

Resistencia corrosión de acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja

Corrosion resistance of AISI 304L stainless steel in soybean biodiesel

Alejandra Silvina Román^{a,b}, Mayla S. Barrientos^a, Federico Harms^a, Claudia Marcela Mendez^{a,b},
Alicia Esther Ares^{a,b}

^a Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. UNaM.

^b Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN).

alejandraroman@fceqyn.unam.edu.ar, aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido: 30/10//2015; aceptado: 15/02/2016

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión en biodiesel de soja, de un acero inoxidable austenítico: AISI 304L. Se llevaron a cabo polarizaciones potenciodinámicas, y ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Se midieron las velocidades de corrosión del material por dos métodos electroquímicos diferentes. Se determinó la resistencia a la polarización (R_p) en el medio de estudio a diferentes tiempos de inmersión mediante medidas de EIS (desde 0 a 5 horas). Se concluyó que el acero inoxidable AISI 304L presenta buena resistencia a la corrosión en biodiesel de soja.

Palabras Claves: Biodiesel, corrosión, acero inoxidable, espectroscopia de impedancia electroquímica.

The aim of this work was to study the corrosion behavior of AISI 304L austenitic stainless steel in soy biodiesel. The experiments conducted were potentiodynamic polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests. The corrosion of the material was measured using two different electrochemical methods. The polarization resistance (R_p) in the medium, at different immersion times, was determined by EIS measurements (from 0 to 5 hours). It was concluded that AISI 304L austenitic stainless steel has good corrosion resistance in soy biodiesel.

Keywords: Biodiesel, corrosion, stainless steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la humanidad se ha volcado a la búsqueda de alternativas que puedan satisfacer parcialmente los requerimientos energéticos, con intenciones de sustituir los combustibles de origen fósil. La alternativa a los combustibles diesel debe ser técnicamente factible, competitiva económicamente, medioambientalmente aceptable y fácilmente disponible. Muchos de estos requerimientos se satisfacen con los aceites vegetales. Los aceites puros pueden ser empleados en motores de inyección indirecta no así en

los de inyección directa donde ocurre un cocido del mismo con la consiguiente formación de depósitos en un corto tiempo. Por lo tanto, estos aceites requieren de procesos de transformación química [1]. El biodiesel es un biocombustible obtenido a partir de aceites vegetales a través del proceso de transesterificación, y actualmente es considerado uno de los principales candidatos entre las alternativas combustibles para el reemplazo del diesel de petróleo [1-7]. Si bien ciertas propiedades del biodiesel y el diesel de petróleo, son muy similares [2-4], existen

diferencias que pueden atribuirse a las variaciones en su naturaleza química [5-7].

La aceptabilidad del biodiesel por parte del sector automotriz es limitada, debido a algunas propiedades adversas como propiedades de flujo en frío, estabilidad oxidativa y corrosividad en materiales del sistema de combustible de automoción [7]. Sin embargo, en la literatura, varios trabajos que señalan que la interacción entre los metales y los biocombustibles dependerá del origen de estos últimos [2, 8, 9]. El comportamiento frente a la corrosión que presentan los materiales que transportan diesel de petróleo han sido suficientemente estudiados, pero los estudios sistemáticos de corrosión en biodiesel son aún deficientes en gran medida [7].

Kaul, S. et al. [10] llevaron a cabo un estudio sistemático del comportamiento corrosivo del biodiesel de aceites no comestibles en piezas metálicas de un motor diesel. Encontraron que el biodiesel proveniente de aceite de Salvadora causó corrosión sobre las piezas, mientras que los provenientes de aceites de Karanja y Mahua no lo hicieron.

Hasseb, A. et al. [5] presentan los materiales típicos con los que se encuentran en contacto los combustibles en los sistemas de flujo, como ser un motor diesel. Mencionan entre otros materiales, los aceros y aceros inoxidable, el cobre, el aluminio y las aleaciones grises.

