19.55	4.67	0	0.315	80	600	0.34780
	Cu	B50 (50% Colza)	3.48	34.41	9.78	2.33	50	0.2205	80	600	0.62320
	Al	B50 (50% Colza)	3.48	34.41	9.78	2.33	50	0.2205	80	600	0.20200
	Cu	B75 (75% Colza)	5.22	51.62	14.66	3.50	25	0.252	80	600	0.79710
	Al	B75 (75% Colza)	5.22	51.62	14.66	3.50	25	0.252	80	600	0.27540
[74]	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	27	720	0.0603
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	27	720	0.1631
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	50	720	0.0784
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	50	720	0.3507
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	80	720	0.1994
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	80	720	0.4712
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	27	1440	0.0772
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	27	1440	0.8510
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	50	1440	0.1355
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	50	1440	1.3357
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	80	1440	0.4452
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	80	1440	2.0488

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	27	2880	0.1450
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	27	2880	1.3554
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	50	2880	0.6540
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	50	2880	2.1749
	Acero al carbono ASTM 1045	Diesel	0	0	0	0	100	0.116	80	2880	1.1584
	Acero al carbono ASTM 1045	Palma	45.7	42.8	11.5	0	0	0.254	80	2880	3.2623
[75]	Cu	Colza	5.6	21.9	72.5	0	0	0.224	43	1440	0.9196
	Acero al carbono suave Z17	Colza	5.6	21.9	72.5	0	0	0.224	43	1440	0.7167
	Al	Colza	5.6	21.9	72.5	0	0	0.224	43	1440	0.1277
	Acero Q235	Colza	5.6	21.9	72.5	0	0	0.224	43	1440	0.0343
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.484	43	1440	0.1458
	Acero al carbono suave Z17	Diesel	0	0	0	0	100	0.484	43	1440	0.0591
	Al	Diesel	0	0	0	0	100	0.484	43	1440	0.0985
	Acero Q235	Diesel	0	0	0	0	100	0.484	43	1440	0.0327
[76]	Cu	Palma	50.79	32.87	12.32	2.28	0	0.42	26	600	0.2561
	Cu	Palma	50.79	32.87	12.32	2.28	0	0.42	26	1200	0.3842
	Cu	B20 (20% Palma)	10.16	6.57	2.46	0.46	80	0.204	26	600	0.1051
	Cu	B20 (20% Palma)	10.16	6.57	2.46	0.46	80	0.204	26	1200	0.1051
	Cu	B50 (50% Palma)	25.40	16.44	6.16	1.14	50	0.285	26	600	0.1642
	Cu	B50 (50% Palma)	25.40	16.44	6.16	1.14	50	0.285	26	1200	0.1970
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	26	600	0.0952
	Cu	Diesel	0	0	0	0	100	0.15	26	1200	0.0952

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Medio	Composición				Mezcla BD %v/v	TAN, mgKOH/g	T, °C	t, h	VC, mpy
			Sat, % v/v	Mono insat, %v/v	Poliinsat, %v/v	Otros, %v/v					
[77]	Cu	Palma	60.44	37.29	0.11	2.16	0	0.365	26	200	0.1872
	Cu	Palma	60.44	37.29	0.11	2.16	0	0.365	26	300	0.3668
	Cu	Palma	60.44	37.29	0.11	2.16	0	0.365	26	600	0.5697
	Cu	Palma	60.44	37.29	0.11	2.16	0	0.365	26	1200	0.6950
[78]	Acero al carbono	Diesel	0	0	0	0	100	0.09	25	1200	0.0709
	Acero al carbono	B20 (20% WCO)	3.94	8.67	6.84	0.55	80	0.852	25	1200	0.1067
	Acero al carbono	B50 (50% WCO)	9.84	21.68	17.11	1.38	50	2	25	1200	0.1362
	Acero al carbono	Aceite usado de cocina WCO	19.68	43.36	34.21	2.75	0	3.9	25	1200	0.1836
	Acero al carbono	B20 (20% WCO)	3.94	8.67	6.84	0.55	80	0.852	35	1200	0.1178
	Acero al carbono	B20 (20% WCO)	3.94	8.67	6.84	0.55	80	0.852	45	1200	0.1712
	Acero al carbono	B20 (20% WCO)	3.94	8.67	6.84	0.55	80	0.852	55	1200	0.2002
	[79]	Aleación de Aluminio 5086	Palma	49.9	39.6	10.5	0	0	0.27	26	720
Aleación de Aluminio 5086		Palma	49.9	39.6	10.5	0	0	0.27	26	1440	0.0527
Mg		Palma	49.9	39.6	10.5	0	0	0.27	26	720	3.091
Mg		Palma	49.9	39.6	10.5	0	0	0.27	26	1440	2.6563

