

EVALUACIÓN DE AGENTES BIOCIDAS EN EL CONTROL E INHIBICIÓN DE
MICROORGANISMOS QUE GENERAN DESGASTE EN EL RECUBRIMIENTO
TANQUES DE COMBUSTIBLE

LAURA NATALIA MORALES LÓPEZ
JULIO CÉSAR TALERO ALBA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

EVALUACIÓN DE AGENTES BIOCIDAS EN EL CONTROL E INHIBICIÓN DE
MICROORGANISMOS QUE GENERAN DESGASTE EN EL RECUBRIMIENTO
TANQUES DE COMBUSTIBLE

LAURA NATALIA MORALES LÓPEZ

JULIO CÉSAR TALERO ALBA

Proyecto integral para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director

Juan Pablo Mateus Sendoya

INGENIERO CIVIL.

Co - Director

Juan Camilo Cely

INGENIERO QUÍMICO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

Nota de aceptación

Ing. Oscar Libardo Lombana Charfuelan

Ing. Angie Tatiana Ortega Ramírez

Bogotá D.C, febrero de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA PEÑA

Vicerrectora Académica y de Postgrados (E)

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMAN

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMAN

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Dedico este arduo trabajo en primer lugar a Dios por darnos la sabiduría y la fortaleza para culminarlo, a mis padres por su inagotable amor y esfuerzo, por permitirme la formación como profesional; a mi madre por ser mi ejemplo de perseverancia y temple y a mi padre por enseñarme el valor de la excelencia, a mi hermana por su apoyo incondicional para continuar con este reto, por tener siempre una palabra de aliento, a Laura por su paciencia y comprensión, por ser la mejor compañera y amiga de tesis, ¡lo logramos!

Julio Cesar Talero Alba

Dedico este proyecto en primera instancia a Dios, por ser nuestra guía y otorgarnos la sabiduría y el conocimiento para culminar esta gran etapa, a mis padres por su amor y apoyo incondicional, por ser el mayor pilar para seguir construyendo mi futuro como profesional. A mi madre, por su inmensa entrega y comprensión, por ser mi gran ejemplo de fortaleza y decisión, y a mi padre, por su esfuerzo y constancia, por enseñarme a superar cada obstáculo y confiar en mis capacidades. A mis amigas incondicionales Natalia Aguirre, Lina Castro, Sharon Marcelo y Valentina Cubides, quienes hicieron parte de este proceso y alivianaron mis cargas en los momentos difíciles, el camino no se hubiera disfrutado sin personas tan increíbles como ustedes.

Por último, a mi gran amigo y compañero de tesis Julio César, por su dedicación, esfuerzo, paciencia y por decidir acompañarme en este arduo trabajo que nos llevó a cumplir este gran logro.

Laura Natalia Morales López

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirnos culminar este proyecto, a nuestras familias, quienes nos brindaron su amor y apoyo incondicional a lo largo de esta gran etapa.

A Juan Pablo Mateus Sendoya, quien nos otorgó la oportunidad, la confianza y el apoyo para lograr de manera satisfactoria todos los objetivos.

A Luis Orlando Delgadillo por compartir su tiempo y conocimiento y a laboratorios SECOT por brindarnos los medios para llevar a cabo esta ardua tarea.

Al ingeniero Juan Camilo Cely, nuestro codirector de trabajo de grado quien nos orientó y apoyó en este proceso.

Al ingeniero Alejandro Pérez, docente de la universidad Javeriana, quien no brindo su colaboración para realizar esta investigación.

A la ingeniera Alejandra Correa, egresada de la Universidad de América, quien incentivó y apoyó la realización de este trabajo de grado.

Al ingeniero Jorge Forero, por brindarnos su conocimiento y colaboración durante la experimentación de este proyecto.

A Andrés Catama y su familia, quienes brindaron su apoyo, colaboración y comprensión.

CONTENIDO

	pág
GLOSARIO	17
RESUMEN	19
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	22
1. MARCO REFERENCIAL	23
1.1 PRODUCCIÓN DE BIOETANOL EN COLOMBIA	23
1.1.1 Normativa mezclas de combustible	
1.2 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN COLOMBIA	26
1.2.1 Normativa mezcla de combustible Diésel (B10)	29
1.3 TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE	30
1.4 MICROORGANISMOS EN TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE	33
1.4.1 Tecnologías comunes de mantenimiento para prevención de microorganismos en combustibles	37
1.4.2 Prevención de la presencia de microorganismos en combustibles utilizando Agentes biocidas.	40
1.5 MATERIALES EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE TANQUES DE COMBUSTIBLE	42
1.5.1 Clasificación de materiales compuestos	42
1.5.2 Matriz.	43
1.5.3 Fibras (refuerzo)	55
1.5.3.1. Tipos de fibras	56
1.5.3.2. Fibras de vidrio	56
1.5.4 Interfase	58
1.6 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS	60
1.6.1 Agentes responsables de la degradación	61
1.6.2 Acción de los agentes en la degradación de polímeros	61
1.6.3 Biodegradación	62
1.6.4 Degradación química	63
2. DIAGNÓSTICO	66
2.1 MUESTREO DE COMBUSTIBLE EN EDS	66
2.2 ESTADÍSTICAS ESTADO ACTUAL DE LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO EN EDS FONDO SOLDICOM	70
2.3 ENCUESTAS	75
2.4 INSPECCIONES CON CÁMARA	79

3.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	98
3.1	SELECCIÓN DEL MATERIAL (RESINAS)	101
3.2	MATRIZ DE SELECCIÓN DEL BIOCIDA	107
3.3	CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE	112
3.4	DESARROLLO EXPERIMENTAL	120
3.5	ANÁLISIS Y PRUEBAS PARA POLÍMEROS DEGRADADOS	124
3.5.1	Ensayo de absorción del polímero	125
3.5.2	Ensayos de caracterización mecánica (tracción y dureza)	128
3.5.3	Análisis espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	141
3.5.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	152
4.	ANÁLISIS FINANCIERO	161
4.1	SITUACIÓN ACTUAL	161
4.1.1	Costos operacionales actuales de las EDS	161
4.1.2	Sanciones	163
4.1.3	Riesgos por daño de tanque	164
4.2	SITUACIÓN PROPUESTA	166
4.2.1	Inversión	166
4.2.2	Costos operacionales situación propuesta	166
4.2.3	Flujo de caja.	167
5.	CONCLUSIONES	169
6.	RECOMENDACIONES	172
	BIBLIOGRAFÍA	173
	ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Ciclo de producción de Bioetanol	24
Figura 2. Ciclo de producción de Biodiésel	27
Figura 3. Distribución porcentaje de mezcla Biodiésel en Colombia	28
Figura 4. Tanques de almacenamiento de combustibles subterráneos	31
Figura 5. Bocas de un tanque de almacenamiento	33
Figura 6. Presencia de biofilms en el fondo de un tanque de diésel contaminado	34
Figura 7. Resultado del proceso de corrosión y degradación en tanques de almacenamiento de combustible	34
Figura 8. Equipo de micro filtración para las EDS	38
Figura 9. Equipo para limpieza de tanques para las EDS	39
Figura 10. Tanques de poliéster reforzado con fibra de vidrio (FRP)	43
Figura 11. Tiras de cauchos sintéticos	44
Figura 12. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable: (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta (d) Termoestable, curado total.	45
Figura 13. Esquema del comportamiento fibra, compuesto y matriz	46
Figura 14. Reacción de condensación de un poliéster	49
Figura 15. Esquema del entrecruzamiento por radicales de un poliéster insaturado	50
Figura 16. Formación de radicales a partir de peróxidos orgánicos por la acción del acelerante	51
Figura 17. Estructura química del ácido isoftálico y tereftálico	53
Figura 18. Orientación morfológica de compuestos reforzados con fibra. (a)Fibras unidireccionales. (b) Fibras orientadas al azar. (c) Fibras ortogonales o tejidos (d) Fibras en capas múltiples	55
Figura 19. Proceso de fabricación de la fibra de vidrio	57
Figura 20. Tipos de unión en la interfase. (a) Unión mecánica (b) Unión electrostática (c) Unión química (d) Unión mediante interdifusión	59
Figura 21. Material compuesto degradado al ser expuesto a mezclas de biocombustible	60
Figura 22. Bomba Bacon	66
Figura 23. Diferentes alturas de muestreo de un tanque de almacenamiento	67
Figura 24. Toma de muestras de combustible diésel	68
Figura 25. Tanque de combustible diésel inspeccionado	80
Figura 26. Sedimentación y contaminación (foto1).	81
Figura 27. Decoloración (foto3).	81
Figura 28. Decoloración (foto4).	82
Figura 29. Sedimentos y contaminación microbiana (foto5).	82
Figura 30. Ampollamiento y decoloración (foto6).	83

Figura 31. Superficie irregular (Foto7).	83
Figura 32. Principios de ampollamiento (foto8).	84
Figura 33. Decoloración y ampollamiento (foto9).	84
Figura 34. Detalle de la contaminación y sedimentos (foto10).	85
Figura 35. Sedimentos y manchas (foto11).	85
Figura 36. Tanque de almacenamiento inspeccionado.	86
Figura 37. Perdida de la capa de gel (foto1).	87
Figura 38. Delaminación (foto2).	87
Figura 39. Principios de contaminación microbiana (foto4).	88
Figura 40. Ampollamiento (foto5).	88
Figura 41. Buen estado del extremo del tanque (foto6).	89
Figura 42. Parte superior deteriorada (foto7).	89
Figura 43. Delaminación (foto8).	90
Figura 44. Perdida de la capa de gel (foto9).	90
Figura 45. Decoloración (foto10).	91
Figura 46. Capa brillante no existe (foto11).	91
Figura 47. Diagrama esquemático de los procesos involucrados en la degradación de materiales poliméricos en condiciones naturales, incluidos los aeróbicos y anaeróbicos, y los productos de degradación relevantes.	94
Figura 48. Escaneo de microscopia electrónica de barrido que muestra la colonización de superficies de: (a) compuesto polimérico reforzado con fibra por hongos y (b) fibras de grafito carbono por hongos	96
Figura 49. Estructura química: poliéster insaturado basada en ácido isoftálico	101
Figura 50. Estructura química: Poliéster insaturado basada en ácido Tereftálico.	103
Figura 51. Detalle del tejido de fibra de vidrio tipo Mat.	105
Figura 52. Composición fibra de vidrio tipo E.	106
Figura 53. Luminómetro para medición de carga microbiológica.	114
Figura 54. Carta de Apariencia para combustibles.	115
Figura 55. Muestra (CA) en carta de apariencia.	116
Figura 56. Muestra (CB) en carta de apariencia.	116
Figura 57. Graduación agua y sedimentos en tubo de centrifuga.	117
Figura 58. Agua y sedimentos muestra carga microbiológica alta.	118
Figura 59. Agua y sedimentos muestra carga microbiológica baja.	119
Figura 60. Equipo para valoración Karl Fischer (contenido de agua).	119
Figura 61. Carga alta (CA)	122
Figura 62. Carga baja (CB)	122
Figura 63. Carga alta con biocida.	123
Figura 64. Biocida concentrado.	123
Figura 65. Material extraído del medio sin enjuagar	125
Figura 66. Material POT después del secado	126
Figura 67. Material POS después del secado	126
Figura 68. Materiales compuestos de matriz de poliéster Isoftálico (8) y Tereftálico (9)	128

Figura 69. Máquina universal de ensayos modelo Instron 4204	129
Figura 70. Durómetro Barcol	130
Figura 71. Diferentes tipos de vibraciones moleculares	142
Figura 72. Espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IR Tracer-100	142
Figura 73. Analizador termogravimétrico (TGA/DSC1) de Mettler-Toledo International Inc.	153
Figura 74. Grupo funcional éster del poliéster insaturado, que se rompe después del proceso de hidrólisis.	156

LISTA DE GRÁFICAS

	pág
Gráfica 1. Material de los tanques de almacenamiento en las EDS	71
Gráfica 2. Paredes de los tanques de almacenamiento en la EDS	72
Gráfica 3. Porcentaje de EDS que declaran conocer la guía de buenas prácticas para manejo de biodiesel y sus mezclas	73
Gráfica 4. Frecuencia de drenaje de los tanques de almacenamiento de las EDS	74
Gráfica 5. Frecuencia de evaluación de la apariencia del biodiesel por parte de la EDS	75
Gráfica 6. Combustible que maneja la EDS	76
Gráfica 7. Material de fabricación de los tanques	77
Gráfica 8. Mantenimientos preventivos de los tanques	77
Gráfica 9. Mantenimientos correctivos de los tanques	78
Gráfica 10. Problemática biocombustibles	79
Gráfica 11. Resistencia a tracción	130
Gráfica 12. Módulo de elasticidad	130
Gráfica 13. Indicadores de dureza Barcol de los materiales compuestos sin ser expuestos a degradación	131
Gráfica 17. Evolución del comportamiento de Modulo de elasticidad de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%	133
Gráfica 15. Evolución del comportamiento de módulo de elasticidad de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta	132
Gráfica 14. Evolución del comportamiento de Resistencia a tracción de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta	132
Gráfica 16. Evolución del comportamiento de Resistencia a Tracción de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%	133
Gráfica 19. Porcentaje de pérdida de módulo de elasticidad del material POT expuesto a los diferentes medios de degradación.	135
Gráfica 18. Porcentaje de pérdida de resistencia a tracción del material POT expuesto a los diferentes medios de degradación.	134
Gráfica 21. Porcentaje de pérdida de módulo de elasticidad del material POS expuesto a los diferentes medios de degradación.	136
Gráfica 20. Porcentaje de pérdida de resistencia a tracción del material POS expuesto a los diferentes medios de degradación.	136
Gráfica 25. Evolución del comportamiento de dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%.	140

Gráfica 23. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.	139
Gráfica 22. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta.	139
Gráfica 24. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica baja.	140
Gráfica 26. Espectro infrarrojo de Diésel (B10)	143
Gráfica 27. Espectro infrarrojo Biocida	144
Gráfica 28. Espectroscopía infrarroja POT	144
Gráfica 29. Espectroscopia infrarroja POS	146
Gráfica 30. Carga microbiológica alta POT	147
Gráfica 31. Carga microbiológica alta POS	147
Gráfica 32. Carga microbiológica baja POT.	148
Gráfica 33. Carga microbiológica baja POS.	148
Gráfica 34. Carga microbiológica alta con biocida POT.	149
Gráfica 35. Carga microbiológica alta con biocida POS	149
Gráfica 36. Biocida puro POT.	151
Gráfica 37. Biocida puro POS.	151
Gráfica 38. Comparación entre espectroscopia del biocida y el material POS.	152
Gráfica 39. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta.	154
Gráfica 40. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida.	154
Gráfica 41. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a biocida con concentración del 100%.	155
Gráfica 42. Comparación entre las diferentes Curvas termogravimétricas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a los medios de degradación.	155
Gráfica 43. Termogramas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta.	158
Gráfica 44. Termogramas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida.	158
Gráfica 45. Termogramas del compuesto POS antes y después de ser expuesto a Biocida con concentración del 100%.	159
Gráfica 46. Comparación entre las diferentes Curvas termogravimétricas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a los medios de degradación.	159

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Capacidades y medidas de tanques de almacenamiento de combustible de doble pared	32
Tabla 2. Propiedades mecánicas típicas de tracción de resinas	47
Tabla 3. Propiedades de los distintos tipos de fibras de vidrio	58
Tabla 4. Resultados de análisis realizados	69
Tabla 5. Resultados análisis realizados EDS 2	70
Tabla 6. Propiedades químicas y físicas de la resina POS.	102
Tabla 7. Propiedades mecánicas de la resina POS.	102
Tabla 8. Propiedades químicas y físicas de la resina POT.	103
Tabla 9. Propiedades mecánicas de la resina POT.	104
Tabla 10. Principales características de la fibra MAT 450.	105
Tabla 11. Porcentajes de ponderación para cada uno de los criterios.	111
Tabla 12. Matriz de selección ponderada para la selección del mejor biocida.	112
Tabla 13. Niveles de concentración de microorganismos.	113
Tabla 14. Resultados análisis contaminación microbiológica.	114
Tabla 15. Resultados análisis de caracterización de combustible.	120
Tabla 16. Monitoreo de carga microbiológica durante el desarrollo experimental	123
Tabla 17. Resultados dosificaciones y tiempo de residencia del biocida	124
Tabla 18. Porcentajes de absorción en peso por cada medio en el material POT	127
Tabla 19. Porcentajes de absorción en peso por cada medio en el material POS	127
Tabla 20. Costos anuales operacionales de la EDS.	161
Tabla 21. Flujo de caja con proyección a 5 años.	162
Tabla 22. Gastos EDS con una sanción.	163
Tabla 23. Flujo de caja con sanción.	163
Tabla 24. Gastos por mantenimiento correctivo.	164
Tabla 25. Flujo de caja con revestimiento (retank).	165
Tabla 26. Flujo de caja parche.	165
Tabla 27. Flujo de caja cambio de tanque.	165
Tabla 28. Inversión para uso de agentes biocidas.	166
Tabla 29. Costos anuales operaciones de la situación propuesta.	167
Tabla 30. Caja de flujo de situación propuesta.	167
Tabla 31. Beneficio anual con respecto a la situación propuesta.	168
Tabla 32. TIR Y VPN para cada escenario.	168

LISTA DE CUADROS

	pág
Cuadro 1. Normativa alcohol carburante en Colombia	25
Cuadro 2. Normativa Biodiésel en Colombia	29
Cuadro 3. Microorganismos más comunes presentes en combustibles	35
Cuadro 4. Problemática presente en sistemas de combustible y agentes microbiológicos	36
Cuadro 5. Ejemplos de matrices termoplásticas y termoestables (matrices orgánicas)	43
Cuadro 6. Precursores típicos de las resinas de poliéster insaturado ortoftálica	48
Cuadro 7. Tipos de resina de poliéster, componentes base y aplicaciones	49
Cuadro 8. Diferencias entre resina tereftálica e isoftálica	52
Cuadro 9. Procesos de fabricación de compuestos termoestables	54
Cuadro 10. Cambios de cada componente individual del material compuesto en contacto con medios fluidos	63
Cuadro 11. Información de los encargados de las EDS encuestadas.	76
Cuadro 12. Registro de inspección de cámara realizada en EDS localizada en Bogotá D.C, para verificación de contaminación y estado del tanque.	81
Cuadro 13. Registro de inspección de cámara realizada en EDS localizada en Bogotá D.C, para verificación de contaminación y estado del tanque.	87
Cuadro 14. Materiales seleccionados para la investigación.	106
Cuadro 15. Criterios de evaluación para matriz de selección del biocida.	111
Cuadro 16. Desarrollo experimental para la presente investigación.	122

GLOSARIO

BIOCIDA: sustancias químicas capaces de controlar e inhibir la proliferación de microorganismos.