Fazal, M. et al. [11], realizaron estudios gravimétricos para comparar la resistencia a la corrosión de aluminio, cobre y acero inoxidable 316 en diesel de petróleo y biodiesel, encontrando que el cobre y el aluminio fueron susceptibles a sufrir ataque corrosivo en el biocombustible, sin embargo el acero inoxidable 316 no lo fue.

Pérez-Quiroz, et al. [2] efectuaron pruebas de inmersión y pérdida de peso, para evaluar el comportamiento frente a la corrosión del aluminio y del acero inoxidable 439 en contacto con biodiesel. Los resultados indicaron que los materiales presentan tendencia a corroerse, pero no aportan información del mecanismo de corrosión.

Enzhu, H. et al. [12] concluyeron que los efectos corrosivos del biodiesel de colza sobre cobre y acero al carbono fueron más severos que sobre acero inoxidable Q235 y aluminio.

Román, A. et al. [13] evaluaron la susceptibilidad frente a la corrosión en biodiesel obtenido a partir de aceite de soja, de un acero inoxidable austenítico, a partir de estudios electroquímicos. Los resultados señalaron un buen comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable AISI 316 en biodiesel de soja.

La corrosión de los aceros inoxidables y otras aleaciones base en hierro ha sido ampliamente estudiada y su

comportamiento electroquímico en general, es conocido [14]. Los aceros inoxidables austeníticos se desarrollaron para ser usados en condiciones corrosivas leves y graves. La elevada resistencia a la corrosión de estos aceros se debe principalmente a la delgada película de óxido auto-renovable y protectora formada sobre su superficie [14-23]. En soluciones acuosas, neutras o alcalinas, esta película se describe mediante una estructura de bicapa [17]. Estudios han revelado que dicha bicapa sería una mezcla de óxidos de hierro y cromo con hidróxidos y compuestos que contienen agua en la región más externa de la capa de óxido y cromo en la interfase metal-película [15, 17].

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión en biodiesel de soja, de un acero inoxidable austenítico: AISI 304L.

II. METODOLOGÍA

Se trabajó con un electrodo de acero AISI 304L. El mismo se pulió con papel de CSi de granulometría creciente hasta #1200, se enjuagó con agua desionizada y se secó por flujo de aire. Este procedimiento de preparación se efectuó de manera previa a cada ensayo.

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de vidrio Pyrex® de tres electrodos (ASTM G-5), empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. Todos los potenciales que figuran en el trabajo están referidos al electrodo de Ag/AgCl. Debido a la alta resistividad del biocombustible, se realizó una extracción acuosa para obtener la fracción iónica acuosa del biocombustible, que genera el proceso de corrosión [24]. El tiempo de reposo para efectuar dicha extracción fue de 20 horas [13]. El extracto obtenido se empleó como medio medio para los ensayos, manteniéndolo a temperatura ambiente, naturalmente aireado.

El barrido de las curvas de polarización potenciodinámica se inició a un potencial 250 mV por debajo del potencial de circuito abierto y finalizó al alcanzar un potencial de 150 mV. Se trabajó con un potencióstato/galvanostato Gamry Reference 600.

Se llevaron a cabo también ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), con diferentes tiempos de inmersión previa, (desde 0, 1, 3 y 5 horas) empleando un potencióstato/galvanostato Gamry Reference 300. Se realizó un período inicial de estabilización del sistema de 600 segundos para determinar el potencial de circuito abierto y se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV alrededor de este. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales diseñado por Boukamp [25].

Los cálculos de velocidades de corrosión se efectuaron relacionando la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p , a partir de la ecuación de Stern-Geary [26] para reacciones sencillas, controladas por la transferencia de carga (ver ec.1).