APÉNDICE A

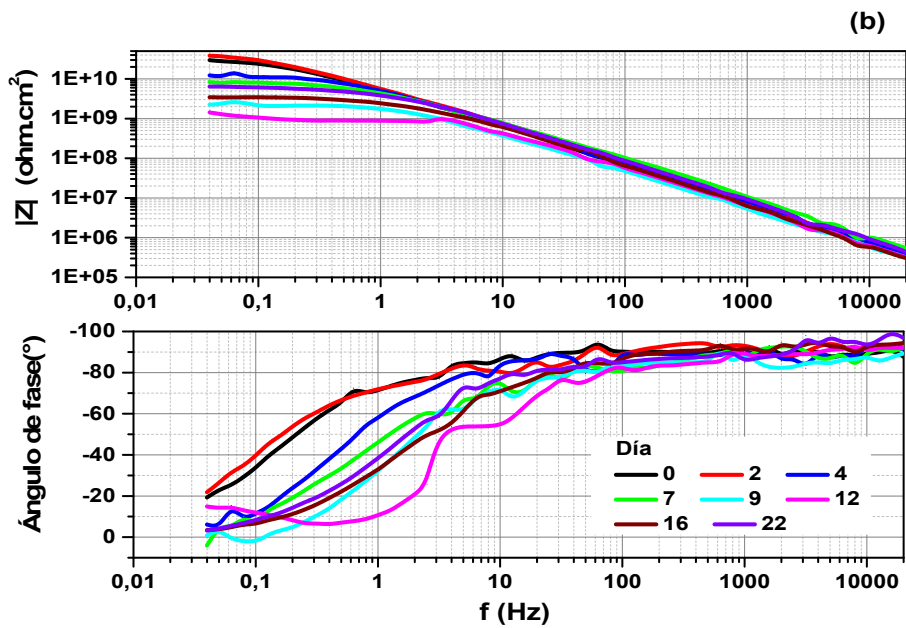
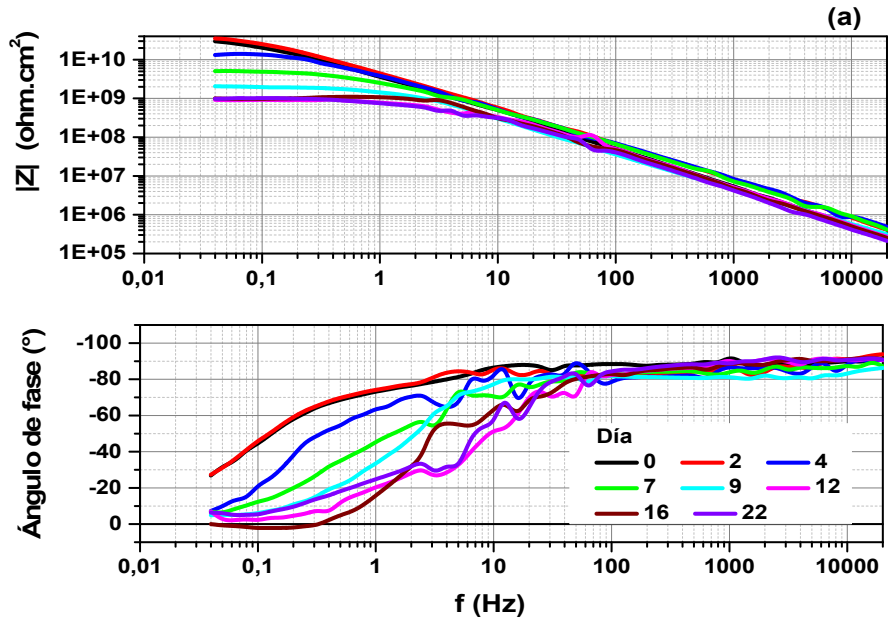
Tabla A. 2 Base de datos (Composición del metal).

Ref.	Metal	Composición del metal, % w/w															
		Cu	Al	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	Zn	P	S	Sn	Pb	Mg	Mo	V
Exp.	304SS	0	0	71.1	18	8	2	0.75	0.08	0	0.04	0.03	0	0	0	0	0
	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1018CS	0	0	98.98	0	0	0.75	0	0.18	0	0.04	0.05	0	0	0	0	0
	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[2]	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Acero al carbono suave	0	0	99.16	0	0	0.5	0	0.32	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0
	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[10]	Bronce al plomo	87	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	6	6	0	0	0
[11]	Acero dulce	0	0	98.8	0	0	0.5	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0
[12]	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Acero dulce	0	0	98.8	0	0	0.5	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aleación de Aluminio 4032	0.9	85	0	0	0.9	0	12.2	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	Hierro Fundido	0	0	94.15	0	0	0.82	1.84	3	0	0.098	0.089	0	0	0	0	0
	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[21]	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	316SS	0	0	67.92	18	11	2	1	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[22]	Latón	58.5	0	0	0	0	0	0	0	41.5	0	0	0	0	0	0	0
	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Hierro Fundido	0	0	94.15	0	0	0.82	1.84	3	0	0.098	0.089	0	0	0	0	0
[72]	Acero al carbono 1021	0	0	98.9	0	0	0.8	0	0.21	0	0.04	0.05	0	0	0	0	0

APÉNDICE A

Ref.	Metal	Composición del metal, % w/w															
		Cu	Al	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	Zn	P	S	Sn	Pb	Mg	Mo	V
[73]	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[74]	Acero al carbono ASTM 1045	0	0	98.8	0	0	0.5	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0
[75]	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Acero al carbono suave Z17	0	0	99.12	0	0	0.5	0.3	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Acero Q235	0.3	0	97.84	0.3	0.3	0.65	0.3	0.22	0	0.045	0.05	0	0	0	0	0
[76]	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[77]	Cu	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[78]	Acero al carbono	0.02	0	99.12	0.015	0.012	0.7	0.06	0.06	0	0.005	0.001	0	0	0	0.004	0.002
[79]	Aleación de Aluminio 5086	0	95	0.55	0	0	0.99	0.03	0	0	0	0	0	0	3.43	0	0
	Mg	0	0.01	0.04	0.04	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	99.9	0	0