BIODEGRADACIÓN: susceptibilidad a la degradación por agentes biológicos, debido al ataque producido por la acción de las enzimas generadas por diversos microorganismos.

BIODIÉSEL: combustible renovable compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos obtenido a partir de aceites vegetales y/o grasas animales.

BIOPELÍCULA: matrices orgánicas poliméricas formada por colonias de microorganismos que les permiten sobrevivir en ambientes desfavorables.

BOCA DESCARGA: boca por la cual se realiza la rotación de combustible.

BOCA MANHOLE: boca del tanque de almacenamiento diseñada para permitir la entrada de una persona al espacio confinado.

BORRA: lodos generados por la acumulación y sedimentación de compuestos hidrocarbonados, materia orgánica y agua.

DELAMINACIÓN: separación de las capas que componen el material compuesto.

DESPOLIMERIZACIÓN: acción contraria a la polimerización ya que disminuye el peso molecular de los polímeros.

DIÉSEL (ACPM): mezcla de hidrocarburos de 10 hasta 28 átomos de carbono. Está conformado por un 75% de hidrocarburos saturados y 25% de hidrocarburos aromáticos.

ESTACIONES DE SERVICIO (EDS): establecimiento dedicado al almacenamiento y distribución de combustibles en Colombia.

FIBRA DE VIDRIO: es el refuerzo más utilizado en los materiales compuestos de matriz polimérica. Se destaca por su bajo costo, alta resistencia a tracción y a impacto y también buena resistencia química.

FIBRAS: son los componentes resistentes en un material compuesto y definen la mayor parte de las características mecánicas del material.

HIDRÓLISIS: descomposición de sustancias químicas orgánicas por acción del agua.

INTERFASE: espacio entre la unión de la matriz y el refuerzo.

MATERIAL COMPUESTO: se define como un material formado por una fase discontinua, llamada refuerzo y una fase continua llamada matriz, englobada al refuerzo.

MATRICES TERMOESTABLES: son resinas líquidas a temperatura ambiente y necesitan de un curado para alcanzar el estado sólido.

MATRIZ: componente que se presenta en fase continua actuando como ligante en un material compuesto.

PARCHE: recubrimiento en un punto específico del tanque de almacenamiento a partir de polímeros reforzados con fibra de vidrio.

PICADURA: forma de ataque corrosivo localizado que produce pequeños agujeros en un material.

POLIÉSTER INSATURADO: son compuestos con parte alifática y aromática y se caracterizan por poseer dobles enlaces en su estructura.

POLÍMERO: macromoléculas formadas por la unión de una o más unidades simples llamadas monómeros.

RESUMEN

En el año 2008, el Gobierno Nacional dio inicio a la implementación de biocombustibles en el país con objeto de reducir emisiones, promover una alternativa de desarrollo y así mismo diversificar la canasta energética del país. Estos cambios han generado susceptibilidad en el combustible frente a los microorganismos debido a que el biodiésel actúa como un emulsionante a partir de las condiciones favorables en las que se encuentra dentro de un tanque de almacenamiento. La presencia de concentraciones microbiológicas trae como consecuencia el deterioro de los materiales con los cuales se fabrican los tanques de combustible, puesto que, sus componentes son propensos a la biodegradación y, además, contienen algunos compuestos orgánicos que promueven su proliferación.

Para diagnosticar el estado actual de los tanques de almacenamiento, se realizaron encuestas en diferentes EDS con el fin de evaluar las prácticas de manejo de control y calidad de combustible y así mismo indagar sobre el conocimiento que tiene el personal acerca de la contaminación microbiológica y sus consecuencias. También, se realizaron muestreos con el objeto de evaluar las condiciones en las que se encuentra el combustible almacenado junto con inspecciones con cámara que permitieron comprobar el efecto indeseado de altas concentraciones microbiológicas en el material.

Para profundizar acerca de la degradación del polímero reforzado, se realizaron pruebas mecánicas, químicas y térmicas con el fin evaluar su resistencia frente a diferentes condiciones que puede experimentar un tanque de almacenamiento y, por otra parte, el efecto que tienen los agentes biocidas sobre el mismo. Los análisis mostraron que los materiales compuestos resultaron más afectados en los medios diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida puro, esto se debe principalmente a la acción de los microorganismos en los puntos de mayor susceptibilidad de material y así mismo, por la agresividad de las soluciones alcalinas, afectando su estabilidad térmica, rigidez, resistencia y estructura química. Finalmente, se evaluó la viabilidad financiera de la implementación de agentes biocidas, considerando los costos anuales operacionales con los que actualmente cuenta una EDS. A partir del resultado del VPN y la TIR, se concluyó que la situación propuesta es factible frente a situaciones de riesgo y operaciones de mantenimiento correctivo que se manejan regularmente.

Palabras clave: Biodegradación, Biocida, Biodiesel, Diesel, Material compuesto, Matriz, Fibra, Poliéster, Hidrolisis, Degradación,

INTRODUCCIÓN

A partir de la implementación de los biocombustibles en Colombia, los tanques de almacenamiento de las Estaciones de Servicio comenzaron a presentar deterioro en las paredes internas del mismo. La información brindada por la empresa TankTech evidencia que aproximadamente el 83% de los tanques de almacenamiento subterráneos fabricados con polímeros reforzados con fibra de vidrio presentan degradación en gran proporción.

El carácter higroscópico del biodiesel y su mayor capacidad a biodegradarse respecto a los combustibles fósiles, permite la aparición de microorganismos en el fondo y en las paredes del tanque, así como en la película de agua originada por la condensación en la superficie. Esto se debe a que el desarrollo microbiológico se puede presentar en cantidades mínimas de agua y así mismo alimentarse del combustible. Además, su reproducción en condiciones favorables se da de forma exponencial, ya que disponen de alimento suficiente y una temperatura adecuada para generar ciclos reproductivos muy cortos.

Los polímeros reforzados con fibra de vidrio (materiales compuestos) se consideran una gran alternativa en aplicaciones estructurales de diferentes sectores industriales; esto es debido a que este tipo de materiales presentan una buena resistencia mecánica pero principalmente una excelente resistencia química por su posibilidad de ajustar sus propiedades finales a través de la selección de sus componentes individuales (fibra y matriz)¹, además, su versatilidad y facilidad de fabricación de formas complejas reduce su costo. Sin embargo, este tipo de materiales pueden ser susceptibles a la degradación por parte de los microorganismos si el material polimérico es hidrolizable como es el caso de los tanques de almacenamiento de combustible. Una vez que los microorganismos consiguen atacar la superficie, comienza su crecimiento utilizando el polímero como fuente de carbono. El poliéster insaturado empleado como matriz de resina para su fabricación es propenso a ser atacado biológicamente por la presencia de enlaces susceptibles al rompimiento, en este caso, de enlaces éster.² No obstante, los isómeros del ácido ftálico que se aplican comúnmente como plastificante en los poliésteres también pueden ser degradados por parte de los microorganismos.

A partir de esta problemática, las estaciones de servicio han venido invirtiendo en estrategias de mantenimiento preventivo, como sistemas de filtración y drenaje, sin embargo, estos no han sido efectivos en la remoción total de carga microbiológica. Por ello, se encontró que el método más adecuado para su eliminación en este tipo de sistemas es la aplicación de agentes biocidas, siempre y cuando se realicen los

¹ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

² Estudio de la influencia de la concentración y tiempo de reacción en plastificación y biodegradación de polipropileno modificado con un aceite de soya. David Alejandro Gonzalez Martinez. Universidad Autónoma del estado de México. [en línea]. disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/55519597.pdf>

procedimientos adecuados y recomendados por el fabricante. De esta forma, se reducen los costos operacionales y así mismo, los riesgos a futuro a consecuencia de la presencia de flora microbiana.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de agentes biocidas en el control e inhibición de microorganismos que generan el desgaste del material compuesto empleado en el recubrimiento de tanques de combustible.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diagnosticar el estado actual de los tanques de almacenamiento de combustible en las Estaciones de Servicio.
- Establecer el efecto de la contaminación microbiana en el recubrimiento de tanques considerando agentes biocidas mediante un desarrollo experimental.
- Realizar un análisis financiero de la implementación de biocidas en combustible considerando los costos de recubrimiento de los tanques de almacenamiento.

1. MARCO REFERENCIAL

En la actualidad, la industria de manufactura de tanques de almacenamiento de combustible ha incrementado su inconformidad debido a la problemática que presentan desde que, en Colombia, comenzó a implementarse el uso de biocombustibles. A partir del año 2005, ciudades como Bogotá, Cali, Medellín y Barranquilla, iniciaron la implementación de gasolina en una mezcla 10% de alcohol carburante (E10)³, y, para el año 2010, se estableció la mezcla 90% diésel de origen fósil y 10% biocombustible de origen vegetal (B10).⁴

Desde que se evidenció una reducción significativa en la vida útil de los tanques que almacenan las mezclas de biocombustible, la investigación sobre los posibles factores que han contribuido a la degradación del material de construcción de los mismos se ha favorecido. Una de las razones más trascendentales que ocasionan el deterioro de los materiales de fabricación de los tanques es la presencia de la flora microbiana, ya que utiliza como fuente de carbono los hidrocarburos del petróleo o de combustibles refinados para su crecimiento y proliferación, desencadenando desgaste biológico en la superficie de los tanques y, además, biodegradación y biocontaminación en los combustibles.⁵

La presencia de microorganismos en el combustible y su gran potencial formador de biopelículas, conllevan a reducir la vida útil, y aumentar el costo de manufactura y mantenimiento de los tanques de almacenamiento.

A continuación, el presente documento expondrá a fondo la producción de estos combustibles ecológicos, su estrecha relación con los microorganismos y las posibles tecnologías que pueden contribuir a la mitigación de la degradación de los materiales poliméricos que utilizan la industria de tanques de almacenamiento de combustible para su construcción.

1.1 PRODUCCIÓN DE BIOETANOL EN COLOMBIA

El etanol es un alcohol, producido por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas, fundamentalmente la caña de azúcar, el maíz, el sorgo dulce, la remolacha azucarera y en los almidones contenidos en la yuca, el maíz y otros granos.⁶ Luego de la fermentación, el producto pasa por diversas etapas con el fin de adecuarlo al uso como combustible motor (ver **figura 1**).

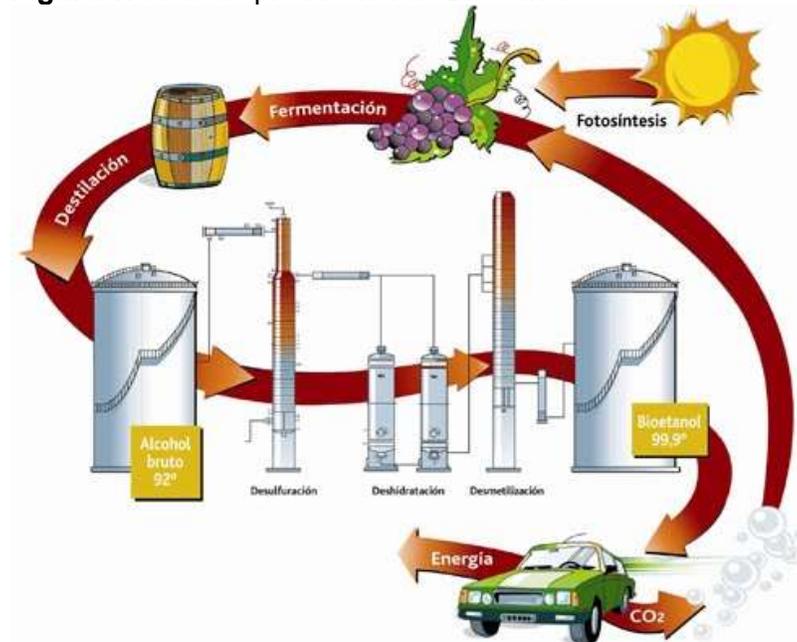
³ PROCAÑA. Asociación Colombiana de productores y proveedores de caña de azúcar. [En línea]. Consultado en mayo de 2019. Disponible en: <https://www.procana.org/new/quienes-somos/historia-de-alcohol-carburante.html>.

⁴ REPUBLICA DE COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA Y MINISTERIO DE AMBIENTE DE DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 2629 de 2007. Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Administrativo de Minas y Energía. Diario Oficial. Bogotá D.C.

⁵ Alcocer-Campos E. C, Domínguez-Benetton X. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán. INFLUENCIA ELECTROQUÍMICA DE UN CONSORCIO MICROBIANO DURANTE LA CORROSIÓN ANAEROBIA DEL ACERO AL CARBÓN EXPUESTO A ELECTROLITOS SUPLEMENTADOS CON GASOLINA.

⁶ PLANTAS DE BIOMASA. Bioetanol, definición y características. Consultado 17 de mayo de 2019. Disponible en: <http://www.plantasdebiomasa.net/bioetan.html>.

Figura 1. Ciclo de producción de Bioetanol



Fuente: Nicolás Gurdo. Technical University of Denmark. Mejoramiento de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* Y138 por ingeniería evolutiva para la producción de bioetanol de segunda generación. [En línea]. Disponible en internet: https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Eschema-de-la-produccion-global-de-bioetanol-de-segunda-generacion-2G-a_fig2_303234696

En Colombia, existen más de 150 mil hectáreas de caña de azúcar y palma africana para la producción de biocombustibles, de los cuales cinco millones de estas se consideran de potencial.⁷ La producción tanto de biodiesel como bioetanol en Colombia cumple con estrictos patrones en materia de sostenibilidad y logra reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 74% para el caso del etanol.

Además de esto, estudios revelan que Colombia cuenta con una capacidad instalada para producir más de 8 mil barriles diarios de etanol, lo que lo convierte en un posible líder mundial en la producción de biocombustibles.

De manera progresiva, la mezcla de biocombustible se fue extendiendo en la medida en que nuevas plantas entraban en operación, hasta alcanzar un promedio del 8% en gasolina. Luego, con el objetivo de reducir los índices de contaminación en las grandes ciudades, el Ministerio de Minas y Energía decidió elevar a partir del mes de marzo de 2018 el porcentaje de etanol de un 8% a 10% en la gasolina corriente que se suministra a los compradores.⁵

⁷ FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCMBUSTIBLES DE COLOMBIA. 'BIOS' de talla mundial (Biocombustibles hoy) [En línea]. Consultado el 17 de mayo de 2019. Disponible en: <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-1347.htm>.

1.1.1 Normativa mezclas de combustible. A partir de la adopción de decretos de ley en Colombia que permiten la introducción de biocombustibles mezclados con combustibles fósiles como la gasolina y el diésel, la normativa que rige su uso se ha visto modificado a lo largo de los años con el fin de incrementar la canasta bioenergética del país. A continuación, en el **cuadro 1**, se muestran las reformas desde el año 2001 a partir de la ley 693.

Cuadro 1. Normativa alcohol carburante en Colombia

Tipo	Número	Año	Contenido
Resolución	40185	2018 (Feb.27)	Se establece el porcentaje de mezcla de alcohol carburante en la gasolina motor corriente y extra a nivel nacional (E10).
Resolución	1962	2017 (Sep.25)	Se expide en el límite del indicador de cociente del inventario de emisiones de gases efecto invernadero del Etanol Anhidro Combustibles Desnaturalizado y se adoptan otras disposiciones.
Resolución	40626	2017 (Jul.04)	Se establece la mezcla E8 de alcohol carburante con gasolina motor corriente en todo el país.
Resolución	40434	2017 (May.18)	Se suspende la mezcla de alcohol carburante con gasolina motor corriente en algunas zonas del país.
Resolución	0789	2016 (May.20)	Se modifica la Resolución 898 de 1995 en lo relacionado con los parámetros y requisitos de calidad del Etanol Anhidro Combustible y Etanol Anhidro Combustible Desnaturalizado utilizado como componente oxigenante de gasolinas y se dictan otras disposiciones.
Resolución	41072	2015 (Oct.01)	Se establece el porcentaje de mezcla de alcohol carburante para la zona Suroccidental del país para uso en vehículos automotores.
Resolución	40565	2015 (May.15)	Se establece la metodología para determinar el déficit de alcohol carburante en la oferta nacional.
Ley	1715	2014 (May.13)	Se regula la integración de las energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional.
Resolución	90454	2014 (Abr. 29)	Se modifica la Resolución 18-0687 de 2003, donde se permite la exportación de alcoholes carburantes en la medida que se garantice el abastecimiento interno y la importación siempre y cuando exista déficit en la oferta.
Resolución	90932	2013 (Oct.31)	Se establece el porcentaje de mezcla de alcohol carburante con las gasolinas en algunas plantas de abastecimiento mayorista (E10).

Fuente: elaboración propia

Cuadro 1. (Continuación).

Tipo	Número	Año	Contenido
Decreto	4892	2011 (Dic.23)	Se dictan disposiciones aplicables al uso de alcoholes carburantes y biocombustibles para vehículos automotores.
Resolución	181555	2010 (Ago.31)	Se modifica la Resolución 8-2438 del 23 de diciembre de 1998 y se establecen disposiciones relacionadas con la estructura de precios de la Gasolina Motor Corriente y Gasolina Motor Corriente Oxigenada.
Decreto	1135	2009 (Mar.31)	Por el cual se modifica el Decreto 2629 de 2007, en relación con el uso de alcoholes carburantes en el país y con las medidas aplicables a los vehículos automotores que utilicen gasolinas para su funcionamiento.
CONPES	3510	2008 (Mar.31)	Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia.
Resolución	2200	2005 (Dic.29)	Se modifica parcialmente la Resolución 1565 del 27 de diciembre de 2004.
Resolución	181069	2005 (Ago.18)	Se modifica la Resolución 18-0687 del 17 de junio de 2003 y se establecen otras disposiciones.
Resolución	1565	2004 (Dic.27)	Se modifica parcialmente la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, que regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna.
Resolución	180687	2003 (jun.17)	Se expide la regulación técnica prevista en la Ley 693 de 2001, en relación con la producción, acopio, distribución y puntos de mezcla de los alcoholes carburantes y su uso en los combustibles nacionales e importados.
Ley	788	2002 (Dic.27)	Se expiden normas en materia tributaria y penal del orden nacional y territorial; y se dictan otras disposiciones.
Ley	693	2001 (Sep.19)	Se dictan normas sobre el uso de alcoholes carburantes, se crean estímulos para su producción, comercialización y consumo, y se dictan otras disposiciones.