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, y R_p se obtuvo por el Método de Polarización lineal y por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Para la determinación de las pendientes de Tafel, se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica en un entorno reducido de potenciales, esto es 30 mV alrededor de E_{corr} , tanto en zonas catódicas como anódicas. De acuerdo al Método de Polarización Lineal [26], R_p puede gráficamente obtenerse como la tangente a la curva de polarización en E_{corr} , (ver ec.2)

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad (2)$$

De acuerdo a la técnica de EIS [26] los valores de R_p se obtuvieron de los gráficos de Nyquist, a partir de la siguiente definición (ver ec. 3)

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z' \quad (3)$$

Aplicando la ley de Faraday, (ver ec. 4) [27], se logra la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en la velocidad de penetración del material, V_{corr} , expresada en mm/año. PM es la masa molecular del material, n el número de electrones intercambiado, ρ es la densidad del material y F la constante de Faraday.

$$V_{corr} = \frac{PM}{n\rho F} i_{corr} \quad (4)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSION

La curva de polarización obtenida para el acero AISI 304L en el extracto de biodiesel se observa en la Figura 1. Puede verse que el material se pasiva espontáneamente, no mostrando efectos transpasivos hasta valores de potencial tan altos como 2000 mV. Este amplio rango de pasividad indica un buen

comportamiento del acero frente a la corrosión en el medio de estudio, lo cual es coincidente con lo esperado en función a lo expuesto en la literatura respecto a los aceros inoxidable austeníticos [22, 28].

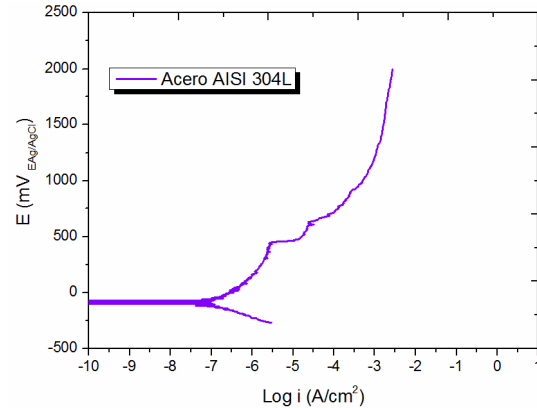


Figura 1. Curva Potenciodinámica del acero AISI 304L en el extracto de biodiesel.

Las respuestas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) obtenidas en los diferentes tiempos de inmersión en biodiesel para el acero AISI 304L se simularon mediante el circuito simple que puede verse en la Figura 2. R_Ω corresponde a la resistencia del electrolito, R_p corresponde a la resistencia a la transferencia de carga y CPE_{dl} representa el elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga [14, 22].

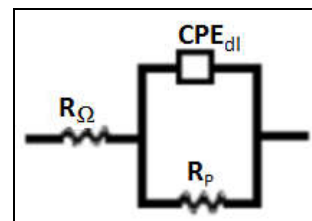


Figura 2. Circuito equivalente para el ajuste de los datos experimentales.

En los gráficos de Nyquist de la Figura 3 se observa el aumento de tamaño de los arcos capacitivos a mayores tiempos de inmersión. Los parámetros de los ajustes de impedancia para los diferentes tiempos de inmersión se presentan en la Tabla 1. Se evidencia un incremento de la resistencia a la transferencia de carga a medida que aumenta el tiempo de inmersión en el extracto de biodiesel. Esto indicaría un aumento de la resistencia a la corrosión.

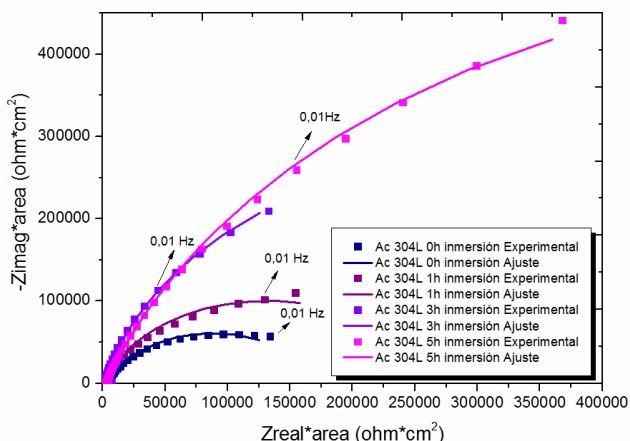


Figura 3. Diagrama de Nyquist para el acero AISI 304L a diferentes tiempos de inmersión.