Apéndice B: Diagramas de Bode de metales en biodiesel



APÉNDICE B

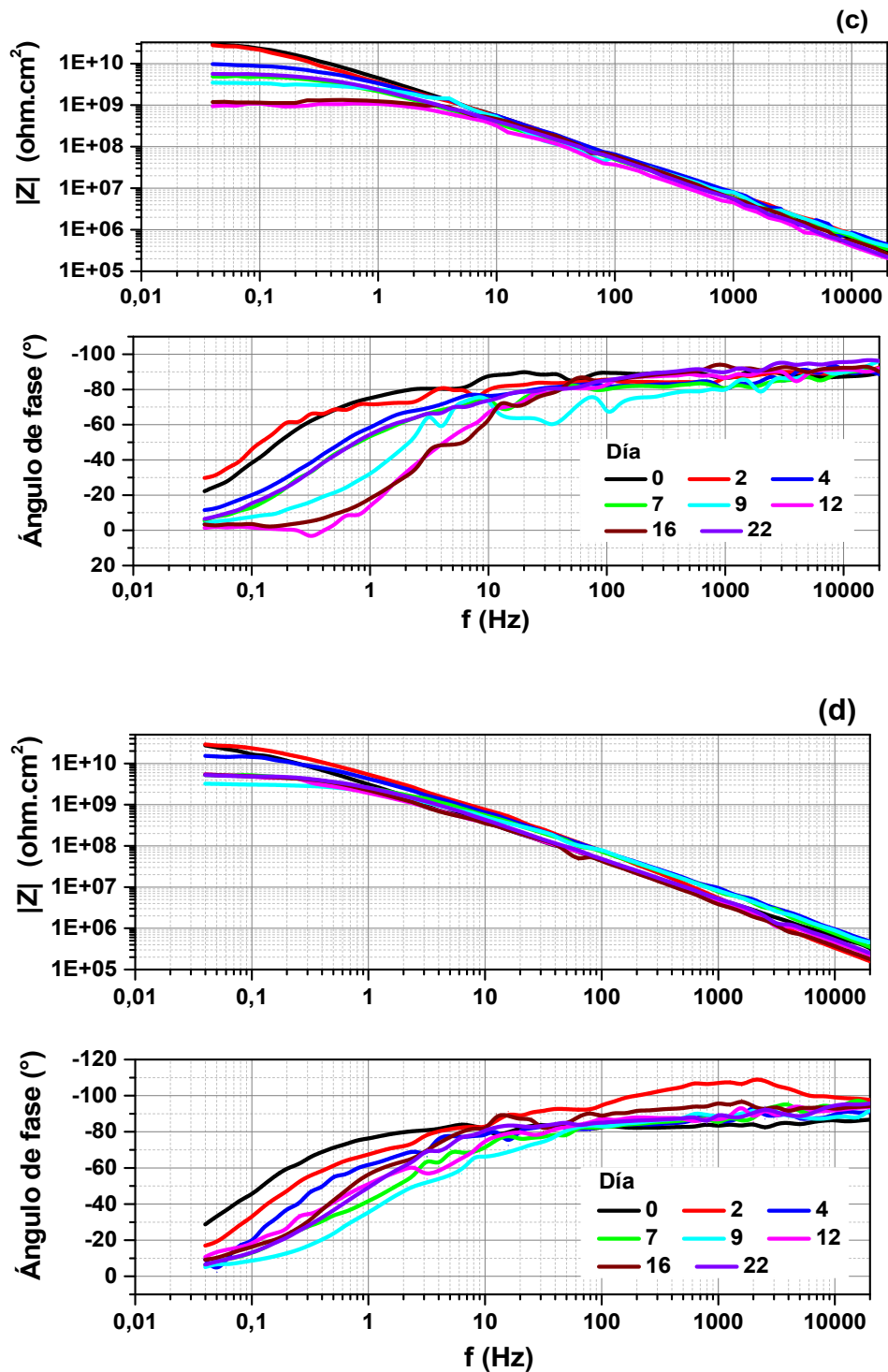
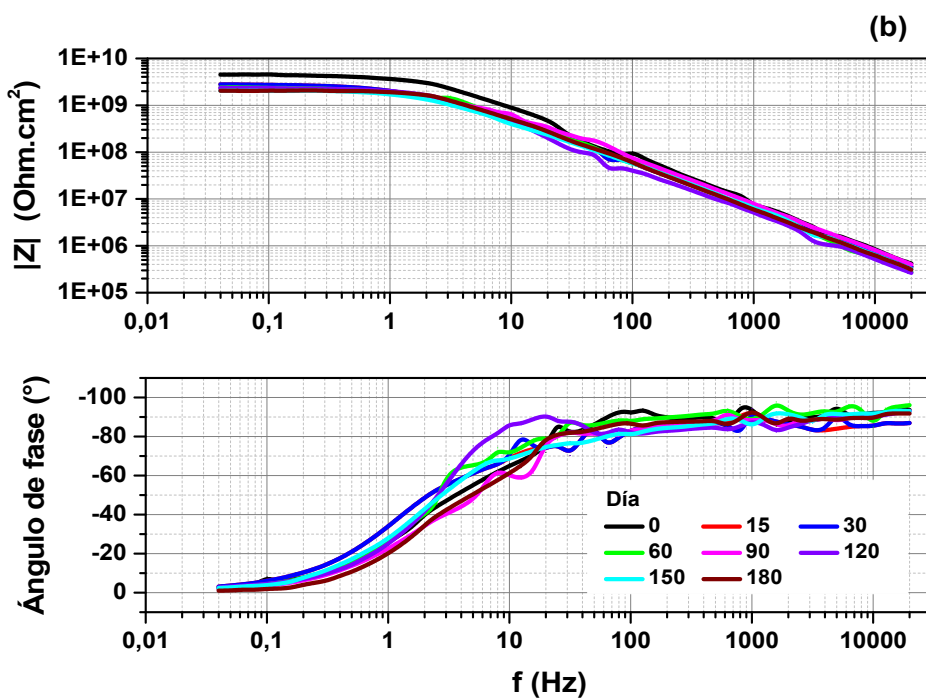
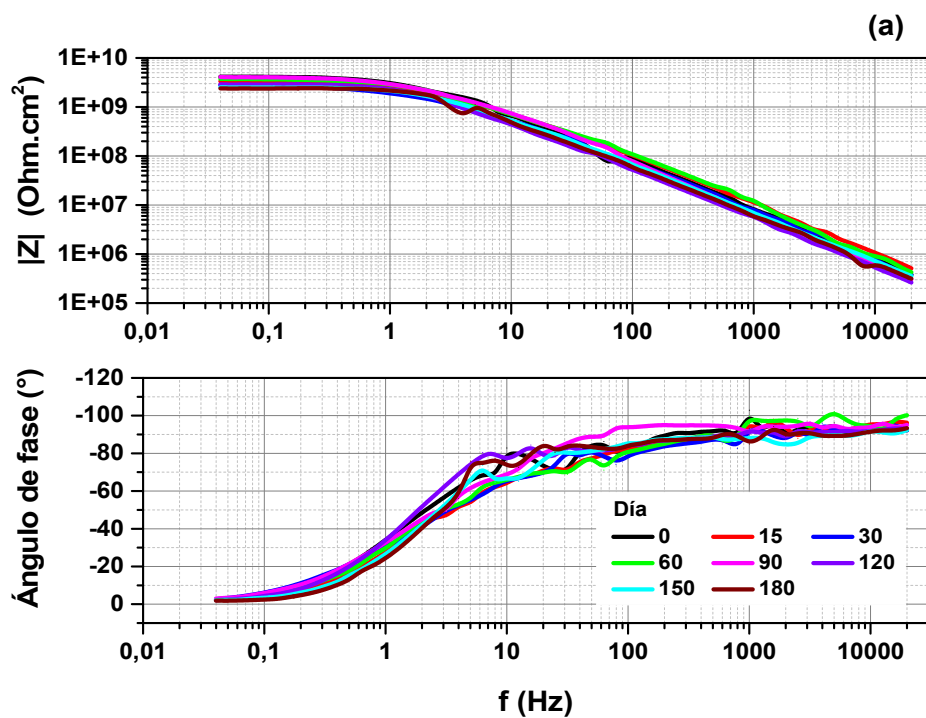


Figura B.1 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de canola.