Fuente: elaboración propia

1.2 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN COLOMBIA

La industria de aceite de palma ha sobresalido en el agro colombiano durante los últimos años (ver **figura 2**). Estadísticas del año 2017 indican que su producción llegó a 1.630.000 toneladas, lo anterior considerando que el sector cuenta con más de 500.000 hectáreas de cultivos de palma en aproximadamente 20 departamentos del país. Con respecto a la comercialización, se destinaron 460.000 toneladas de aceite de palma para la industria de biodiésel gracias a la consolidación de la mezcla B10 en Colombia.

Figura 2. Ciclo de producción de Biodiésel



Fuente: ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE MINAS Y ENERGÍA. Sostenibilidad de los biocombustibles para autoconsumo en un entorno rural. [En línea]. Disponible en internet: http://oa.upm.es/32796/1/PFC_Ignacio_Aguilera_Pena.pdf

Según el artículo 7 expedido en el año 2004, se señaló que *“El combustible diésel que se utilice en el país podrá contener biocombustibles de origen vegetal o animal para uso en motores diésel en las calidades que establezcan el Ministerio de Minas y Energía y el hoy Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible”*.⁸

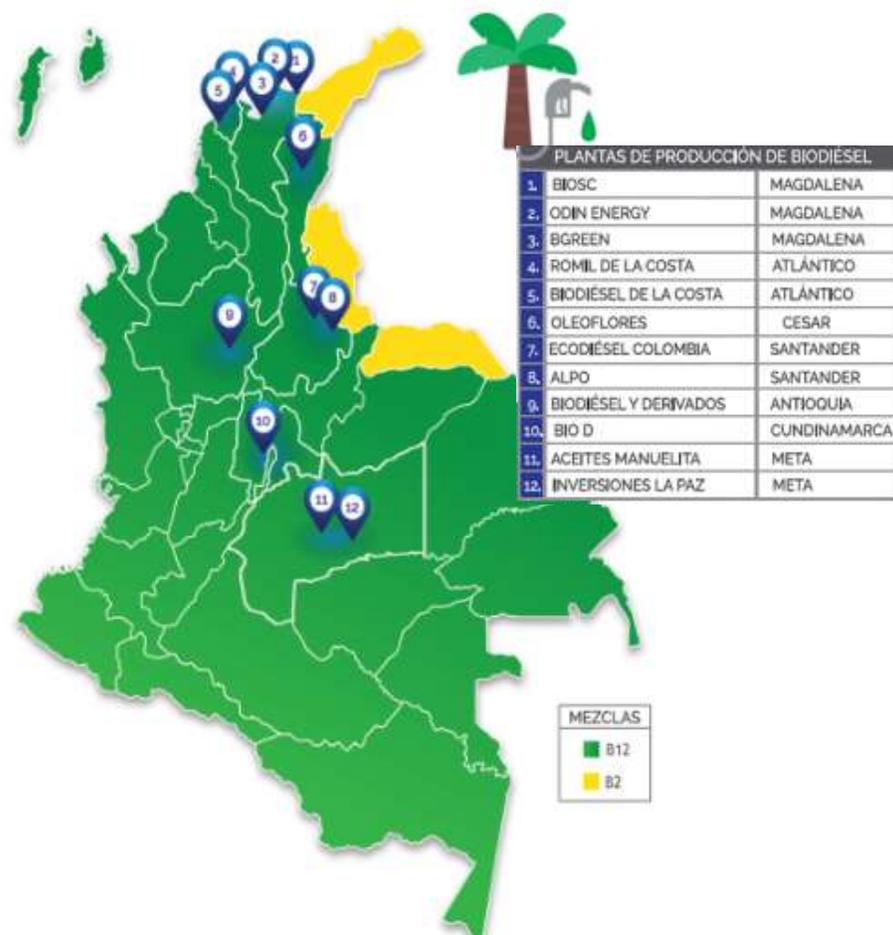
Lo anteriormente dicho conllevó a que, en el año 2010, se estableciera el uso de la mezcla 90% diésel de origen fósil y 10% biocombustible (B10), resolución que se modificó para el año 2018 en donde se dispuso la mezcla obligatoria para la mayoría de los departamentos del país.

En la actualidad, se instauró temporalmente una nueva resolución para el aumento de la mezcla B10 a B12 teniendo en cuenta estudios generados desde los diferentes Ministerios que conforman la Comisión. Este cambio pretende adoptar medidas necesarias para avanzar hacia estándares internacionales en relación con la calidad de biocombustibles, y tender a las buenas prácticas en la cadena de suministro de combustible.

En la **figura 3** se presenta la distribución del porcentaje de mezcla de Biodiésel y las plantas de producción en el territorio nacional.

⁸ REPUBLICA DE COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA Y MINISTERIO DE AMBIENTE DE DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 1073 de 2015 (26 de mayo de 2015). Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Administrativo de Minas y Energía. Diario Oficial. Bogotá D.C., 2015. No. 49523.)

Figura 3. Distribución porcentaje de mezcla Biodiésel en Colombia



Fuente: FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES EN COLOMBIA. Biodiésel de palma de aceite. Plantas productoras de Biodiésel en Funcionamiento. [En línea] Disponible en internet: https://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm

1.2.1 Normativa mezcla de combustible Diésel (B10). La normativa que rige el uso de Biodiésel en Colombia se ha visto modificada a lo largo de los años con el fin de incrementar la canasta bioenergética del país. A continuación, se muestran las reformas que se han venido implementando desde el año 2004 a partir de la ley 939.

Cuadro 2. Normativa Biodiésel en Colombia

Tipo	Número	Año	Contenido
Resolución	40666	2019 (Ago.20)	Se establece un contenido máximo de biocombustible para uso en motores diésel de 12% en la mezcla con combustible diésel fósil en algunas zonas del país y se dictan otras disposiciones.
Resolución	40400	2019 (May.08)	Se estable la metodología de referencia para el cálculo del valor del Ingreso al Productor del Biocombustible para uso en motores diésel.
Resolución	40188	2019 (Feb.28)	Se establece la mezcla mínima de biocombustibles para uso en motores diésel de las fuentes móviles terrestres que se utilicen para la actividad minera.
Resolución	41010	2018 (Oct.05)	Se modifica el artículo 2 de la Resolución 18-1780 del 29 de diciembre de 2005 y el numeral 15.2 de la Resolución 4-1281 de 2016, en relación con el Ingreso al Productor del Biocombustible para uso en motores diésel.
Resolución	40184	2018 (Feb.27)	Por la cual se modifica la Resolución 18-2142 de 2007, en relación con el porcentaje de mezcla de biocombustibles para uso en motores diésel, en Bogotá D.C., centro del país y llanos orientales (B10)
Resolución	40351	2017 (Abr.28)	Se modifica la Resolución 18-2142 de 2007, en relación con el porcentaje de mezcla de biocombustible para uso en motores diésel, en Bogotá D.C., centro del país y llanos orientales.
Resolución	90963	2014 (Sep.10)	Se modifica el artículo 4 de la Resolución 898 de 1995, modificado por la Resolución 18-2087 de 2007, en relación con los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil en procesos de combustión.
Ley	1715	2014 (May.13)	Se regula la integración de las energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional.
Resolución	91664	2012 (Oct.30)	Por la cual se modifica la Resolución 18-2142 de 2007, en relación con el programa de mezcla de biocombustibles para uso en motores diésel.
Decreto	4892	2011 (Dic.23)	Se dictan disposiciones aplicables al uso de alcoholes carburantes y biocombustibles para vehículos automotores.
Decreto	181556	2010 (Ago.31)	Se modifica la Resolución 8-2439 del 23 de diciembre de 1998 y se establecen disposiciones relacionadas con la estructura de precios del ACPM y de la mezcla del mismo con el biocombustible para uso en motores diésel.
Resolución	181120	2010 (Jun.28)	Por la cual se modifica la Resolución 18-2142 de 2007, en relación con el programa de mezcla de biocombustibles para uso en motores diésel.

Fuente: elaboración propia

Cuadro 2. (Continuación).

Tipo	Número	Año	Contenido
Concepto	87246	2009 (Oct.23)	Disminución de la tarifa de retención en la fuente a título de renta en materia de biocombustibles del 3.5% al 0.1%, como se aplica para los combustibles derivados del petróleo.
Decreto	180462	2009 (Mar.27)	Se modifica la Resolución 8-2439 del 23 de diciembre de 1998 y se establecen disposiciones relacionadas con la estructura de precios del ACPM y de la mezcla del mismo con el biocombustible para uso en motores diésel.
CONPES	3510	2008 (Mar.31)	Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia.
Resolución	182142	2007 (Dic.27)	Se expiden normas para el registro de productores y/o importadores de biocombustibles para uso en motores diésel y se establecen otras disposiciones en relación con su mezcla con el ACPM del origen fósil.
Resolución	182087	2007 (Dic.17)	Se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil en procesos de combustión.
Ley	939	2004 (Dic.31)	Se estimula la producción y comercialización de biocombustibles de origen vegetal o animal para uso en motores diésel.

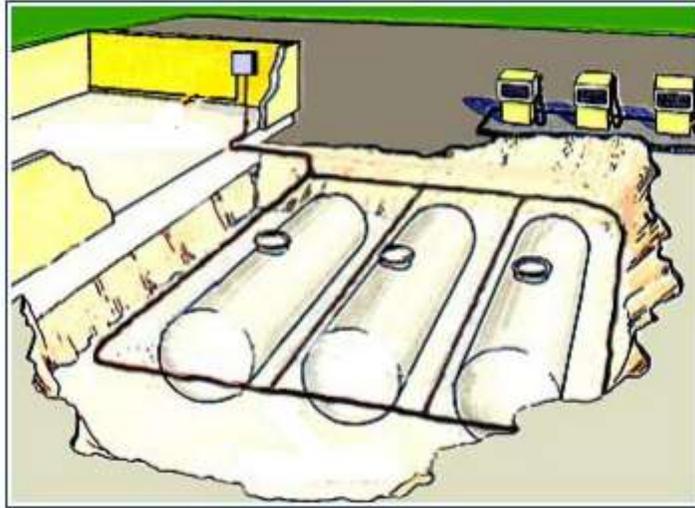
Fuente: elaboración propia

1.3 TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

En la actualidad, los tanques de almacenamiento subterráneos son fabricados comúnmente en fibra de vidrio, existen tanques de materiales antioxidables como el acero, sin embargo, desde la problemática causada por el uso de biocombustibles las estaciones de servicio se han visto en la obligación de utilizar revestimientos de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio por su mayor resistencia a medios agresivos o un cambio de tanque.

En la **figura 4** se muestran los tanques de almacenamiento ubicados en las EDS.

Figura 4. Tanques de almacenamiento de combustibles subterráneos



Fuente: TANQUES DE ALMACENAMIENTO PETROLIFEROS. Tanques subterráneos de combustible. [En línea]. Disponible en: <http://petroleum-storage-ank.blogspot.com>

Los tanques de almacenamiento de doble pared son los más conocidos en la contención de combustibles en EDS. Estos tanques se encuentran completamente aislados del medio ambiente por medio de una pared exterior; a esta se le conoce como tanque secundario, y al espacio entre las paredes se le conoce como espacio anular, lo cual está lleno con salmuera coloreada para la detección de fugas.

En su totalidad, los tanques de fibra de vidrio están contruidos con poliéster reforzado con fibra de vidrio FRP (fiberglass reinforced plastic). La barrera corrosiva de esta clase de tanques está contruida con resina poliéster para el almacenamiento de combustibles con mezclas de alcoholes que oscila desde un 30% hasta un 100%. Estos tanques son compatibles para almacenamiento de materiales como gasolina, gasoil y mezclas de gasolina – alcohol.

Hoy en día, en Colombia se encuentran tanques de fibra de vidrio de doble pared de diferentes capacidades, que van desde los 3000 galones hasta los 12.000 galones. Estos tanques pueden ser de un compartimiento, bicompartidos o tricompartidos⁹.

⁹ LENIS Natalia, MONTES Ana. Manual de requerimientos para la construcción de estaciones de servicio en almacenes de cadena de grandes superficies en alguno de los municipios del valle de Abura (Medellín, Envigado y Bello). Trabajo de grado especialista en Gerencia en Construcción. Medellín. Universidad de Medellín. 2010. 83-85. p.

A continuación, se muestra en la **tabla 1**, las dimensiones de un fabricante colombiano de tanques de almacenamiento de diésel:

Tabla 1. Capacidades y medidas de tanques de almacenamiento de combustible de doble pared

TANQUES DE DOBLE PARED					UN COMPARTIMIENTO	DOBLE COMPARTIMIENTO
CAPACIDAD NOMINAL	DIAMETRO INTERIOR	LONGITUD CILINDRICA	LONGITUD TOTAL	NUMERO CORREAS	PESO APROXIMADO	PESO APROXIMADO
GALONES	METROS	METROS	METROS	UNIDADES	KILOS	KILOS
12.000	2,3	10,27	11,31	6	2.474	2.710
10.000	2,3	8,33	9,37	4	2.051	2.365
7.000	2,3	5,91	6,94	4	1.737	2.012
6.000	2,3	4,94	5,97	4	1.394	1.669
5.000	2,3	3,97	5,00	2	1.204	1.472
4.000	2,3	3,00	4,03	2	1.015	DISEÑO ESPECIAL
3.000	2,3	2,03	3,06	2	864	DISEÑO ESPECIAL

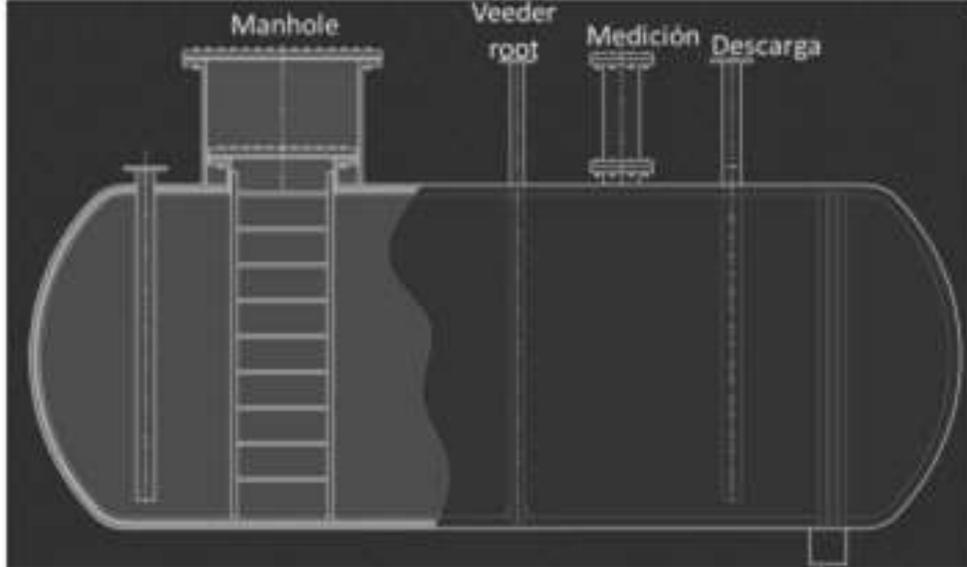
Fuente: Datos obtenidos de la empresa Fibratore S.A. tomado de: http://www.academia.edu/5995751/3.TANQUES_DE_ALMACENAMIENTO_DE_COMBUSTIBLE

En los tanques de almacenamiento de combustible se pueden identificar 4 bocas diferentes:

- a. Boca de descarga: Se conecta el carro tanque para llenar el tanque de almacenamiento de producto.
- b. Manhole: Diseñada para la entrada del operario.
- c. Boca de medición: Diseñada para medir manualmente el nivel y la temperatura del tanque.
- d. Veeder Root: Se encuentra una sonda electrónica por medio de la cual se hace el control de inventarios. No todos los tanques cuentan con esta entrada.

A continuación, en la **figura 5** se evidencian las diferentes bocas que contiene un tanque de almacenamiento de combustible.

Figura 5. Bocas de un tanque de almacenamiento



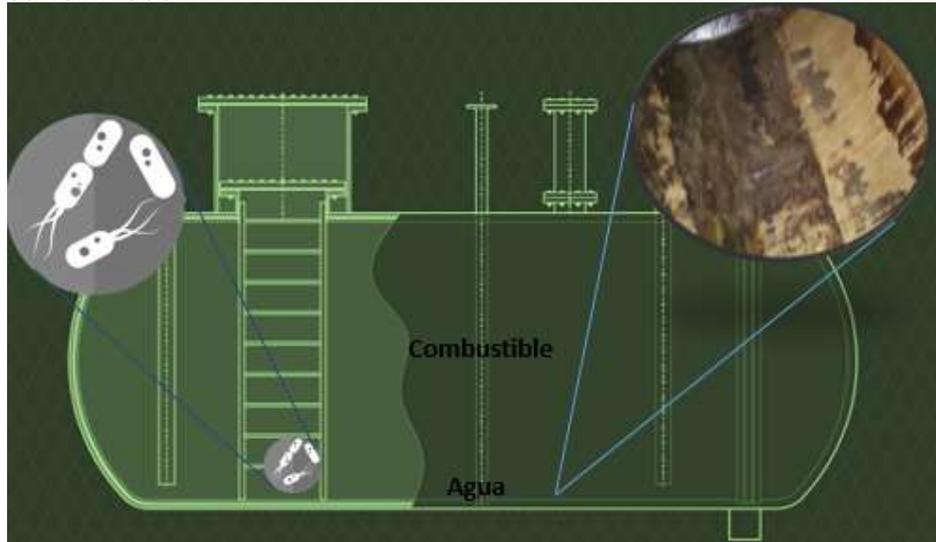
Adaptado de: Bocas en un tanque de almacenamiento de gasolina. Tomado de: <http://straplas.com.ar/straplas/tanques-doble-pared/>

1.4 MICROORGANISMOS EN TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

La presencia de microorganismos en los combustibles se ha convertido en una problemática que ha afectado directamente a la industria desde que se empezó a observar los primeros indicios de crecimiento microbiano dentro de los tanques de almacenamiento a causa de que estos utilizan como fuente de carbono los hidrocarburos del petróleo o de combustibles refinados para su crecimiento y proliferación. Lo anterior genera desgaste biológico en la superficie de los tanques, además de biodegradación y biocontaminación en los combustibles¹⁰ como se observa en la **figura 6** y **figura 7**.

¹⁰ Alcocer-Campos E. C, Domínguez-Benetton X. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán. INFLUENCIA ELECTROQUÍMICA DE UN CONSORCIO MICROBIANO DURANTE LA CORROSIÓN ANAEROBIA DEL ACERO AL CARBÓN EXPUESTO A ELECTROLITOS SUPLEMENTADOS CON GASOLINA.