Tabla 1. Parámetros del Ajuste de Impedancia.

Horas de inmersión	R_{omh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$)	n_{dl}
0	4181	1,69E+05	2,85E-05	0,79
1	1150	2,61E+05	6,45E-05	0,84
3	1140	7,01E+05	6,08E-05	0,87
5	2262	1,30E+06	2,89E-05	0,81

En la Tabla 2 se presentan los valores de R_p obtenidos por las dos técnicas electroquímicas utilizadas para calcular velocidades de corrosión por la ecuación de Stern-Geary [26]. R_{pPol} corresponde a la resistencia a la polarización calculada a partir de la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión. R_{pEIS} es la resistencia a la polarización obtenida de la gráfica de los espectros de Impedancia. En esta tabla también pueden verse los valores de las pendientes de Tafel obtenidos de la curva de polarización.

Se observa que los valores de R_p obtenidos por ambos métodos presentan buena concordancia.

Los valores de velocidad de corrosión calculados pueden verse en la Tabla 3 donde $V_{CorrEIS}$ la velocidad de corrosión calculada a partir de R_{pPol} y $V_{CorrEIS}$ se calculó a partir de R_{pEIS} .

Velocidades de corrosión en el mismo orden de magnitud fueron presentados por Kaul et al. [10] para piezas metálicas de un motor diesel en biodiesel de Karanja, y biodiesel de Mahua ensayadas a temperatura ambiente.

Tabla 2. Valores de R_p y valores de pendientes de Tafel para el Acero AISI 304L.

R_{pPol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{pEIS} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	b_a (mV)	b_b (mV)
9,99E+04	1,36E+05	150	65

Tabla 3. Velocidades de corrosión medidas para el Acero AISI 304L en biodiesel.

V_{CorrP} (mm/año)	$V_{CorrEIS}$ (mm/año)
2,15E-03	1,28E-03

IV. CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado permite alcanzar las siguientes conclusiones respecto al acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja:

- No presenta corrosión por picado. El material se pasivó espontáneamente mostrando un rango de corrientes bajas de aproximadamente 2000 mV.
- Presenta elevada resistencia a la polarización, la cual aumenta en el tiempo.
- Las velocidades de corrosión del material en el medio de estudio son bajas.

En consecuencia se puede afirmar que el acero inoxidable AISI 304L presenta buena resistencia a la corrosión en biodiesel.

Las técnicas electroquímicas empleadas para el cálculo de la resistencia a la polarización mostraron buena concordancia entre sí.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina, y a la empresa BIONOGOYÁ, que donó el biodiesel utilizado.

VI. REREFENCIAS

- 1- Subramniam, A.; Murugesan, A.; Avinash, A.; Kumaravel D., "Bio-diesel production and its engine characteristics – An expatiate view", Renewable and Sustainable Energy Reviews 22, (2011) 361-370
- 2- Pérez-Quiroz J.; Araujo-Arreola N.; Torres-Murillo A.; et al., "Corrosión y degradación de materiales por biocombustibles", OmniaScience, (2013), 69-85.