APÉNDICE B



APÉNDICE B

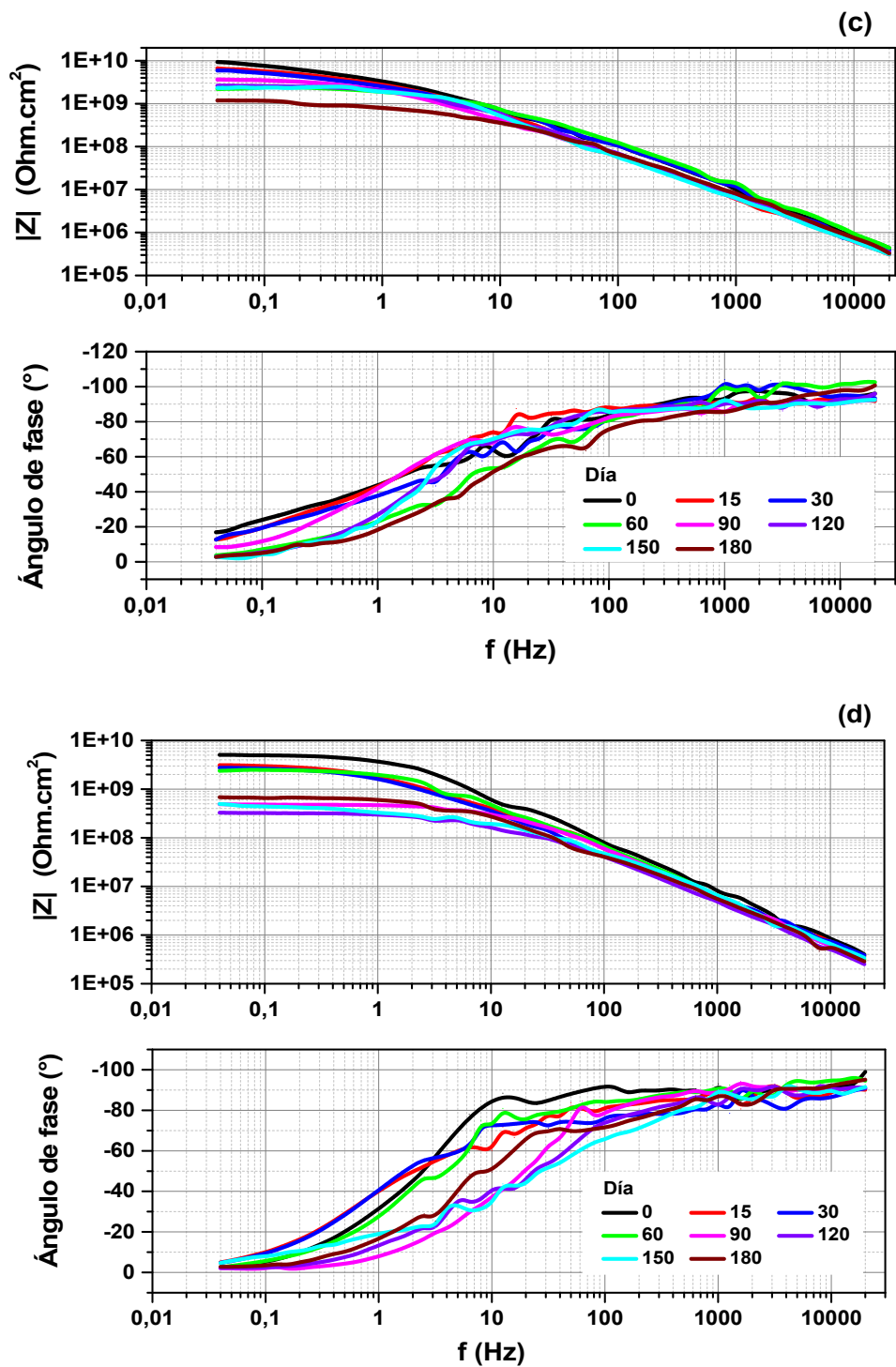
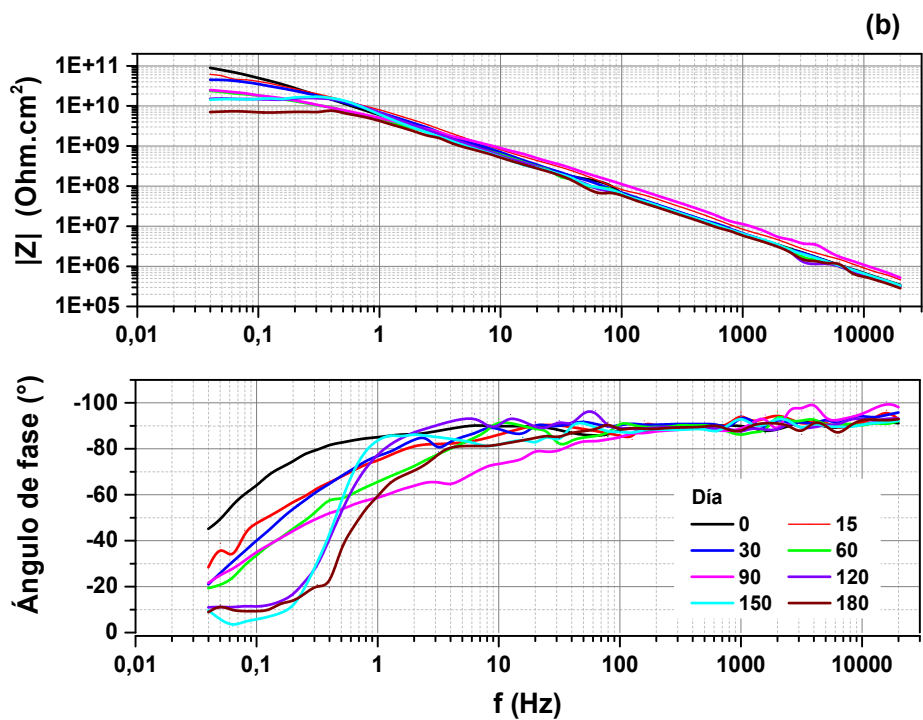
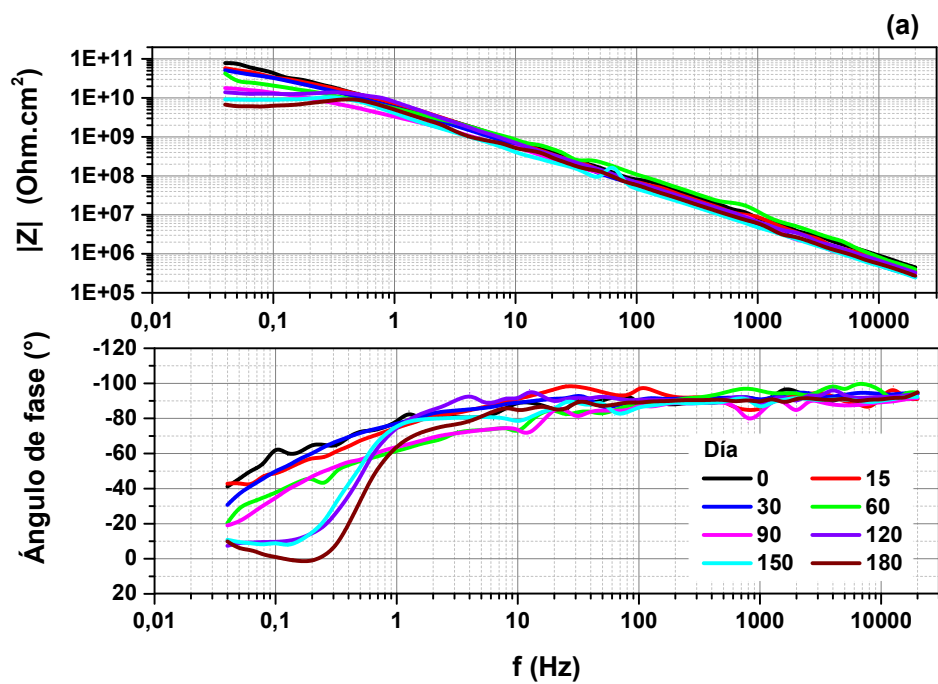