Figura 6. Presencia de biofilms en el fondo de un tanque de diésel contaminado



Fuente: STRAPLAS S.A. Tanques de doble pared. Doble pared (contención de perdidas). [En línea]. Disponible en internet: <http://straplas.com.ar/straplas/tanques-doble-pared/>

Figura 7. Resultado del proceso de corrosión y degradación en tanques de almacenamiento de combustible

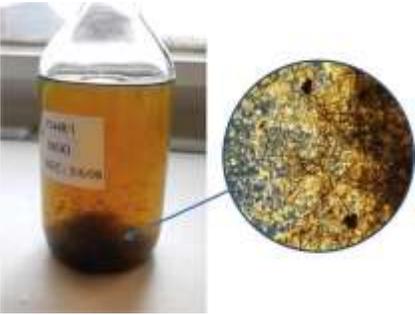


Fuente: CORROSIÓN INFLUENCIADA POR EL CRECIMIENTO MICROBIANO EN TANQUES DE COMBUSTIBLE. Acumulación de agua y crecimiento microbiano. [En línea]. Disponible en: <https://www.josemiguelatehortua.com/lecciones-aprendidas/crecimiento-microbiano-tanques-de-combustible/>

Los microorganismos que más se encuentran son bacterias, mohos y levaduras. Las *Pseudomonas* son el género que con mayor frecuencia se aísla de ambientes contaminados; se conocen por su capacidad de crecer sobre una amplia variedad de hidrocarburos del petróleo como benceno, naftaleno y tolueno (gasolina,

kerosene y diésel). En su gran mayoría las bacterias degradadoras de hidrocarburos se encuentran en el grupo de gram negativas; los lipopolisacáridos presentes en sus membranas ayudan a la formación y estabilización de emulsiones de hidrocarburos en sistemas acuosos y contribuyen al incremento en la superficie de ataque sobre el contaminante. También se encuentran bacterias sulfato reductoras (BSR), organismos tanto aerobios como anaerobios facultativos. A continuación, en el **cuadro 3** podemos ver los tipos de microorganismos más comunes que se pueden encontrar en los combustibles.

Cuadro 3. Microorganismos más comunes presentes en combustibles

BACTERIAS COMUNES	HONGOS	IMÁGEN
<i>Pseudomonas sp</i>	<i>Hormoconis resiniae</i>	<p>Genero <i>Pseudomonas sp.</i></p>  <p>Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas#/media/Archivo:Pseudomonas.jpg</p>
<i>Flavobacterium sp.</i>		
<i>Sarcina sp.</i>		
<i>Desulvibrio sp.</i>	<i>Fusarium sp.</i>	<p><i>Hormoconis resiniae</i> en diésel</p>  <p>Disponible en: http://conidia.com/industry/marine-2/detect-diesel-bug/introduction-fuelstat-diesel/</p>
<i>Desulfobacterium sp.</i>	<i>Candida sp.</i>	
<i>Hydrogenomonas sp.</i>		
<i>Clostridium sp.</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	

Fuente: elaboración propia

Los principales factores que favorecen la reproducción de microorganismos en combustibles son el agua (se necesitan cantidades iguales o menores al 0,5%), la reducción de azufre, el contenido de oxígeno y la disponibilidad de minerales como el fósforo y el nitrógeno, además de la presencia de biocombustibles (B10, E10) por su carácter higroscópico.

Con respecto a los tanques de almacenamiento, los microorganismos pueden hospedarse dentro, adhiriéndose a la superficie de la pared, donde una matriz de polisacáridos forma un biofilm generalmente compuesto por bacterias y hongos (fase de Pared-Líquido). Estos biofilms proveen protección y un ambiente único para el desarrollo de los mismos.

Los microorganismos también pueden alojarse en el fondo del tanque, donde generalmente se forma una interfase de combustible-agua, con la que los microorganismos aumentan el contenido de agua, al excretar polisacáridos que actúan como biosurfactantes extracelulares. Así mismo, la actividad metabólica conlleva a la formación de peróxidos y ácidos, que disminuyen la estabilidad térmica y la volatilidad del combustible, como el incremento de sólidos suspendidos y residuos de corrosión.

El **cuadro 4** que se mostrará a continuación, resume las problemáticas que se pueden presentar en los sistemas de combustible y cuáles son los agentes microbiológicos responsables.

Cuadro 4. Problemática presente en sistemas de combustible y agentes microbiológicos

Problema	Tipos Principales De Microorganismos
Bloqueo de tuberías, válvulas, filtros y lectura incorrecta de sondas.	Fungí, bacteria productora de polímero
Incremento en el contenido de agua	Todos
Formación de lodos	Todos
Producción de surfactantes, lo que causa emulsiones de agua/aceite.	Fungí y bacterias aeróbicas
Corrosión de tanques de almacenamiento y tuberías.	Fungí y bacterias aeróbicas
Producción de sólidos en suspensión en el combustible.	Todos
Descomposición de hidrocarburos	Fungí y bacterias aeróbicas
Disminución de la vida útil de los filtros	Todos
Ensuciamiento de los inyectores	Fungí y bacterias aeróbicas
Incremento del contenido de azufre en el combustible	Bacterias sulfato reductoras (SRB)

Fuente: Consecuencias del crecimiento microbiano en sistemas de combustibles. Tomado de: Christine C. Gaylarde, Fatima M. Bento, Joan Kelley. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. Revista de microbiología (1999). p. 3. ISSN 0001-3714.

El aceite crudo y sus subproductos contienen componentes nutritivos, con los cuales también favorecen la actividad metabólica de los microorganismos, que no solo aceleran el biodeterioro de los combustibles y sus aditivos, sino también perjudica las propiedades fisicoquímicas y operacionales del producto, llevando a pérdidas económicas y hasta a incidentes por la saturación de filtros, tuberías y corrosión de los equipos. La siguiente tabla muestra los principales problemas que causan los diferentes tipos de microorganismos en sistemas de combustible.

1.4.1 Tecnologías comunes de mantenimiento para prevención de microorganismos en combustibles. Actualmente existen una gran variedad de métodos cualitativos que permiten la detección de microorganismos específicamente en combustibles de una forma rápida y sencilla, puesto que no necesitan mucha preparación de la muestra; cabe destacar que a la hora de evaluar la contaminación microbiológica en el combustible hay que tener presente la fase acuosa presente en el fondo, ya que es donde mayor carga microbiana se va a encontrar.¹¹ Generalmente, uno de los mejores tratamientos para el control y mitigación de microorganismos en los combustibles son las buenas prácticas de aseo, como los son la limpieza dentro del tanque y los drenajes periódicos del agua. Sin embargo, es difícil realizar este tipo de limpiezas periódicamente, ya que conllevan grandes costos, alrededor de \$1'600.000 mensual, además de la pérdida de ventas por 12 días al año según re información suministrada por la empresa Mateus Sendoya LDTA. Cabe resaltar que este tipo de mantenimientos se consideran de alto riesgo debido a la desgasificación del tanque, a la desconexión de los sistemas eléctricos y neumáticos, entre otros. (Ver **ANEXO G**), por tal razón, este tipo de mantenimiento debe realizarse como complemento a un control microbiológico.

Dentro de los métodos que utilizan las EDS para combatir los problemas de fondo y contaminación microbiológica podemos encontrar las siguientes:

- **Equipos de micro filtración.** Son sistemas que se instalan antes del surtidor, con el fin de filtrar el combustible que sale del tanque de almacenamiento y que el consumidor recibe en su vehículo. Cuentan con filtros de entre 3 y 5 micras, lo cual asegura una amplia retención de partículas contaminantes. (ver **figura 8**).

¹¹ GAYLARDE Christine, BENTO Fatima, KELLEY Joan. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. En: Revista de microbiología. Febrero de 1999. Vol 30, no 1, p. 01-10. ISSN 0001-3714

Figura 8. Equipo de micro filtración para las EDS



Fuente: SERVACOM LTDA. Equipos de micro filtración.
[En línea]. Disponible en:
<http://www.servacom.com.co/medium25gpmestacion.html>

- **Limpieza de tanques.** También llamada diálisis, consiste en la recirculación del combustible ubicado en el fondo del tanque, usando una sonda. Esta sonda extrae el combustible del fondo, lo pasa por una serie de filtros, los cuales retienen los diferentes contaminantes. Finalmente, el combustible limpio es devuelto al tanque de almacenamiento (ver **figura 9**).

Figura 9. Equipo para limpieza de tanques para las EDS



Fuente: ETD INO INDUSTRIES.
Equipos para líneas de procesamiento industrial. [En línea].
Disponible en:
<https://talleresetd.com/equipo-portatil-limpieza-depositos-silos/>

Estos métodos no aseguran la remoción de bio-películas adheridas en las paredes del tanque de almacenamiento y tampoco la disminución de carga microbiológica en el combustible. Generalmente se utilizan para mejorar la apariencia del combustible presente en el fondo del tanque o para eliminar posibles depósitos de agua.¹²

¹² Evaluación del comportamiento de agentes biocidas en la eliminación de microorganismos en un tanque de almacenamiento de diésel. María Alejandra Correa Espinosa. Fundación Universidad de América facultad de Ingenierías. Programa Ingeniería Química. Bogotá D.C. 2018

1.4.2 Prevención de la presencia de microorganismos en combustibles utilizando Agentes biocidas. Los productos biocidas son “sustancias capaces de eliminar o controlar la proliferación de microorganismos capaces de provocar alteraciones sobre los seres humanos, animales y sobre el medio ambiente. Las distintas familias químicas de compuestos biocidas poseen perfiles de actuación variados, pero todos ellos comparten la característica de ser letales a los microorganismos bajo cierta conjunción de circunstancias que hacen de ellos el ser viables para su comercialización”.¹³

La elección del biocida es uno de los parámetros más importantes, ya que este debe: mitigar la concentración de microorganismos tanto en la fase acuosa como en el combustible, tener un amplio espectro de actividad microbiana a bajas concentraciones, mantener su efecto inhibitor en presencia de otras sustancias, no ser corrosivo en sistemas de combustible, no degradar las propiedades del combustible y ser seguro tanto para el uso humano como para el medio ambiente.¹⁴

Hay que tener en cuenta que en el uso de productos químicos en el control de microorganismos en combustibles es la presencia de varios aditivos, puesto que, los organismos pueden utilizar nutrientes a partir de estos, originando no solamente un aumento en el crecimiento microbiano sino su neutralización.¹⁵

- **Dosis recomendada de biocidas en el tratamiento de biocombustibles.** Los biocidas constituyen un grupo heterogéneo de agentes químicos y son específicos para diferentes tipos de combustibles, los más utilizados son el Biobor J.F., Kathon F.P. 1.5 y el Kerocide D 1.5. Estos tipos pueden ser usados como terapia de shock para tratar tanques muy contaminados o en dosis más pequeñas como tratamiento preventivo¹⁶. Normalmente la dosificación recomendada depende del fabricante del biocida, aunque, generalmente se emplean dosificaciones entre 400-1000 ppm para tratar combustible contaminado.

¹³ SANCHEZ Sebastián, RODRIGUEZ Fortún, BARAHONA María. Riesgo toxicológico medioambiental de compuestos activos utilizados para la desinfección de torres de refrigeración. Editorial Complutense, 2002. Vol 14 de línea 300. P.1.

¹⁴ EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE AGENTES BIOCIDAS EN LA ELIMINACIÓN DE MICROORGANISMOS EN UN TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE DIÉSEL. María Alejandra Correa Espinosa. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Bogotá D.C., 2018.

¹⁵ GAYLARDE Christine, BENTO Fatima, KELLEY Joan. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. En: Revista de microbiología. Febrero de 1999. Vol 30, no 1, p. 01-10. ISSN 0001-3714

¹⁶ Revista CENIC Ciencias Biológicas, Vol. 42, No. 3, pp. 119-123, septiembre-diciembre, 2011.

- **Tipos de agentes biocidas.** Los biocidas pueden clasificarse en tres grupos¹⁷: solubles en el combustible, solubles en agua y universalmente solubles
 - **Biocidas solubles en combustible:** son insolubles en agua, su principal ventaja es que residen en la fase combustible y pueden ser transportados a través de todo el sistema. Su principal desventaja es que son típicamente desactivados por el agua, donde los microorganismos tienden a crecer.
 - **Biocidas solubles en agua:** son insolubles en el combustible, tienden a ser económicos y son los más usados en los tratamientos de choque de los fondos con presencia de agua contaminada de tanques que no son drenados normalmente. Estos biocidas no se mantienen en la fase de combustible para romper los biofilms formados por los microorganismos, por lo cual son efectivos solo en las colonias presentes en el agua del fondo.
 - **Biocidas universalmente solubles:** son estables tanto en la fase acuosa como en la fase combustible. Estos productos son primordialmente solubles en el combustible, con la suficiente solubilidad en agua para poder actuar en ambas fases. Su principal desventaja, es su alto costo comparado con los dos anteriores.
- **Factores a tener en cuenta al usar tratamientos con biocidas.** A la hora de seleccionar el tipo de biocida, deben tenerse en cuenta diversos factores que pueden afectar la efectividad del tratamiento. Dentro de los parámetros más importantes a tener en cuenta están¹⁸:
 - Selección del inóculo: seleccionar un conjunto de microorganismos que asimilen apropiadamente los encontrados en combustibles. Dentro de los microorganismos más apropiados están las cepas de bacterias, hongos y levaduras. La aceptación se ha basado en sus actividades fisiológicas (la utilización de los hidrocarburos y daños detectables provenientes del crecimiento microbiológico).
 - Tipo de combustible: dependiendo del grado de combustible puede variar la cantidad y clases de microorganismos encontrados. Las mezclas de hidrocarburos de bajas volatilidades retienen mayor cantidad de agua, lo que los hace tener un mayor potencial de crecimiento microbiológico.
 - Adicionalmente, deben tenerse en cuenta dos aspectos de la composición del combustible, incluyendo los paquetes de aditivos: en primer lugar, si hay

¹⁷ ASTM International. Standard guide for microbial contamination in fuel and fuel systems. ASTM D6469-17 (2009). West Conshohocken, PA, 2017.

¹⁸ ROSSMOORE Harold, WIREMAN John, ROSSMOORE Leonard, RIHA Veronica. Factors to consider in testing biocides for distillate fuels. En: American Society for testing and Materials. 1998, p. 95-104.

diferencias cualitativas o cuantitativas en el crecimiento microbiológico entre el combustible puro y el combustible con aditivo; y en segundo lugar si el aditivo tiene un efecto biocida o no.

- Agua del fondo: Es necesario que el biocida sea parcialmente más soluble en agua, que en el combustible para mejorar su eficacia. Sin embargo, la hidrólisis de los biocidas por cantidades excesivas de agua en el fondo limita la actividad.
- Tiempo de almacenamiento
- Los tipos de microorganismos y su estado de actividad
- El pH del medio
- La presencia de agentes que inhiben la acción del biocida.
- La concentración del agente biocida
- La temperatura de aplicación del agente biocida

1.5 MATERIALES EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE TANQUES DE COMBUSTIBLE

En la actualidad, los tanques de almacenamiento de combustible son manufacturados de materiales poliméricos reforzados con fibra de vidrio, a los cuales se les denominan material compuesto.

Un material compuesto está formado por una fase discontinua (refuerzo), que caracteriza principalmente las propiedades mecánicas del material, y por una fase continua (matriz), responsable de la resistencia térmica y química del material. El compuesto resultante presenta propiedades mejoradas respecto a los materiales constituyentes por separado.¹⁹

1.5.1 Clasificación de materiales compuestos. Los materiales compuestos se pueden clasificar dependiendo de la naturaleza de la matriz: metálica, cerámica o polimérica. A continuación, se profundizará acerca de la naturaleza de la matriz que se emplea para la fabricación de tanques de combustible.

- **Materiales compuestos de matriz polimérica.** Aunque sean los materiales compuestos de mayor uso a nivel industrial, requieren mejorar su tolerancia al daño, o su capacidad estructural para soportar daños significativos en sus propiedades durante su vida útil. La matriz orgánica o polimérica, también conocida como matriz de plástico, se caracteriza por su baja densidad, alta tenacidad, alta resistencia a la corrosión, baja resistencia mecánica, rapidez y sencillez de conformado.²⁰ Con respecto a las matrices de naturaleza orgánica empleadas en la fabricación, podemos distinguir dos grandes grupos: termoestables (epoxi, poliéster, viniléster, fenólicas) y termoplásticos

¹⁹ Miracle, D. B., Donaldson, S.L., ASM International Handbook Committee (2001). ASM Handbook Composites Vol. 21, Materials Park: ASM International.

²⁰ Estudio de los materiales compuestos. Matriz orgánica o polimérica. Consultado 25 julio de 2019. Disponible en: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html>

(polipropileno, poliamida,...). Las fibras de refuerzo más habituales son las de vidrio (E, R, C), carbono y aramida. Estos compuestos, cuentan con un proceso de producción más sencillo y desarrollado, con menores costos tanto de materias primas como de manufactura.²¹ La **figura 10** representa un tanque de almacenamiento elaborado a partir de fibra de vidrio y matriz polimérica.

Figura 10. Tanques de poliéster reforzado con fibra de vidrio (FRP)



Fuente: FLUID CONTAINMENT ANDINA. Productos. Tanques de fibra de vidrio. [En línea]. Disponible en: <http://www.fcandina.com/site/productos/>

1.5.2 Matriz. Los compuestos de matriz polimérica (PMCs) se puede distinguir entre matrices termoplásticas y termoestables. En el **cuadro 5** se pueden apreciar las diferentes matrices usadas respecto a su clasificación.

Cuadro 5. Ejemplos de matrices termoplásticas y termoestables (matrices orgánicas)

Matrices Orgánicas	Matrices
Termoestables	Poliéster, Viniléster, Epoxi, Fenólica, Esteres Cianato, Bismaleimidias, Poliimidias, Polieteramida
Termoplásticos	Polietileno, Poliestireno, Nylon, Polipropileno, Acetato, Policarbonato, Polimetacrilato de Metilo, PET, Polioximetileno, Polieterimida

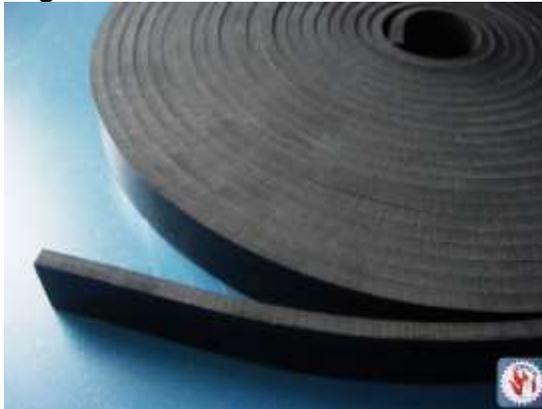
Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

²¹ Miravete, A. (2000). Materiales compuestos Zaragoza.