- 3- Elshaib, A.; Kamal, M.; Elahwany, A., "Performance of a diesel engine fueled by waste cooking oil", *Journal of the Energy Institute*, (2014) 11-17.
- 4- Prakash, R.; Singh, R.; Murugan, S., "Experimental studies on combustion, performance and emission characteristics of biodiesel engine using different biodiesel bio oil emulsions", *Journal of the Energy Institute* 88, (2015) 64-75. 2015.
- 5- Hasseb, A.; Fazal, M.; Jahirul, Masjuki, H., "Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review", *Fuel* 90, (2011) 922-931.
- 6- Dhar, A.; Agarwal, A., "Effect of Karanja Biodiesel blend on engine wear in a diesel engine", *Fuel* 134, (2014) 81-89.
- 7- Kamalesh, S.; Purnanand, B., "Biodiesel properties and automotive system compatibility issues", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, (2015) 777-798.
- 8- Maru, M.; Lucchese, M.; Legnani, C.; et al., "Biodiesel compatibility with carbon Steel and HDPE parts", *Fuel Processing Technology* 90, (2009), 1175-1182.
- 9- Saxena S.; R.; Kumar, A.; Negi, M.; Bhatnagar, A.; et al., "Corrosion behaviour of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts", *Fuel Processing Technology* 88, (2007) 303-307.
- 10- Kaul, S.; Saxena, R.; Kumar, A.; et al., "Corrosion behaviour of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts", *Fuel Process Technol* 88, (2007) 303-307.
- 11- Fazal, M.; Hasseb, A.; Masjuki, H., "Degradation of automotive materials in palm biodiesel", *Energy* 10, (2012) 76-83.
- 12- Enzhu Hu; Yufu Xu; Xianguo Hu; Lijun Pan; Shaotong Jiang., "Corrosion behaviour of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol", *Renewable Energy* 37, (2012) 371-378.
13. Román, A.; Méndez, C.; Ares, A., "Corrosión de un acero inoxidable austenítico en biodiesel", *ANALES AFA* 26, 3, (2015) 128-134.
14. Kerner, Z.; Horvath, A.; Nagy, G., "Comparative electrochemical study of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316L stainless steels", *ElectrochimActa* 52, (2007) 7529-7537.
- 15- AitAlbrimi, Y.; Eddib, A.; Douch, J.; et al, "Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions", *International Journal of Electrochemical Science*, 6, (2011) 4616-4627.
16. Fernández-Domene, R.; Blasco-Tamarit, E.; García-García, D.; García-Antón, J., "Effect of alloying elements on the electronic properties of thin passive films formed on carbon steel, ferritic and austenitic stainless steels in a highly concentrated LiBr solution", *Thin Solid Films*, 558, (2014) 252-258.
- 17- Freire, L.; Catarino, M.; Godinho, M.; et al., "Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media", *Cement & Concrete Composites*, 34, (2012) 1075-1081.
18. Metikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Grubac, Z.; Petrovic, Z.; Lajci, N., "High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution", *Corrosion Science*, 53, (2011) 2176-2183.
- 19- Abreu, C., Cristóbal, M., Losada, R.; Nóvoa, X.; G. Pena, G.; Pérez, M., "The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels", *Electrochimica Acta* 51, (2006) 2991-3000.
20. Méndez, C.; Ruiz, E. "Evaluación de aceros inoxidables dúplex para la construcción de un digestor", *Rev. Cienc. Tecnol*, 16, (2013) 44-48.
- 21- Pardo, A.; Merino, M.; a, Coy, A.; Viejo, F.; et al.; "Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behavior of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄", *Corrosion Science* 50 (2008) 780-794.
- 22- Ching-An Huang, Yau-Zen Chang, Chen, S., "The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H₂SO₄ containing chloride", *Corrosion Science* 46 (2004) 1501-1513.
- 23- Montemor, M.; Ferreira, M.; Hakiki, N.; Da Cunha Belo, M.; "Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments", *Corrosion Science* 42 (2000) 1635- 1650.
- 24- Rayo, S., "Evaluación del fenómeno de corrosión en el reactor de hidrodesulfuración del diesel". Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacan. 2007.
- 25- "Boukamp", B.A. Equivalent Circuit, University of Twente, 1989
- 26- Lorenz, W.; "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods". *Corrosion Science* 21, 9, (1981) 647-672.
- 27- Galvele, J., Duffó, G.; "Degradación de materiales -I. Corrosión". Instituto Sábato UNSAM-CNEA 2007.
- 28- Li, L.; Dong, C.; Xiao, K.; Yao, J.; Li, X., "Effect of pH on pitting corrosion of stainless steel welds in alkaline saltwater", *Construction and Building Materials* 68, (2014) 709-715.