Figura B.2 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de soya.

APÉNDICE B



APÉNDICE B

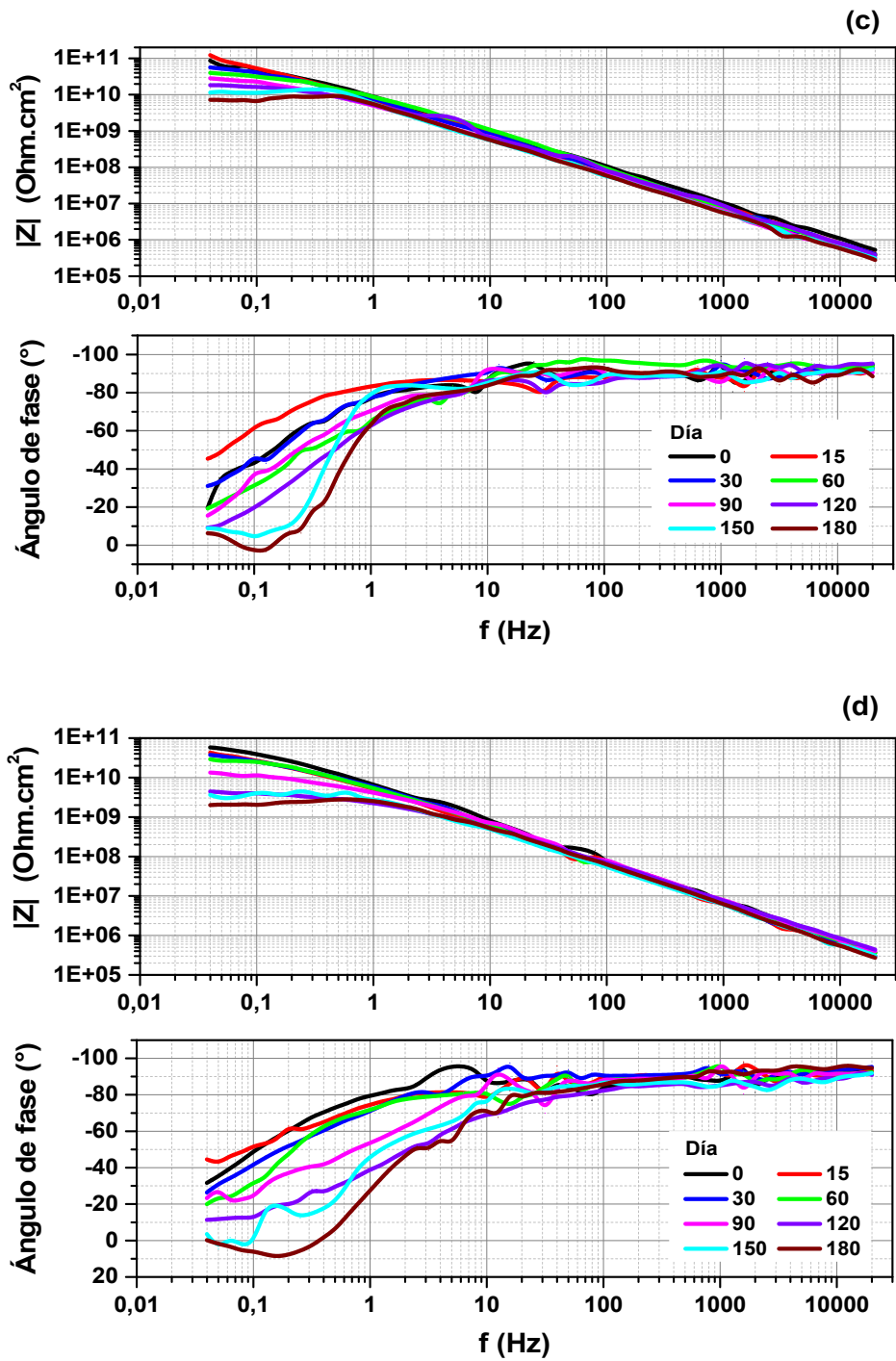
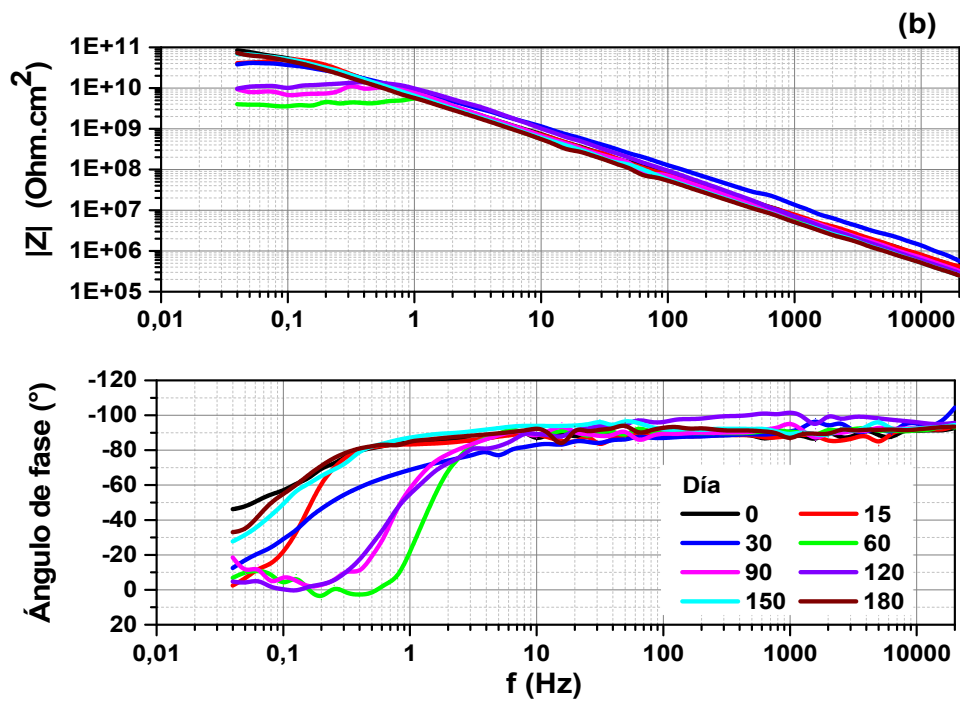
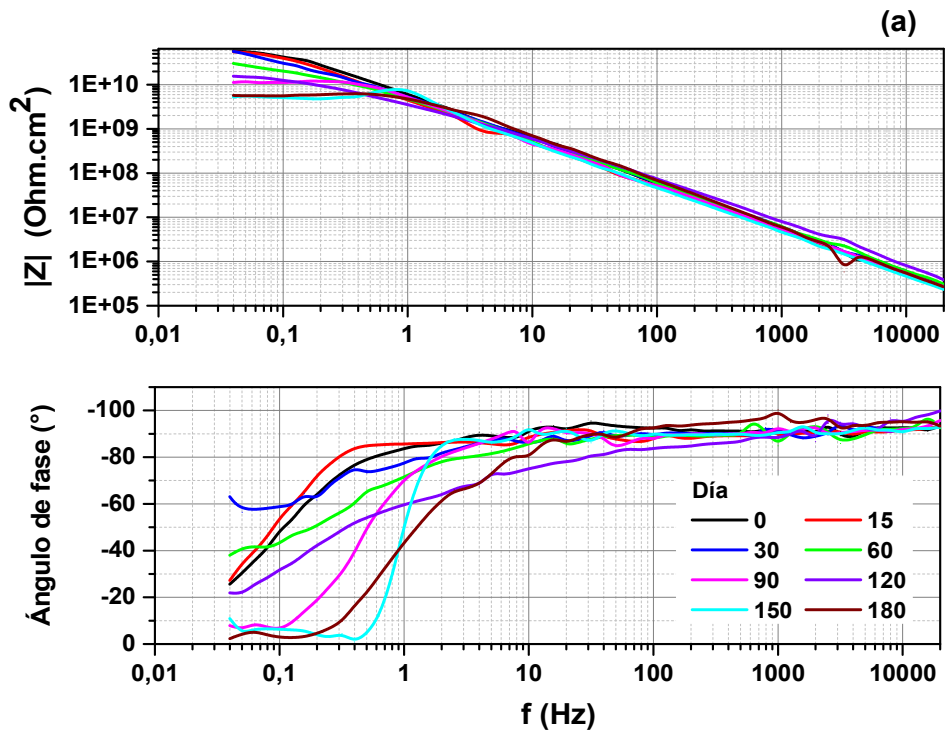


Figura B.3 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu inmersos en biodiesel de pollo.