- **Matrices termoplásticas.** Las matrices termoplásticas son materiales desarrollados para soportar elevadas temperaturas y tener una alta resistencia al impacto. Como refuerzo, se emplean fibras cortas por su facilidad para la producción de grandes series, aunque presentan desventajas como bajo módulo y poca resistencia a disolventes. Las matrices termoplásticas en general se consideran semicristalinas o amorfas. Destacan las resinas de poliariléter cetona (PEEK), polisulfuro de fenileno (PPS) y polieterimida (PEI), que mantienen el carácter termoplástico. Las matrices termoplásticas no tienden a absorber cantidades significativas de agua. Es importante tener en cuenta que las matrices más empleadas en materiales compuestos son las termoestables, entre las que destacan el poliéster, viniléster y epoxi.²² La **figura 11** representa un ejemplo de material que utiliza matriz termoplástica.

Figura 11. Tiras de cauchos sintéticos



Fuente: ERICA AISLAMIENTO-ESTANQUEIDAD. Caucho sintético. [En línea]. Disponible en: <http://www.eric.es/web/caucho-sintetico/>

- **Matrices termoestables.** Los polímeros termoestables, son líquidos a temperatura ambiente y necesitan de un curado para alcanzar el estado sólido.²³ El proceso de curado en resinas termoestables es irreversible, y se lleva a cabo bajo la influencia del calor, de la luz, y de agentes químicos, pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble, obteniéndose un sólido formado por un retículo molecular tridimensional covalente de cadenas poliméricas unidas entre sí.²⁴ El retículo tridimensional

²² Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

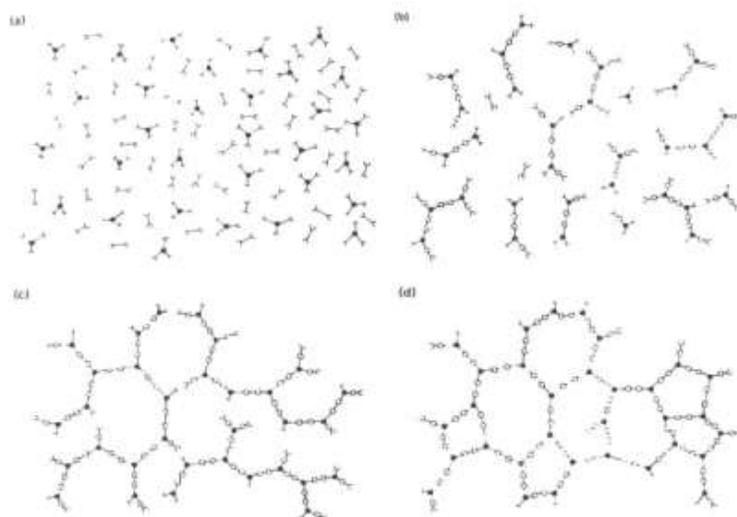
²³ Michaeli, W., Wegener, M. (1989). Tecnología de los composites/plásticos reforzados, Ed. Hanser

²⁴ Influencia del porcentaje de adición en peso de fibra de cabuya y temperatura de curado sobre la resistencia al impacto de un compuesto de matriz poliéster – fibra de vidrio”. Br. Castillo Castro, Edwin José. Universidad Nacional de Trujillo. 2017. Disponible en:

formado otorga a la matriz una elevada resistencia mecánica y química, estabilidad térmica y aumenta la rigidez de la resina, lo que los hace aptos para múltiples aplicaciones.²⁵ Cabe destacar que las propiedades están relacionadas con el grado de entrecruzamiento y el peso molecular de las cadenas entre entrecruzamientos, es decir, a un alto grado de entrecruzamiento con cadenas de alto peso molecular, la matriz va a presentar movilidad molecular limitada, bajo alargamiento en fractura, baja resistencia al impacto y menor tenacidad a la fractura. Por otra parte, si se reduce el peso molecular de las cadenas aumenta la tenacidad, aunque su estabilidad frente a los medios químicos se verá comprometida.²⁶ El material compuesto quedará formado al impregnarse el material de refuerzo con la resina catalizada.

En la **figura 12** se muestra la química del proceso de curado que empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A la medida que la reacción avanza el peso molecular aumenta rápidamente y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito.

Figura 12. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable: (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta (d) Termoestable, curado total.



Fuente: Turi, 1981 Tesis. [En línea].
<http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/10134/Castillo%20Castro%2C%20Edwin%20Jose.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

<http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/unitru/10134/castillo%20castro%2c%20edwin%20jose.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

²⁵ Miravete, A. (2000). Materiales compuestos Zaragoza.

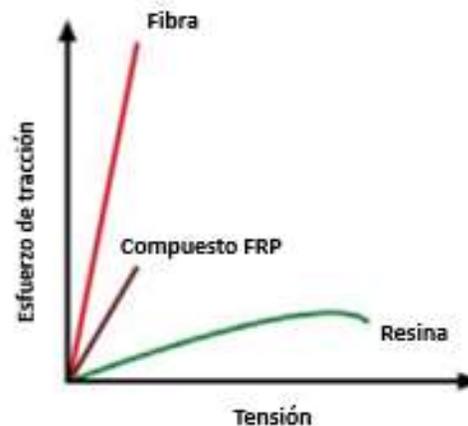
²⁶ Jang, B. Z. (1994). Advanced Polymer Composites: Principles and Applications, ASM International.

La matriz en el material compuesto reforzado con fibras cumple las siguientes funciones:

- Fijar las fibras en el ordenamiento geométrico deseado.
- Transmitir los esfuerzos a las fibras.
- Mantener separadas las fibras evitando la abrasión entre ellas.
- Proteger al refuerzo de los agentes externos antes, durante y después de su procesado, como por ejemplo de la humedad o del ataque químico.

Estructuralmente la matriz es el elemento más débil del material compuesto como se puede apreciar en la **figura 13**, puesto que las fibras empleadas tienen mejor comportamiento de resistencia a tracción. No obstante, la fase continua (matriz) controla las propiedades transversales, la resistencia interlaminar y la resistencia a temperatura del compuesto.²⁷

Figura 13. Esquema del comportamiento fibra, compuesto y matriz



Adaptado de: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

²⁷ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

En las resinas termoestables podemos diferenciar las que se solidifican por copolimerización de radicales (resinas de poliéster insaturado, viniléster u otros sistemas con dobles enlaces en su estructura) y, por otro lado, están las resinas que se polimerizan por reacciones de condensación y adición entre sus grupos funcionales (resinas epoxídicas, fenólicas, bismaleimida, poliamidas). Estas últimas van a presentar mejores características térmicas y mecánicas con respecto a las que se solidifican por radicales²⁸ como se muestra en la **tabla 2**.

Tabla 2. Propiedades mecánicas típicas de tracción de resinas

Material	Resistencia específica	Resistencia tracción (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Coef. expansión ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Poliéster	1.28	45-90	2.5-4.0	100-110
Viniléster	1.07	90	4.0	80
Epoxi	1.03	90-110	3.5	45-65

Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

El poliéster y el viniléster son las matrices termoestables más utilizadas en materiales compuestos; cabe resaltar que tienen aplicaciones industriales, de transporte y en productos comerciales, donde son empleados en sistemas de conducción con resistencia química en plantas químicas de procesamiento, tanques de almacenamiento, reactores, en infraestructuras, en sistemas para el transporte de mercancías, entre otros.²⁹ El gran número de formulaciones de las resinas, agentes de curado, aditivos y cargas permiten una gran versatilidad con un amplio rango de propiedades finales en función de la aplicación final. En general, los termoestables poseen una buena estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades eléctricas.³⁰

- **Matriz de resina de poliéster insaturado.** El poliéster insaturado es un polímero versátil formado por monómeros o oligómeros polifuncionales, que se obtienen por reacción de glicoles con ácidos o anhídridos insaturados, formando cadenas lineales y/o ramificadas de insaturaciones alifáticas que son susceptibles de un posterior entrecruzamiento. Este tipo de polímeros permite obtener compuestos con propiedades equilibradas (propiedades mecánicas y de resistencia química) a temperaturas similares al ambiente a precios

²⁸ Michaeli, W., Wegener, M. (1989). Tecnología de los composites/plásticos reforzados, Ed. Hanser.

²⁹ McConnell, V. P. (2010). "Vinyl esters get radical in composite markets." Reinforced Plastics 54(6): 34-38.

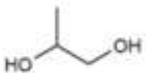
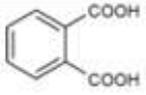
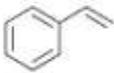
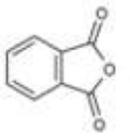
³⁰ Selley, J. and J. Kamody (1991). "Build A Durable Fgd System With Frp." Chemical Engineering Progress 87(9): 86-92.

relativamente bajos. En su estado inicial previo al curado, tienen baja viscosidad, permitiéndoles que fluyan con facilidad con una buena impregnación de las fibras que se emplean como refuerzo. Algunos puntos débiles de estas resinas son: contracción en el curado, susceptibilidad a los medios químicos especialmente a los medios alcalinos y la absorción de agua por parte de la resina.³¹

Una resina de poliéster típica está basada en anhídrido ftálico y anhídrido maleico esterificado con propilenglicol con una relación ftálico/maleico entre 2:1 a 1:2.³²

En el **cuadro 6**, se muestra los componentes típicos de una resina de poliéster insaturado ortoftálico.

Cuadro 6. Precursores típicos de las resinas de poliéster insaturado ortoftálico

Alcoholes polihidricos	Ácidos policarboxilicos	Monómero vinilico
 Propilenglicol	 o-ftálico	 Estireno
 Etilenglicol	 Anhídrido ftálico	

Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012).

Esta es una de las resinas termoestables más empleadas en la elaboración de materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio. Gran parte de la formulación de las resinas de poliéster insaturado reside en su versatilidad de sintetizar poliésteres con composiciones deseadas. Así mismo, dependiendo de las especies que formen la resina, del tipo y la cantidad de insaturaciones y el contenido de agente reticulador, se puede obtener una resina con diferentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas.³³ El **cuadro 7** resume los principales tipos de resinas de poliéster:³⁴

³¹ Al-Assafi 2005 "Analysis of aged vinylester and polyester pultruded composites." Journal of Advanced Materials 37(4): 70-75.

³² Jang, B. Z. (1994). Advanced Polymer Composites: Principles and Applications, ASM International.

³³ Introduccion y objetivos. Caracateristicas de los termoestables. Consultado 3 agosto de 2019. En línea. Disponible en:

³⁴ Miravete, A. (2000). Materiales compuestos Zaragoza.

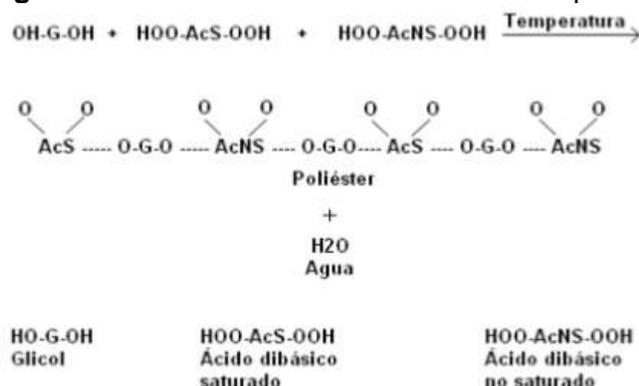
Cuadro 7. Tipos de resina de poliéster, componentes base y aplicaciones

Tipos	Ác. o	Ác. o	Glicol	Monómero	Aplicaciones
	Anhidrido insaturado	Anhidrido saturado			
Ortoftálica	Anh. Maléico	Anh. Ftálico	Propilenglicol Etilenglicol	Estireno	Barcos, estratificados industriales, placas onduladas y planas
Isoftálica	Anh. Maléico	Anh. Isoftálico	Propilenglicol Dietilenglicol	Estireno	Gel coats, depósitos, Ing. Química
Tereftálica	Anh. Maléico	Anh. Tereftálico	Propilenglicol	Estireno	Resistencia química mejorada
Resina del Ác. Tetracloroftálico	Anh. Maléico	Anh. Tetracloroftálico	Etilenglicol	Estireno	Comportamiento al fuego mejorado
Bisfenólica	Anh. Fumárico	Anh. Ftálico	Bisfenol A	Estireno	Aplicaciones anticorrosión

Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

En el proceso de polimerización, los glicoles reaccionan con ácidos policarboxílicos formando cadenas lineales, donde generalmente entre estas se produce un entrecruzamiento con un monómero insaturado (estireno). La primera reacción es por policondensación, donde supone la formación de subproductos de reacción como el agua, como se puede apreciar en la **figura 14**. Normalmente se emplean anhídridos para evitar la formación de subproductos de reacción, reduciendo así la dificultad de procesado.

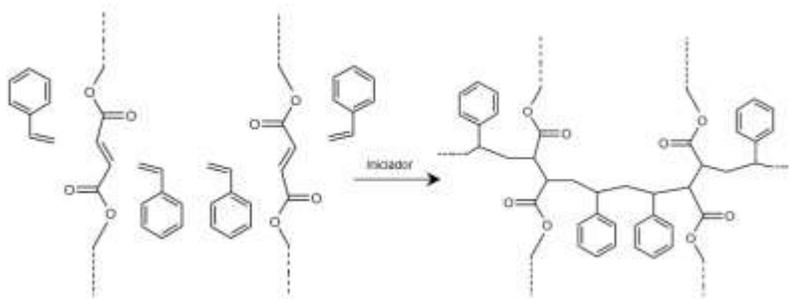
Figura 14. Reacción de condensación de un poliéster



Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Después de haber finalizado la reacción, el producto de policondensación se trasvasa a un diluidor provisto de agitador con estireno, con el objetivo de obtener resinas líquidas. La producción de las resinas de poliéster se realiza en una atmósfera de gas inerte debido a su carácter insaturado y su elevada temperatura de condensación. Para estabilizar la resina se le añaden inhibidores con el objetivo de evitar o desacelerar el curado, previniendo la gelificación durante la esterificación y el mezclado del agente reticulador, así mismo, garantizando los tiempos de almacenaje y manipulación necesarios, la reactividad deseada, y ejerciendo un mínimo efecto en el curado de la resina. Posteriormente a la primera reacción, tiene lugar la reacción de entrecruzamiento por medio de la polimerización por adición, en el cual el estireno cumple un papel fundamental en la polimerización por radicales con las cadenas de poliéster insaturado³⁵. Para la copolimerización, cada doble enlace de las cadenas de poliéster reacciona en promedio con dos moléculas de estireno para enlazarse con la cadena contigua de poliéster, obteniéndose un polímero muy reticulado.³⁶ La **figura 15** muestra la reacción de adición que da lugar al entrecruzamiento.

Figura 15. Esquema del entrecruzamiento por radicales de un poliéster insaturado



Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Cabe señalar que entre más largo y lineal sean los segmentos que median entre los grupos funcionales, más elástico y flexible será el polímero. En cambio, se obtendrán resinas rígidas si se emplean alcoholes polihídricos u otros monómeros de partida de cadena corta o ramificada, ya que la movilidad de los segmentos de la cadena queda restringida por la ramificación de los monómeros

³⁵ Funke, W. (1983). "Formation of polymer networks with non-uniform distribution of crosslinks." *Plastic and Rubber Processing and Applications* 3(3): 243-247.

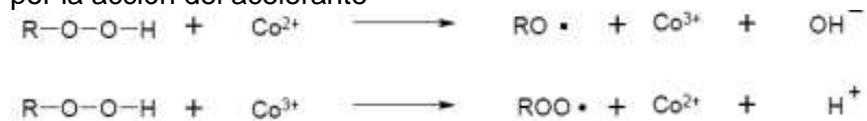
³⁶ Marais, S., M. Metayer, et al. (2000). "Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing." *European Polymer Journal* 36(3): 453-462.

o por la estructura rígida de los anillos aromáticos. Como, por ejemplo, en las resinas de poliéster ortoftálica, el anhídrido ftálico es un segmento aromático que aumenta la rigidez e incrementa la compatibilidad entre la molécula del poliéster y el estireno.³⁷

Para reducir y ajustar la viscosidad se emplea diferentes monómeros como el estireno, que actúan como diluyentes para la transformación. El proceso de endurecimiento o de curado se puede llevar a cabo de dos maneras distintas: por medio de una catálisis térmica o por un proceso de catálisis inducida químicamente. El proceso de polimerización iniciado por medio de radicales libres está presente en ambos métodos. En la catálisis térmica, el proceso de reticulación puede iniciarse directamente con o sin ayuda de un iniciador, cuando el material es sometido a temperaturas elevadas. En la catálisis química, el sistema catalítico está formado por un iniciador y un promotor. Para la generación de radicales libres se utiliza como iniciador peróxidos orgánicos por un proceso de redox, Figura. El promotor es una sustancia reductora que descompone el iniciador, incluso a baja temperatura.³⁸

Para llevar a cabo el curado en resinas de poliéster insaturado generalmente se utiliza como catalizador y acelerante, peróxido de metil-etil-cetona (MEKP) y octoato de cobalto respectivamente³⁹ como se observa en la **figura 16**.

Figura 16. Formación de radicales a partir de peróxidos orgánicos por la acción del acelerante



Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

³⁷ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

³⁸ Introducción y objetivos. Características de los termoestables. Consultado 3 agosto de 2019. En línea. Disponible en: <https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6686/05Txrj5de14.pdf?sequence=5&isAllowed=y>

³⁹ Yang, Y. S. and L. J. Lee (1988). "Microstructure Formation In The Cure Of Unsaturated Polyester Resins." Polymer 29(10): 1793-1800.

- **Diferencias entre resinas de poliéster Tereftálico e isoftálico.** A continuación, el **cuadro 8** muestra las diferencias entre una resina de poliéster que emplea ácido tereftálico e isoftálico.

Cuadro 8. Diferencias entre resina tereftálica e isoftálica

Resina de poliéster tereftálica	Resina de poliéster isoftálica
Tienen mayor resistencia química por tener menor número de grupos terminales y mayor empaquetamiento en la reticulación. Tienen mayor resistencia al calor y mejores propiedades mecánicas.	Tienen mayor resistencia a los rayos UV y buena resistencia a la corrosión.
Tienen gran tendencia a la cristalización y son menos solubles. Se mezcla con ácido isoftálico para asegurar que sea soluble en los disolventes convencionales empleados en pinturas	Tienen buena resistencia al agua y son más solubles.
Son menos reactivos y requieren mayores temperaturas de reacción y uso de catalizadores.	Son más reactivos y requieren menores temperaturas de reacción. Presentan por lo general tiempos de gelificación más cortos.
En el proceso de policondensación, se alcanza una estructura lineal, con máxima elasticidad y un alto punto de fusión. Cuanto más lineal es la estructura, mayor es su tendencia a cristalizar y más baja su solubilidad en los diferentes disolventes.	En el proceso de policondensación, la estructura se abre, aumentando el punto de fusión y mejorando la flexibilidad de la resina.
Tienen un punto de fusión de 100°C.	Tienen un punto de fusión de 85°C.