APÉNDICE B



APÉNDICE B

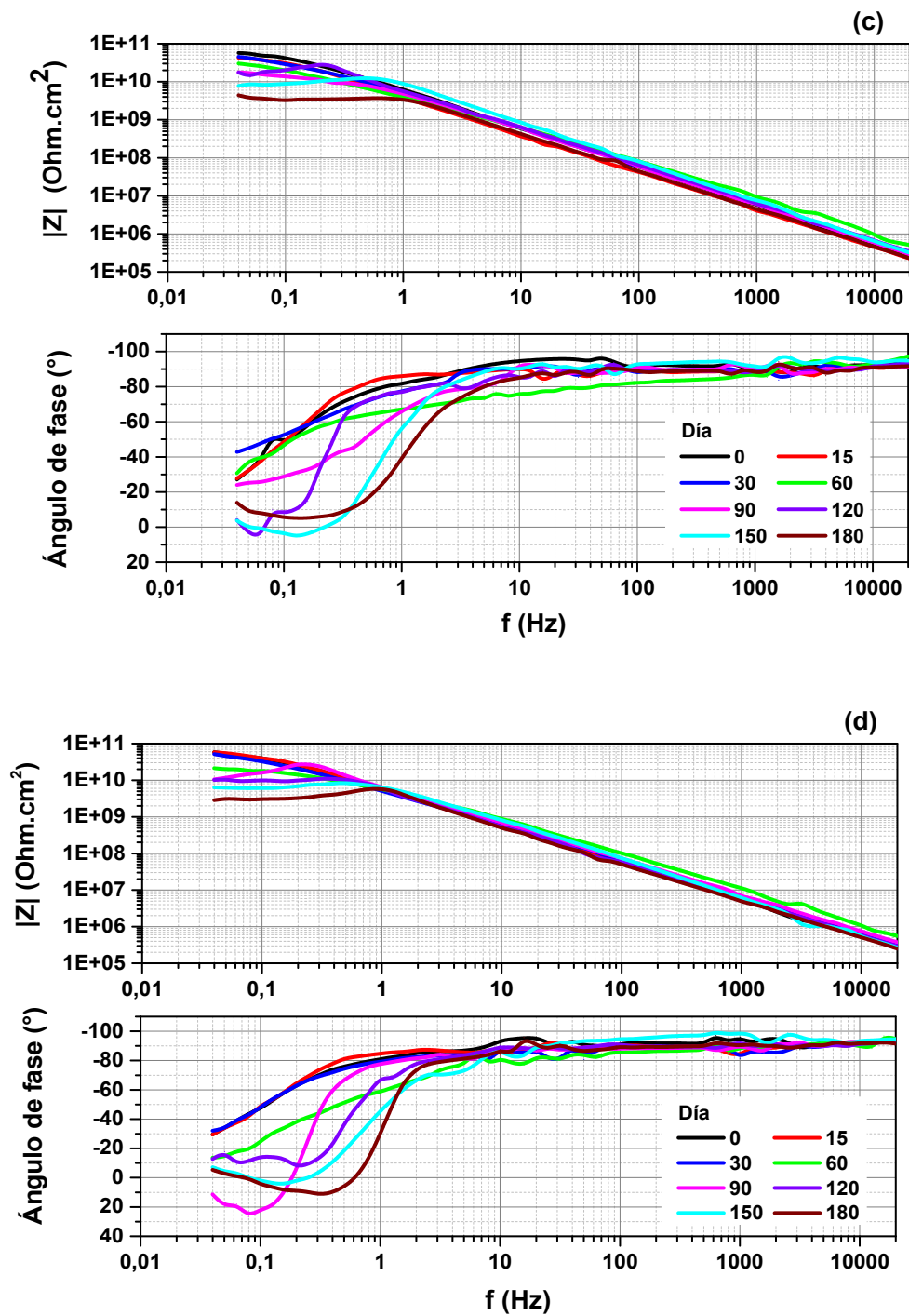
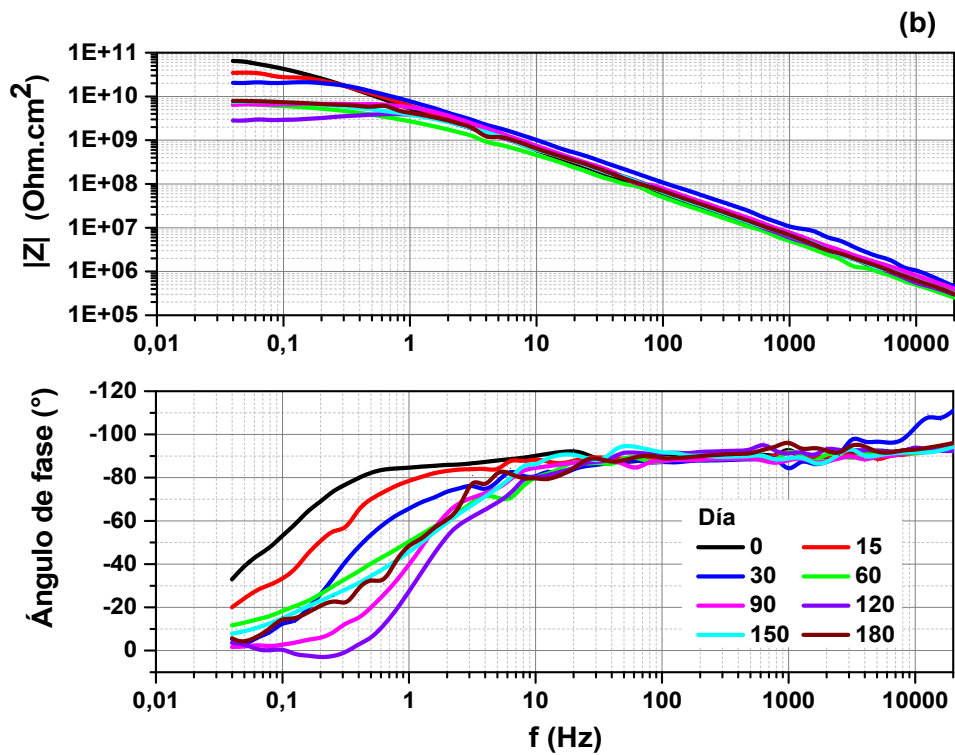