Fuente: elaboración propia

La estructura química del ácido influye en gran proporción en las propiedades químicas y físicas que se usan para crear la resina de poliéster base. La **figura 17** detalla la estructura de los ácidos más usados a nivel industrial y la posición de sus radicales.

Figura 17. Estructura química del ácido isoftálico y tereftálico



Fuente: Resinas de poliéster no saturado. Poliácidos. Tomado de: https://www.academia.edu/30799791/RESINAS_DE_POLI%C3%89STER_SATURADO

- **Procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz termoestable.** Existen diferentes criterios para escoger el proceso de fabricación adecuado para materiales compuestos de matriz termoestable los cuales son⁴⁰:

- Tamaño del elemento a fabricar.
- Geometría y forma del conjunto.
- Naturaleza de los materiales: tipo de resina, tipo y forma del refuerzo.
- Características mecánicas requeridas.
- Terminación superficial.
- Programación de fabricación: número de piezas a fabricar.
- Costes.

Los sistemas de fabricación se diferencian en procesos de molde abierto o cerrado, según el sistema esté o no en contacto con el exterior. Las principales características se resumen en el **cuadro 9**.

⁴⁰ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Cuadro 9. Procesos de fabricación de compuestos termoestables

Procedimientos	
Procesos molde abierto	Resumen
Método de contacto a mano (Hand lay-up)	Se colocan sobre el molde piezas de tejidos de fibra y se impregnan con la resina pasando un rodillo. Se van colocando capas hasta que se consiga el espesor de diseño. La pieza moldeada cura sin aporte de calor ni presión.
Proyección simultánea (Spray-up)	Se proyectan simultáneamente los hilos cortados y la resina en un molde donde curará la pieza.
Bolsa de vacío	Se preimpregnan capas de fibras con resina y se curan parcialmente, para formar un preimpregnado. Las capas de preimpregnado se colocan en la superficie del molde con las orientaciones requeridas, se cubren con un bolsa flexible y se consolidan usando vacío y/o presión en autoclave, a la temperatura de curado requerida.
Enrollamiento en húmedo de filamentos (Filament winding)	Las mechas o hilos continuos de fibra se pasan por unos rodillos o guías, pasando a continuación por un baño de resina. Después se enrollan sobre un mandril según unos ángulos preestablecidos. La resina cura parcial o totalmente antes de sacar el componente del mandril.
Moldeo por centrifugación.	Se introducen mezclas de fibras y resina en un molde rotatorio y se dejan curar in situ.
Procesos molde cerrado	
Moldeo por prensado en frío/caliente	Es un proceso a baja presión y sin calentamiento en el que las fibras se impregnan con resina y se comprimen para dar la forma entre las dos partes del molde. El proceso en caliente se trabaja calentando el molde.
Pultrusión	Alimentación continua de fibras en una orientación preseleccionada, se impregna con resina y se comprime a través de un útil calentado para darle la forma de sección final (ej. tubos o perfiles). Durante el paso por la matriz, se produce el curado total o parcial.
Inyección	Se utiliza en resinas de curado rápido, los reactivos se mezclan antes de inyectar en el molde, donde se produce la polimerización y el curado.
Moldeo por transferencia de resina (RTM)	Se colocan fibras de tejido en el molde, el cual se cierra después. Después se inyecta la resina en la cavidad y fluye entre las fibras hasta llenar el espacio del molde.
Moldeo por infusión	El proceso de infusión consiste en la impregnación de una o varias capas de refuerzo colocadas en un molde y cubiertas herméticamente por un film, que hace las veces de molde superior. La resina se introduce con ayuda del vacío hacia el refuerzo entre el molde y el film. A partir de aquí el proceso es igual que el moldeoado por laminado bolsa de vacío pero para piezas de mayor tamaño. Una vez curado el film puede retirarse.
Preimpregnados	Sistemas formados por las resinas precatalizadas y fibras según una orientación específica. Se van colocando capas de estas cintas de preimpregnados, y se realiza el curado aplicando calor y presión.

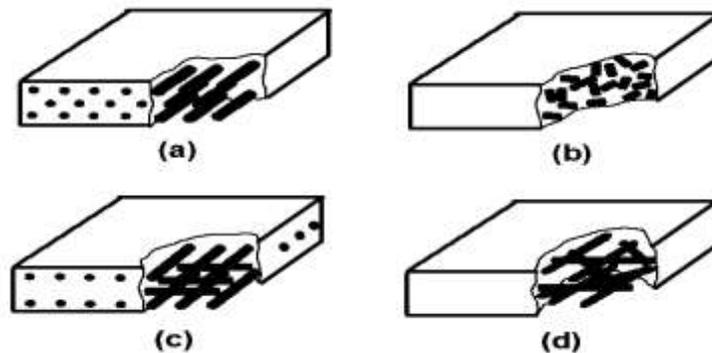
Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

1.5.3 Fibras (refuerzo). Las fibras son el elemento reforzante por excelencia. Son los componentes resistentes en un material compuesto y definen la mayor parte de las características mecánicas del material, como resistencia y rigidez, que junto con su baja densidad permite obtener altas propiedades específicas.⁴¹ Por tanto, las propiedades vienen determinadas por la contribución de la fibra al compuesto que dependerán de:

- Las propiedades de la propia fibra, mecánicas y geométricas como diámetro y longitud.
- La fracción en volumen de fibra.
- La orientación y disposición del refuerzo.
- La interacción de la superficie de la fibra y la resina (interfase).

Los materiales de refuerzo presentan morfologías muy variadas con orientaciones características como podemos ver en la **figura 18**. Las fibras cortas suelen tener una orientación aleatoria mientras que las fibras continuas tienden a tener una orientación anisotrópica deliberada.⁴²

Figura 18. Orientación morfológica de compuestos reforzados con fibra. (a)Fibras unidireccionales. (b) Fibras orientadas al azar. (c) Fibras ortogonales o tejidos (d) Fibras en capas múltiples



Fuente: Compuestos reforzados con fibras. Morfologías de compuestos reforzados con fibras. [En línea]. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/pfcm15_9_2.html

⁴¹ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁴² Compuestos reforzados con fibra. En línea. Consultado el 30 de julio de 2019. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/pfcm15_9_2.html

Las cuatro categorías principales de orientación de fibra son: unidireccional, tejido, multiaxial, y aleatorio. Las fibras unidireccionales se consiguen cuando todas las fibras están alineadas en la dirección del eje longitudinal de las fibras, sin embargo, las propiedades son muy anisotrópicas. Las fibras ortogonales o tejidos se obtienen al entrelazar fibras de urdimbre (0°) y tramas (90°) en un modelo regular. En cambio, el tejido multiaxial consiste en capas de fibras largas no entrelazadas, mantenidas por un sistema de tejido secundario sin funciones estructurales.

La resistencia y la rigidez de un compuesto incrementa con una fracción mayor en volumen de fibras, sin embargo, la fracción máxima en volumen de fibras es aproximadamente el 80%, puesto que, si excede esta fracción la fibra no quedara totalmente rodeada por la matriz de resina, obteniéndose un material menos resistente.⁴³

1.5.3.1. Tipos de fibras. Existe una gran variedad de materiales con las cuales se pueden fabricar diferentes fibras, a modo de ejemplo, en los plásticos reforzados se utilizan fibras inorgánicas, como las de carbono y vidrio, o sintéticas como las de aramida o de polietileno de alta resistencia, mientras que en aplicaciones militares o aeroespaciales se emplean las de boro.

1.5.3.2. Fibras de vidrio. La fibra de vidrio es el refuerzo más utilizado en los materiales compuestos de matriz polimérica. Es un material en forma de fibras, que generalmente se obtiene a partir del estirado mecánico del vidrio fundido (hileras) a una determinada temperatura.⁴⁴ Dentro de sus principales ventajas destacan su bajo costo, alta resistencia a tracción y a impacto y una buena resistencia química. Entre sus desventajas se incluye un módulo elástico relativamente bajo debido a su carácter amorfo, es abrasivo, tiene baja resistencia a fatiga y una pobre adhesión con las resinas. Para mejorar este último aspecto se realiza un “ensimaje” en las fibras, con el fin de proporcionar una mayor resistencia a tracción, en ausencia de defectos superficiales. El ensimaje en general está constituido por una dispersión acuosa de diversos compuestos químicos con la función de acoplar y establecer la unión entre el vidrio y la matriz, confiriéndole la posibilidad de asociarse a numerosas resinas.⁴⁵ La cantidad de ensimaje (extracto seco) que se deposita sobre el vidrio es relativamente bajo, entre el 0.3 y el 3%. Cabe mencionar que Los principales tipos de ensimajes se clasifican en tres categorías: ensimaje textil, ensimaje plástico y ensimaje textil-plástico.

⁴³ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

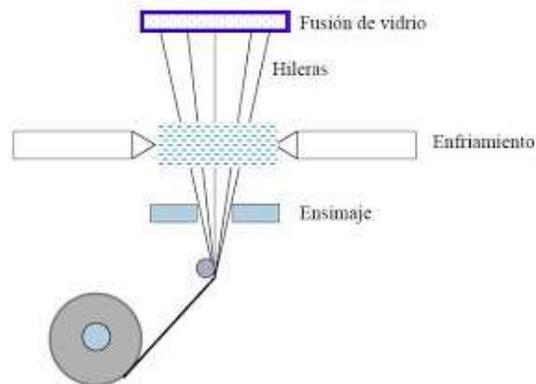
⁴⁴ Fibra de vidrio, pruebas y aplicaciones. Sergio Alejandro morales Ortuño. Instituto Politécnico Nacional. Mexico D.F. 2008. Disponible en:

<https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/4698/129.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁴⁵ Swain, R. E., Reifsnider, K.L., Jayaraman, K., El-Zein, M. (1990). "Interface/Interphase Concepts in Composite Material Systems." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 3(1): 13-23.

La fibra está formada fundamentalmente por sílice, que se asocia a diversos óxidos (alúmina, alcalinos y alcalinotérreos), y se obtiene por fusión de la mezcla de estas materias, pasando por la hilera y sometiéndose a una operación de estirado (ver **figura 19**). Es importante mencionar que la resistencia de las fibras disminuye cuando absorben agua por parte de la superficie de vidrio. En conclusión, las fibras de vidrio son incombustibles, químicamente estables y de bajo costo, utilizadas con resinas epoxi, poliésteres, vinilésteres y poliamidas.⁴⁶

Figura 19. Proceso de fabricación de la fibra de vidrio



Fuente: TECNOLOGIA LOS PLASTICOS. Materiales compuestos. Fibra de vidrio. [En línea]. Disponible en: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/materiales-compuestos.html>

- **Tipos de fibra de vidrio.** Los principales tipos de fibra de vidrio son⁴⁷:
 - **Vidrio E (eléctrico):** representa casi la totalidad del vidrio textil utilizado en materiales compuestos de uso general, más del 90% de los refuerzos, y tiene buenas propiedades eléctricas.
 - **Vidrio A (alto contenido en álcali):** Destaca por tener una gran resistencia química. Es el menos resistente y tiene un módulo más bajo que el vidrio E.

⁴⁶ Tecnología de los plásticos. Materiales compuestos. Refuerzos. Fibra de vidrio. Consultado 1 de septiembre de 2019. En línea. Disponible en: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/materiales-compuestos.html>

⁴⁷ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- **Vidrio C (químico):** se sitúa entre el vidrio A y el E y se utiliza en las capas superficiales de estructuras anticorrosión, también tiene una alta resistencia química.
- **Vidrio R ó S (resistencia):** empleado en estructuras de elevadas características mecánicas (sobre todo en aeronáutica), tiene una resistencia a la tracción y un módulo de elasticidad muy superiores a los otros tipos de vidrio.
- **Vidrio D (dieléctrico):** Estos materiales presentan pérdidas eléctricas muy débiles y de aquí su empleo como material permeable a las ondas electromagnéticas. Se emplea en la construcción de materiales electrónicos de telecomunicación, fabricación de radares y ventanas electromagnéticas debido a sus altas propiedades dieléctricas.

La **tabla 3** muestra los valores de las propiedades de los principales tipos de fibra de vidrio:

Tabla 3. Propiedades de los distintos tipos de fibras de vidrio

Tipo	Vidrio A	Vidrio E	Vidrio S	Vidrio R
Diámetro de hilo (μm)	5-13	10-20	10	10
Densidad (Kg/m^3)	2500	2540	2480	2590
Módulo de elasticidad (GPa)	69	72	86	85
Resistencia a tracción (GPa)	3.1	3.5	4.6	3.4-4.4
Módulo específico	28	28	34	33
Coef. expansión térmica ($10^{-5}/^{\circ}\text{K}$)	8.6	5.0	5.1	5.0

Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

1.5.4 Interfase. Uno de los aspectos más importantes para obtener un buen material compuesto es la unión entre el material de refuerzo (fibras) y la matriz de resina (interfase). Para ello, la matriz debe estar en estado fluido y debe impregnarse bien el refuerzo. Cabe aclarar que la impregnabilidad se define como la capacidad de un líquido para extenderse por una superficie sólida, donde la matriz debe fluir perfectamente por la superficie del refuerzo.

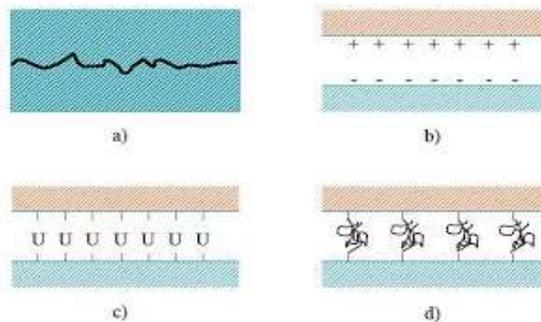
Las principales funciones que aporta una buena impregnación entre la fibra y la matriz se citan a continuación⁴⁸:

- Da cohesión entre los filamentos.

⁴⁸ DiBenedetto, A. T. (2001). "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review." *Materials Science and Engineering A* 302(1): 74-82.

- Aumenta o disminuye la rigidez.
 - Protege contra la abrasión propia y con otras superficies.
 - Previene la penetración de humedad.
 - Elimina la electricidad estática.
 - Facilita la transferencia de esfuerzos mecánicos.
- **Tipos de unión en la interfase.** Existen diferentes tipos de unión en la interfase⁴⁹:
 - **Unión mecánica:** las rugosidades entre ambas superficies dan lugar a la unión. A mayor rugosidad más efectiva es la unión en la interfase. Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción, pero efectiva para esfuerzos cortantes.
 - **Unión electrostática:** este tipo de unión se da cuando una de las superficies tiene carga positiva y la otra negativa.
 - **Unión química:** se da cuando la superficie del refuerzo tiene grupos funcionales compatibles con los de la matriz. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área.
 - **Unión mediante interdifusión:** en este tipo de unión la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas. La resistencia de esta unión depende del número de entrelazamientos entre cadenas y aumenta con la adición de disolventes o plastificantes. En **figura 20** se resume estos tipos de unión:

Figura 20. Tipos de unión en la interfase. (a) Unión mecánica (b) Unión electrostática (c) Unión química (d) Unión mediante interdifusión



Fuente: TECNOLOGIA LOS PLASTICOS. Materiales compuestos. Unión en la interfase. [En línea]. Disponible en: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/materiales-compuestos.html>

⁴⁹ Michaeli, W., Wegener, M. (1989). Tecnología de los composites/plásticos reforzados, Ed. Hanser.

1.6 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Los materiales poliméricos expuestos a condiciones ambientales y a otros factores externos pueden experimentar deterioro con el paso del tiempo. La degradación en polímeros comprende un proceso fisicoquímico que produce reacciones y consecuencias adversas que pueden afectar la estructura y otras partes fundamentales que lo componen. La ruptura de sus enlaces generalmente va acompañada de un deterioro en sus propiedades mecánicas, sin embargo, por la complejidad química de los polímeros, se ha fomentado la investigación en este campo.

Es importante mencionar que el grado de influencia de los agentes ambientales sobre los materiales depende de la estructura química, esto quiere decir que no todos los polímeros se ven afectados de la misma manera. Los puntos importantes que tienen en cuenta los diferentes agentes al momento de actuar sobre el material son:

- Estructura química, grado de disociación
- Presencia de impurezas. “Puntos débiles” por procesos de síntesis y procesado del material.
- Estructura física. Grado de compactación de las cadenas o grado de curado.

Figura 21. Material compuesto degradado al ser expuesto a mezclas de biocombustible



Fuente: elaboración propia

1.6.1 Agentes responsables de la degradación. Las resinas poliméricas son los materiales comúnmente utilizados para la construcción de tanques de almacenamiento de combustible, su degradación con el tiempo se le puede atribuir a diferentes agentes responsables de provocar efectos adversos y pueden clasificarse según su naturaleza y así mismo permiten conocer el tipo de degradación que pueden presentar.

- **Agentes químicos.** Dentro de los agentes químicos que pueden provocar degradación en un mayor grado, se encuentra el oxígeno. La mayoría de materiales sufren su efecto dentro de un rango específico de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y los 125°C⁵⁰, este proceso se conoce como termoxidación o autoxidación.

Otro agente a tener en cuenta es el agua, principalmente en materiales expuestos a soluciones acuosas y que pueden sufrir con facilidad hidrólisis en los grupos laterales, la cual puede ser catalizada por ácidos o bases.⁵¹

- **Agentes energéticos.** En la mayoría de los casos, estos agentes pueden atacar en grupo, aunque también separados. Los principales son:
 - Temperatura: Provoca degradación térmica, y en algunos casos, pirólisis.
 - Radiación ultravioleta
 - Radiación de alta energía
 - Energía mecánica: Acción de una fuerza o tensión.

En los polímeros sintéticos, los procesos anteriores son de naturaleza irreversible ya que estos provocan la ruptura de los enlaces covalentes y por lo tanto una alteración en la estructura y las propiedades del material.

1.6.2 Acción de los agentes en la degradación de polímeros. Considerando los agentes que intervienen, se pueden especificar los tipos de degradación que presentan los materiales poliméricos. El proyecto se fundamenta en el análisis de la biodegradación y degradación química. A continuación, se mencionan otros tipos de degradación en polímeros

- **Degradación Termoxidativa.** Su proceso se considera lento, se realiza en un rango comprendido entre la temperatura ambiente y 125°C, lo anterior depende de la historia térmica del material y sobretodo del proceso de fabricación. Este

⁵⁰ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia.