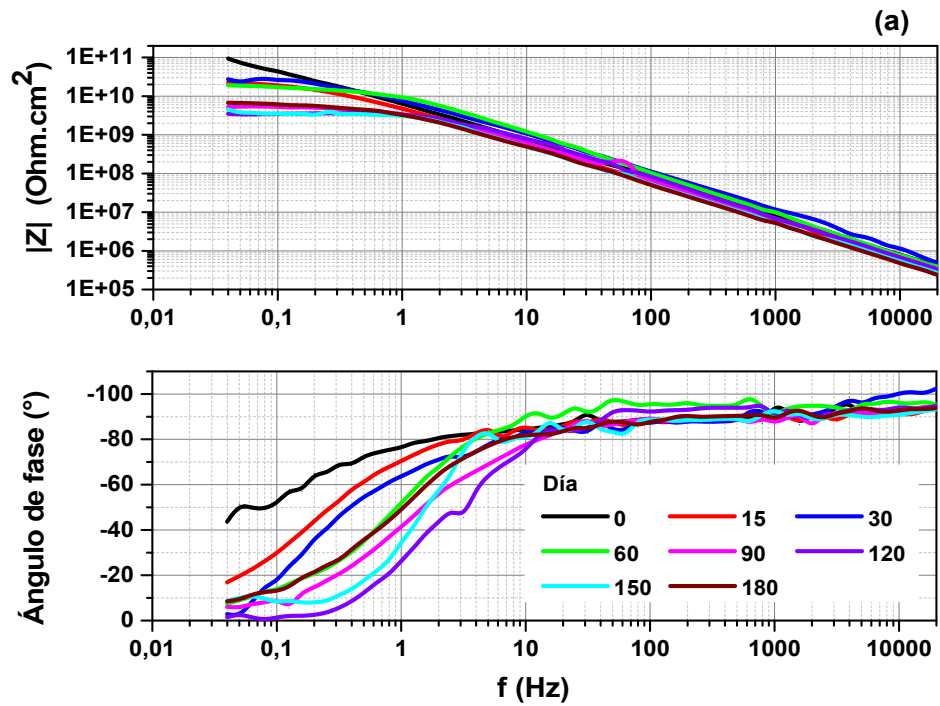
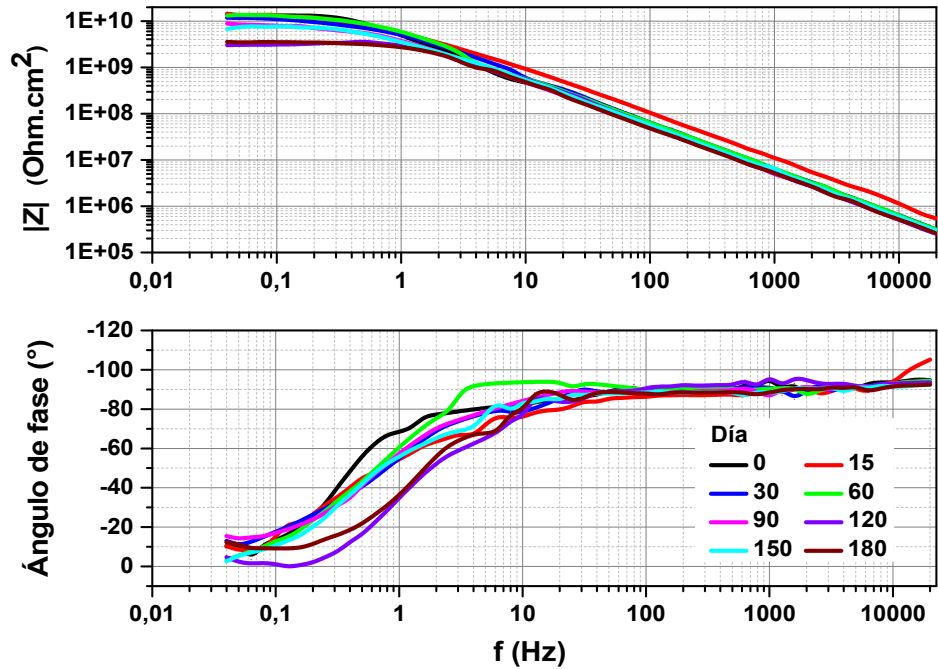