⁵¹ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

mecanismo se da en tres fases; iniciación, propagación y terminación. Los radicales libres formados en la primera etapa dan comienzo al proceso de oxidación a través de un mecanismo en cadena. Este proceso se considera autocatalítico ya que por cada radical libre formado, se atacan varias cadenas poliméricas y al término de la reacción, se regenera. No todos los materiales se oxidan de la misma manera, la susceptibilidad del material depende de su estructura química, propiedades físicas y su cristalinidad.

- **Degradación térmica.** Este tipo de degradación tiene como consecuencia la división de cadenas moleculares como efecto de la exposición del material a temperaturas elevadas. La estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición y se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes átomos que lo componen⁵². De esta forma, entre más alta sea la energía de los enlaces del material polimérico así mismo corresponderá a una estabilidad mayor a nivel térmico.

1.6.3 Biodegradación. Los polímeros son susceptibles a la degradación por agentes biológicos generando biodegradación. Los residuos metabólicos y las enzimas producidas por diversos microorganismos también contribuyen a este tipo de deterioro. Dentro de los microorganismos presentes en la degradación biológica se encuentran los hongos pues son los que principalmente generan enzimas capaces de romper materiales poliméricos que posteriormente utilizan como nutrientes⁵³.

Los polímeros sintéticos regularmente no son susceptibles a la biodegradación, sin embargo, los microorganismos atacan puntos terminales que se puedan encontrar en el material sí en el proceso de fabricación no hubo un buen procedimiento de curado o laminado. Sí se trata de un material compuesto, es importante verificar la compactación entre la resina y el refuerzo puesto que pueden encontrarse espacios vacíos en la interfase que permitirán el fácil acceso a la actividad microbiana.

Dentro de los polímeros más propensos a la degradación biológica se encuentran los poliésteres y las poliamidas alifáticas por su facilidad a hidrolizarse. Sí el origen de los refuerzos es natural, también podría sufrir ataque biológico.

⁵² Alvarez, V., E. Rodriguez, et al. (2006). "Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

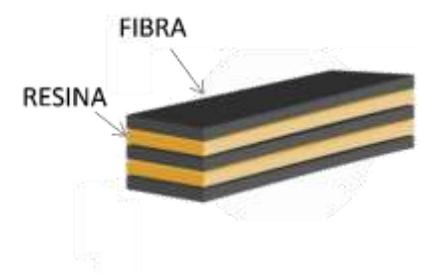
⁵³ Lu, X., M. Q. Zhang, et al. (2003). "All-plant fiber composites. II: Water absorption behavior and biodegradability of unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood." *Polymer Composites* 24(3): 367-379.

1.6.4 Degradación química. En un principio, es importante aclarar que la resistencia de un polímero depende de múltiples factores. El tiempo útil del material apenas es una pequeña parte de lo que realmente se percibe por el término durabilidad puesto que, en su totalidad, se define como la capacidad de resistir el agrietamiento, la oxidación, la degradación química, delaminación, desgaste o efecto de objetos extraños para un periodo de tiempo bajo condiciones de tensión y ambientales específicas ⁵⁴. Por lo general, los materiales compuestos, especialmente reforzados con fibra de vidrio, tiene una alta resistencia mecánica y química frente a los demás materiales utilizados, sin embargo, el contacto con medios líquidos o gaseosos pueden dar lugar a cambios abruptos en las propiedades químicas y físicas de los materiales compuestos ⁵⁵.

El grado de degradación de un material compuesto sometido a una sustancia fluida está directamente relacionado con el grado de absorción y en función del efecto producido por el medio sobre los componentes individuales del mismo.

En el **cuadro 10**, se muestran los cambios que se pueden percibir en las partes del material por contacto con ambientes agresivos.

Cuadro 10. Cambios de cada componente individual del material compuesto en contacto con medios fluidos

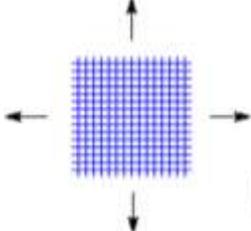
Componente	Cambios	Representación
Matriz	<ol style="list-style-type: none"> 1. Hinchamiento por agua 2. Flexibilidad por temperatura 3. Rotura del compuesto químico por hidrólisis o radiación 4. Cambios en la composición química por lixiviación 5. Grietas producidas por precipitación e hinchamiento 6. Cuarteo por deshinchamiento no uniforme 7. Inestabilidad química a largo plazo 	 <p>Applnano Solutions. Materiales compuestos reforzados con fibra continuo. Tomado de: http://www.applnano.com/es/materiales-compuestos-reforzados-con-fibra-continua/</p>

Fuente: elaboración propia

⁵⁴ Engineers, A.S.o.C. (2001). "Analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure." American Society Civil Engineers.

⁵⁵ Gopalan, R., B.R. Somashekar, et al. (1989). "Environmental-Effects On Fiber Polymer Composites." Polymer Degradation and Stability 361-371.

Cuadro 10. (Continuación).

<p>Fibra o refuerzo</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pérdida de resistencia por corrosión 2. Lixiviación de la fibra 	 <p>Las fibras tejidas otorgan resistencia en más de una dirección.</p> <p>COMPUESTOS. Julio Alberto Aguilar Schafer. Fibras, orientación compuestos reforzados. Tomado de: http://recursosbiblio.url.edu.gt/Libros/2013/cml/16-Compuestos.pdf</p>
<p>Interfase</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Flexibilización 2. Rotura del compuesto químico por hidrólisis o radiación 3. Desunión por esfuerzos internos 4. Desunión por esfuerzos locales 5. Lixiviación de la interfase 	 <p>Interfase</p> <p>Adaptado de: Applynano Solutions. Materiales compuestos reforzados con fibra continuo. Tomado de: http://www.applynano.com/es/materiales-compuestos-reforzados-con-fibra-continua/</p>

Fuente: elaboración propia

En primer lugar, los cambios que se pueden presentar en la **matriz** del material compuesto se le atribuyen principalmente a la penetración de la disolución en el polímero y la extensión de este vendrá delimitada por la configuración, distribución y fracción en volumen de fibra que determinará la difusión a través de la matriz de resina⁵⁶. El daño causado en la resina se cree secundario sí se considera la degradación que puede causar un medio fluido en la fibra y la interfase.

El deterioro de las **fibras** de vidrio por líquidos depende del tipo de fluido, la concentración y la composición como tal de las fibras. El comportamiento de difusión en la **interfase** se da de manera diferente puesto que puede producir absorción o

⁵⁶ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

acción capilar a lo largo de la misma, lo que permite una rápida difusión⁵⁷. Si alguno de los procesos anteriores conduce al crecimiento de microgrietas en la interfase y/o en la resina, esto facilitaría la entrada de disolución amentando el grado de deterioro producido.

En general, los compuestos poliméricos presentan problemas de agrietamiento debido al efecto de la presión osmótica. El agua se difunde a través de la resina y puede disolver cualquier material soluble, no obstante, la resina actúa como membrana semipermeable y la presión osmótica se desarrolla en las posibles microgrietas generadas debido a que el agua continúa difundándose hacia las regiones con mayor concentración de material soluble. Estas presiones eventualmente son suficientes para dar lugar a la formación de ampollas y posterior rotura.

Las variables a tener en cuenta en los ensayos de los materiales compuestos bajo condiciones ambientales son el tipo de resina, de fibra, el sistema catalizador y programa de curado, la proporción de fibra/matriz, aditivos y tiempo de exposición. Sí la degradación se realiza por contacto con medios químicos, es importante considerar la concentración de la disolución, el tipo de exposición (inmersión, vapores, etc.) y la temperatura.

⁵⁷ Kawagoe, M. (1999). "Microspectroscopic evaluations of the interfacial degradation by absorbed water in a model composite of an aramid fibre and unsaturated polyester." 1373-1380.

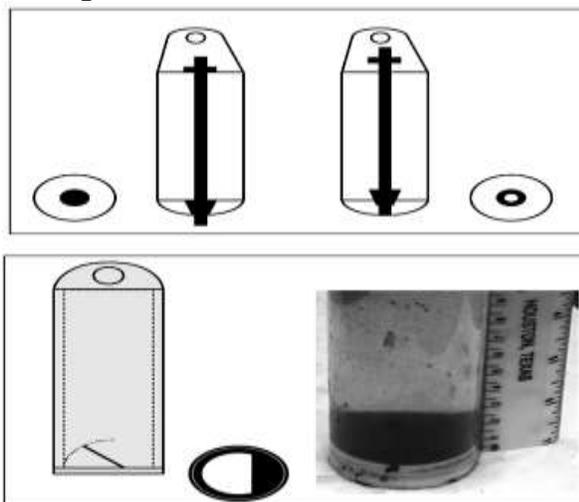
2. DIAGNÓSTICO

Para conocer el estado actual de los tanques de almacenamiento de combustible en Colombia, principalmente en la ciudad de Bogotá, en colaboración con la empresa Mateus Sendoya Asociados LTDA, se realizó un diagnóstico en siete estaciones provenientes de diferentes banderas distribuidoras de combustible, con el fin proporcionar de manera detallada la calidad del producto por medio de encuestas, inspecciones con cámara y muestreos de combustible y así mismo determinar un panorama real de las consecuencias que puede presentar la contaminación microbiológica en la degradación de materiales empleados en el recubrimiento de tanques de combustible.

2.1 MUESTREO DE COMBUSTIBLE EN EDS

Los muestreos realizados en cada EDS se ejecutaron con instrumentos certificados para la obtención de muestras líquidas de tanques, carrotanques y otros lugares de almacenamiento de petróleo crudo, derivados y biocombustibles. En este caso, se usó un dispositivo tipo ladrón (bomba Bacon) el cual se emplea para recolectar muestras de líquidos de cualquier interfase del tanque, asegurando el muestreo en cualquier punto del tanque de almacenamiento mediante una pequeña compuerta en la parte superior que se abre y permite la entrada del producto y una válvula en la parte inferior que permite el cierre por medio de un sello hermético (ver **figura 22**).

Figura 22. Bomba Bacon



Fuente: VIMARONI. Insumos y equipos de laboratorio. Muestreador Bomba Bacon. Disponible en: http://www.vimaroni.cl/home/index.php?option=com_virtuemart&view=productdetails&virtuemart_product_id=136&virtuemart_category_id=41

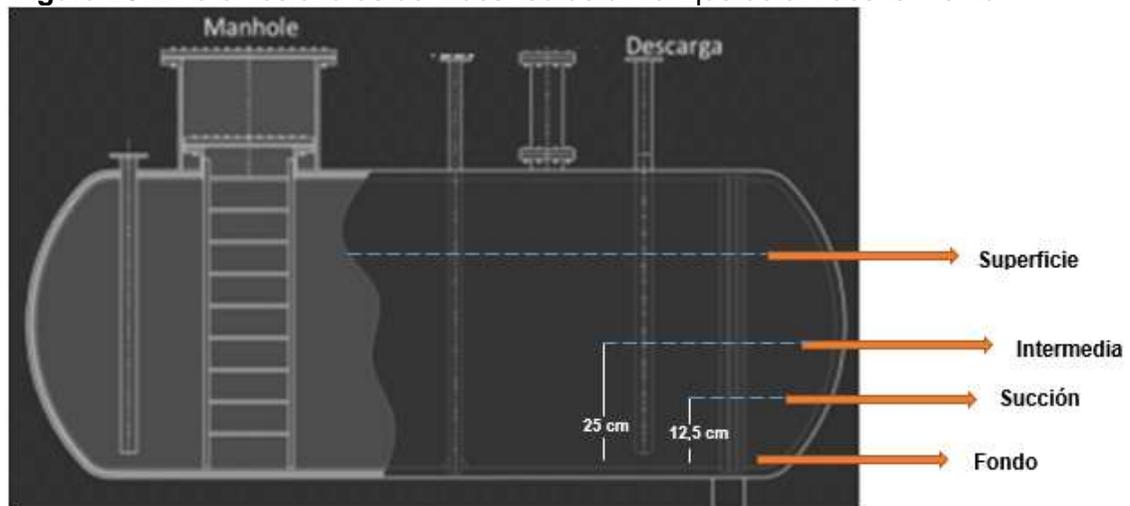
La obtención de las muestras se realizó bajo la norma **ASTM D 7464-08** la cual describe los aspectos relacionados con la preparación de dispositivos de muestreo y manejo de muestras para prevenir que sean contaminadas con microorganismos no contenidos originalmente en la muestra. En esta norma, también se describe las consideraciones de maneja de muestras que son recolectadas con fines microbiológicos.⁵⁸

Existen gran variedad de tipos de muestras que se pueden recolectar de un tanque almacenado, en este caso se realizó una muestra de nivel o puntual.

Es importante resaltar que las muestras tomadas se realizaron en diferentes alturas del tanque y en las dos bocas principales, las cuales se denominan descarga y manhole (ver **sección 1.3.**). Para controlar las cuatro alturas muestreadas, el equipo se conecta a una guaya de diferentes medidas con el fin de conocer específicamente el punto de muestreo del tanque.

A continuación, se puede apreciar en la **figura 23** las alturas del tanque de almacenamiento a las cuales se realizaron los muestreos junto con su nombre y medida respectiva.

Figura 23. Diferentes alturas de muestreo de un tanque de almacenamiento



Fuente: elaboración propia

El muestreo realizado en la parte inferior del tanque determina la cantidad de sólidos sedimentados, contenido de agua libre y contaminación microbiológica en forma de biopelículas que se encuentra en el fondo. La toma de muestra en la parte de

⁵⁸ Standard sampling methodologies and their importance in the oil industry. Diego Armando Torres Jaimes, Henry Rojas Hastamorir. Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Artes y Diseño. Universidad de San Buenaventura. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/bca8/78c1b7fbb6b0a8401f933c87db0a5cccfb4a.pdf>

succión se realiza a una altura de 12,5 cm debido a que es el punto de bombeo del combustible para su distribución. El punto intermedio permite evaluar el contenido de agua de la muestra a en relación a las demás muestras, este se realiza 25 cm por encima del fondo. Por último, la muestra tomada en la superficie permite evaluar el estado general del combustible mediante una prueba de apariencia.

Después de realizar la recolección del combustible con ayuda de la bomba Bacon, se procede a almacenar la muestra en recipientes PET de 500 ml como se observa en la **figura 24**.

Figura 24. Toma de muestras de combustible diésel



Fuente: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS DIÉSEL – BIODIESEL EN ESTACIONES DE SERVICIO. Informe Mateus Sendoya LTDA para Fondo SOLDICOM. Diciembre de 2018.

A todas las muestras tomadas se les realizó prueba de apariencia. A las muestras tomadas por la boca del manhole en el fondo del tanque se les realizó contenido de agua y sedimentos y contaminación microbiológica. Las muestras tomadas por la boca de descarga en el fondo del tanque se analizaron por medio de pruebas de agua y sedimentos, pero no de contaminación microbiológica puesto que la rotación del combustible mantiene en movimiento el producto y, por ende, la sedimentación y la acumulación de microorganismos es más reducida.

Adicionalmente, la prueba de Karlf Fischer no se realizó en el fondo de las bocas del manhole y descarga, debido a la separación de fases agua/combustible que se presenta por el exceso de humedad (agua libre).

La cantidad de agua admisible en el biocombustible biodiésel es de 500 ppm, esto se debe a su carácter higroscópico, además, su solubilidad en agua es mayor a los 5000ppm. Contrastando con el gasóleo fósil, su contenido máximo de agua es de 200 ppm y la solubilidad es sólo de 60 a 80 ppm.

A continuación, se mostrará la información recopilada de cada EDS, análisis y resultados obtenidos.

- **Estación de Servicio 1.** Como se observa en la **tabla 4**, los resultados derivados del análisis de apariencia evidencian una buena calidad del producto. Sin embargo, la muestra 4 (fondo manhole) presenta una gran cantidad material particulado que no permite la lectura de la carta de apariencia (ver **Sección 3.3**) debido a que la muestra se torna opaca y turbia. Como consecuencia de lo anterior, el contenido de agua y sedimentos será mayor a lo establecido como se evidencia en los resultados registrados.

Tabla 4. Resultados de análisis realizados

Punto	N° muestra	ALTURA	Apariencia ⁵⁹	Agua y sedimentos ⁶⁰ (%)	Humedad KF ⁶¹ (ppm)	Contaminación microbiológica ⁶² (pg/ml)
Descarga	1	FONDO	2	0,05	-	N/A
	2	SUCCIÓN	2	-	89	N/A
	3	INTERMEDIA	2	-	-	N/A
	4	SUPERFICIE	2	-	138	N/A
Manhole	5	FONDO	NO PASA	0,45	-	892,73
	6	SUCCIÓN	2	-	108	N/A
	7	INTEEMEDIA	2	-	-	N/A
	8	SUPERFICIE	2	-	115	N/A

Fuente: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS DIÉSEL – BIODIESEL EN ESTACIONES DE SERVICIO. Informe Mateus Sendoya LTDA para Fondo SOLDICOM. Diciembre de 2018.

Debe recordarse que esta es la muestra más exigente del tanque de almacenamiento ya que normalmente es donde se suele detectar problemas de lodos y acumulación de agua y sedimentos. Según la norma ASTM E1064, la humedad presente en las diferentes muestras se encuentra dentro de los parámetros establecidos para combustible diésel (**Sección 3.3**).

En lo que respecta a la contaminación microbiológica, se puede observar que la proliferación de microorganismos en el fondo del tanque tiene una relación directa con las pruebas de apariencia y agua y sedimentos, ya que estos comienzan a metabolizar diferentes fuentes de carbono con lo cual a su vez empiezan a generar diferentes residuos tales como sólidos en suspensión, ácidos, etc.⁶³ Por otra parte, el contenido de agua libre y humedad contribuye al

⁵⁹ Este análisis se realizó siguiendo el método: Standard test method for free water and particulate contamination in distillate fuels (visual inspection procedures). ASTM D4176.

⁶⁰ Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard test method for water and sediment in fuel oils by the centrifuge method (Laboratory procedure). ASTM D1796-04.

⁶¹ Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration. ASTM E1064.

⁶² Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel and Fuel-associated Water with Sample Concentration by Filtration. ASTM D7687

⁶³ EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE AGENTES BIOCIDAS EN LA ELIMINACIÓN DE MICROORGANISMOS EN UN TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE DIÉSEL. María Alejandra Correa Espinosa. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Bogotá D.C., 2018.

crecimiento microbiológico como se muestra en los resultados obtenidos que no se encuentran dentro de los rangos preestablecidos.