Figura B.4 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu expuestos al biodiesel de cerdo.

APÉNDICE B



APÉNDICE B



(d)

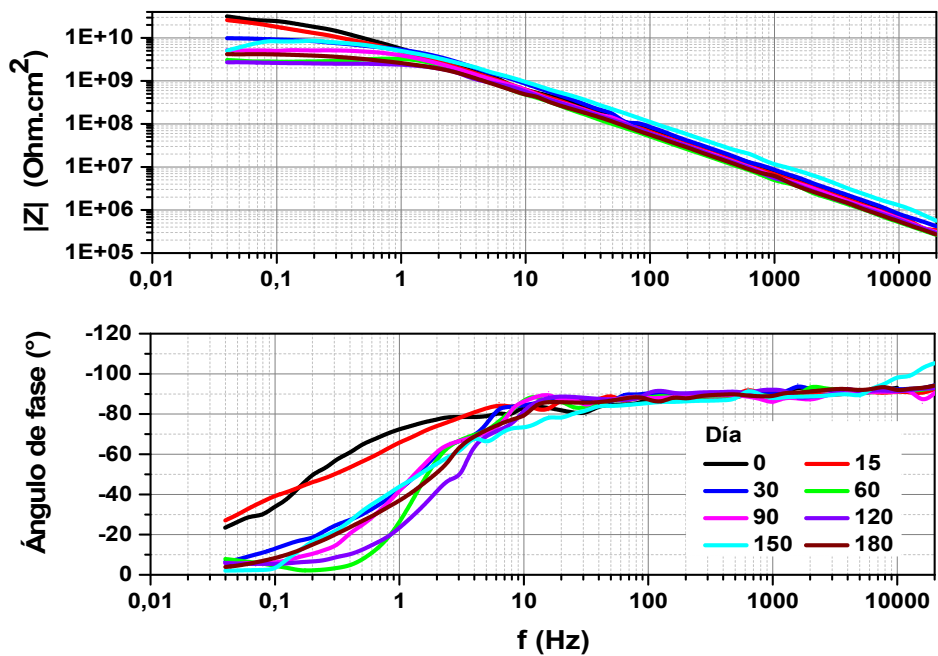


Figura B.5 Diagramas de Bode de (a) 304SS, (b) Al, (c) 1018CS y (d) Cu inmersos en B20.

Anexos