- **Estación de Servicio 2.** Para este muestreo, el procedimiento que se llevó a cabo fue el mismo de la EDS anterior. La tendencia similar de los resultados obtenidos conlleva a que este diagnóstico tenga la misma conclusión, sin embargo, los valores se incrementan de manera exponencial y se puede observar claramente la relación directa que la cantidad de sólidos suspendidos y apariencia tiene con respecto a la concentración microbiológica que arroja la muestra (ver **tabla 5**).

Tabla 5. Resultados análisis realizados EDS 2

Punto	N° muestra	ALTURA	Apariencia ⁶⁴	Agua y sedimentos ⁶⁵ (%)	Humedad KF66 (ppm)	Contaminación microbiológica ⁶⁷ (pg/ml)
Descarga	1	FONDO	5	6	-	N/A
	2	SUCCIÓN	3	-	759	N/A
	3	INTERMEDIA	2	-	-	N/A
	4	SUPERFICIE	2	-	214	N/A
Manhole	5	FONDO	5	31	-	9240
	6	SUCCIÓN	5	-	665	N/A
	7	INTERMEDIA	2	-	-	N/A
	8	SUPERFICIE	2	-	133	N/A

Fuente: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS DIÉSEL – BIODIESEL EN ESTACIONES DE SERVICIO. Informe Mateus Sendoya LTDA para Fondo SOLDICOM. Diciembre de 2018.

Por efectos del enfoque del proyecto en la problemática actual de contaminación microbiana y también por la homogeneidad de los resultados, los datos recopilados de las demás EDS podrán observarse en el **Anexo A**.

2.2 ESTADÍSTICAS ESTADO ACTUAL DE LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO EN EDS FONDO SOLDICOM

Actualmente, se considera de gran importancia conocer la situación actual del manejo y almacenamiento del combustible en las Estaciones de Servicio a nivel nacional, debido a la problemática presentada. Además, evidenciar las malas prácticas por parte del personal de las EDS. Esta información es brindada por el

⁶⁴ Este análisis se realizó siguiendo el método: Standard test method for free water and particulate contamination in distillate fuels (visual inspection procedures). ASTM D4176.

⁶⁵ Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard test method for water and sediment in fuel oils by the centrifuge method (Laboratory procedure). ASTM D1796-04.

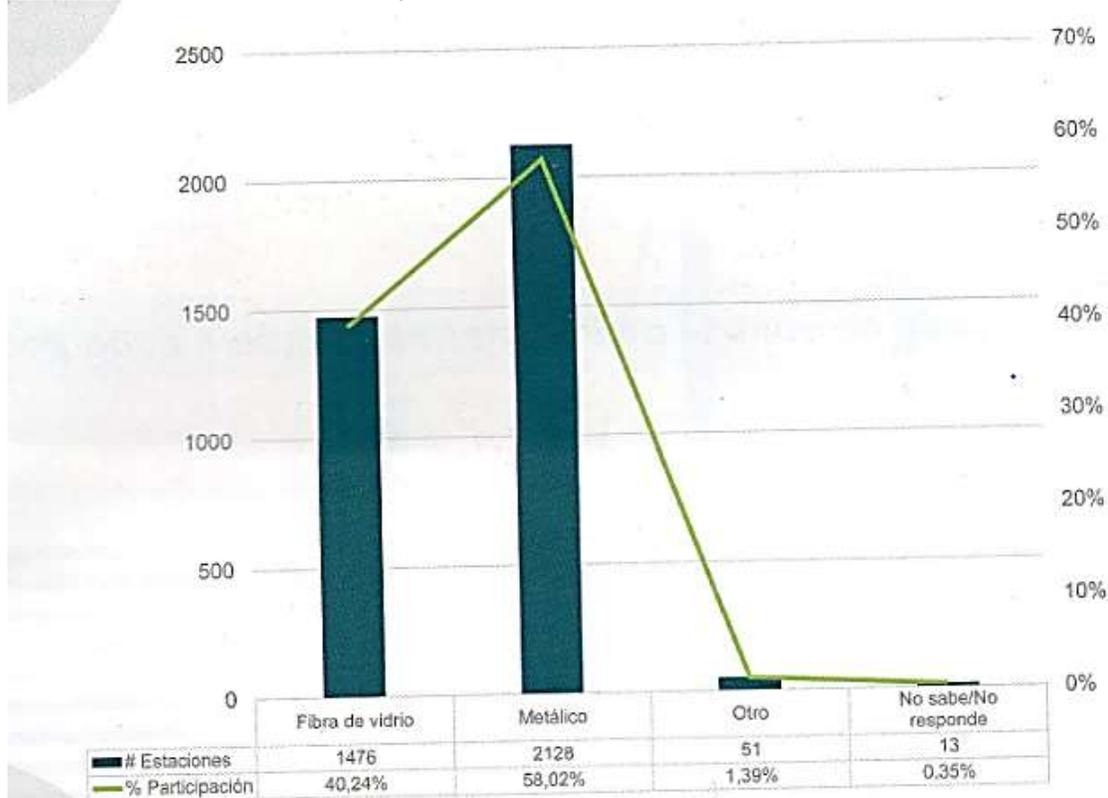
⁶⁶ Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration. ASTM E1064.

⁶⁷ Éste análisis se realizó siguiendo el método: Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel and Fuel-associated Water with Sample Concentration by Filtration. ASTM D7687

Fondo SOLDICOM 2017 como complemento de los resultados obtenidos de las encuestas realizadas.

A continuación, se mostrarán datos relevantes que permitirán demostrar el contexto en el que se envuelve este medio.

Gráfica 1. Material de los tanques de almacenamiento en las EDS

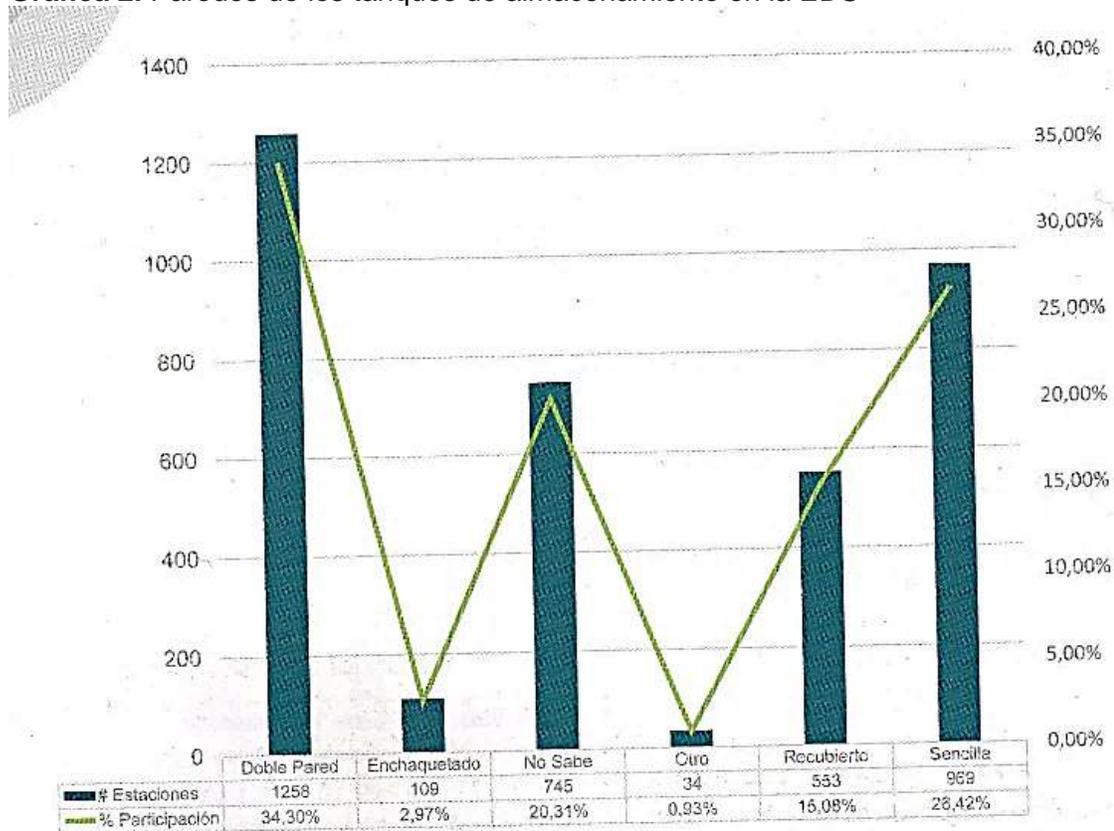


Fuente: SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

Según los proyectos de reglamento técnico llevados a cabo en Estaciones de Servicio, la **gráfica 1**. Expone los principales materiales de recubrimiento de tanques, donde el 58,02% son metálicos, mientras que el 40,24% son fabricados en fibra de vidrio. La razón por la cual existe una mayor cantidad de tanques de almacenamiento elaborados con materiales metálicos es, en un principio, la ausencia del uso de biocombustibles (E10, B10) los cuales contiene propiedades higroscópicas que ocasionan degradación y permiten el crecimiento microbiano. Sin embargo, en la actualidad, los mayoristas prefieren producir tanques de almacenamiento elaborados con materiales poliméricos y fibra de vidrio, con el fin de reducir impactos negativos en sus productos y, además, considerando que su manufactura es más económica y rentable.

Cabe mencionar que se evidencia un porcentaje mínimo en el desconocimiento acerca del material en el que está elaborado los tanques de almacenamiento de combustible.

Gráfica 2. Paredes de los tanques de almacenamiento en la EDS

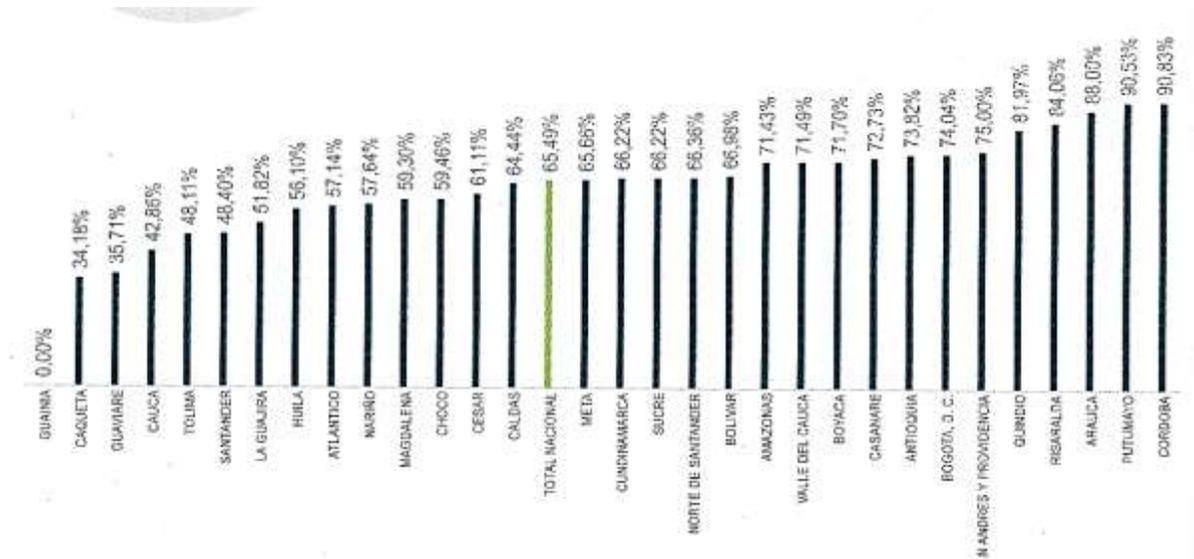


Fuente: SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

En lo que concierne a las paredes de los tanques, se encuentra una gran variedad, en donde predominan los de doble pared en un 34,30% de las Estaciones de Servicio como se observa en la **gráfica 2**. Este tipo de construcción permite mayor hermeticidad, y así mismo evita fugas, contaminación o entrada de agua por algún orificio.

En general, el gráfico muestra una baja ejecución de la prueba a nivel total Nacional, considerando su carácter obligatorio.

Gráfica 3. Porcentaje de EDS que declaran conocer la guía de buenas prácticas para manejo de biodiesel y sus mezclas.

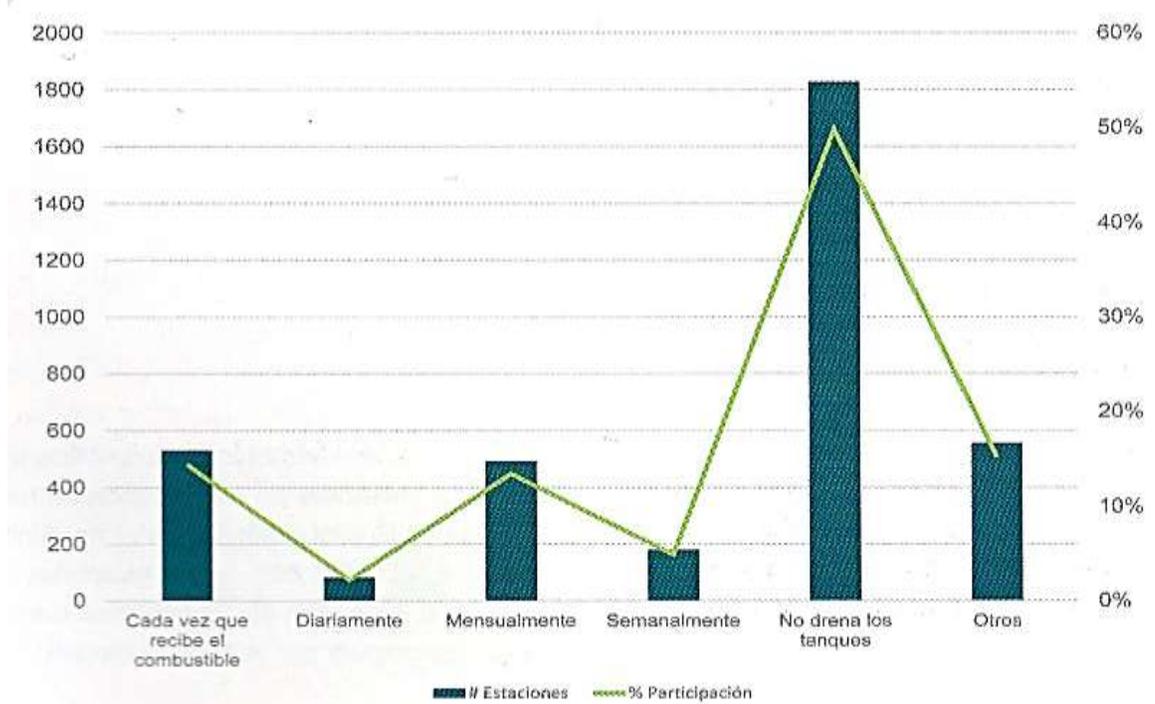


Fuente: SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

Por medio de la **gráfica 3** se observa las EDS que conocen la guía de buenas prácticas para el manejo del biodiesel y sus mezclas, que dicta los lineamientos para mantener la calidad superior de la gasolina líquida en la cadena de distribución y almacenamiento.

La media total Nacional se encuentra en 65,49% indicando un porcentaje relativamente bajo, puesto que el control de calidad del combustible es fundamental tanto para el mayorista como para el consumidor. Adicionalmente, la frecuencia con la que las EDS realizan el drenaje es insipiente. Cerca de 1800 estaciones declararon que nunca realizan este procedimiento, seguido de un 15,19% que aseguran realizar este tipo de mantenimiento, pero en otra periodicidad de tiempo como se muestra en la **gráfica 4**.

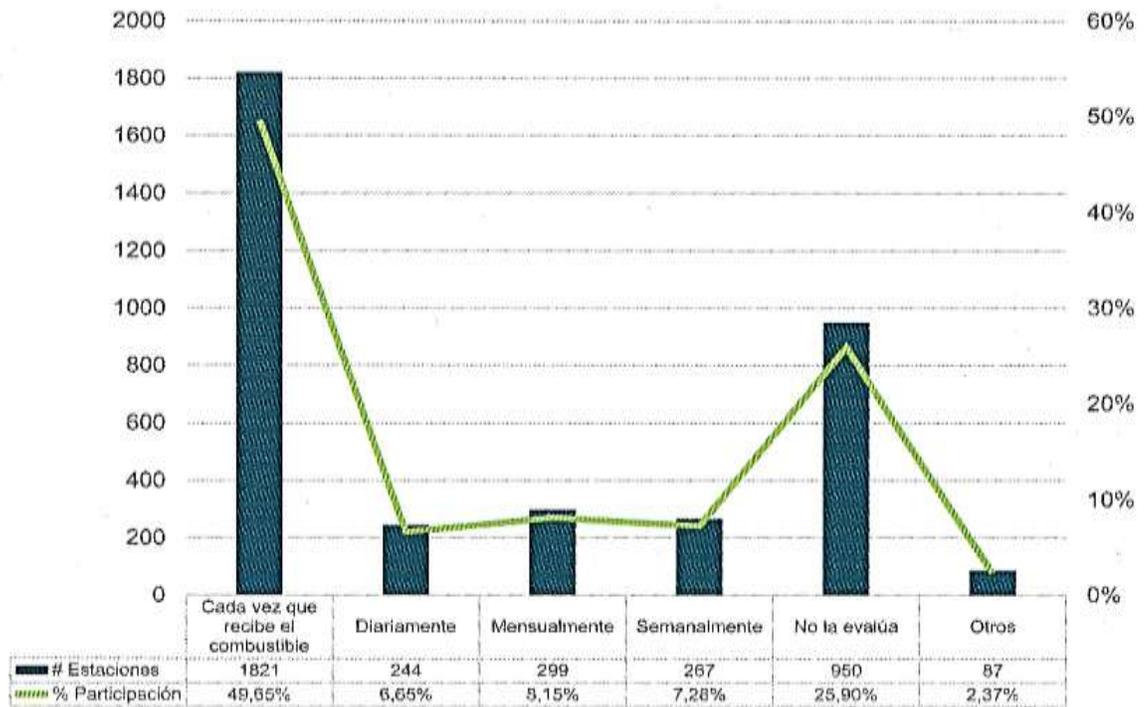
Gráfica 4. Frecuencia de drenaje de los tanques de almacenamiento de las EDS



Fuente: SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

Es importante resaltar que la baja frecuencia con la que se realiza este procedimiento genera la propagación de microorganismos en el fondo del tanque de almacenamiento, además de degradar los materiales compuestos.

Gráfica 5. Frecuencia de evaluación de la apariencia del biodiesel por parte de la EDS



Fuente: SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

Respecto a la prueba de apariencia como un análisis primordial en el control de calidad de combustibles líquidos, se muestra en la **gráfica 5** que el 49,65% equivalente a 1821 EDS, realizan este proceso cada vez que se recibe el combustible, seguido por un 25,9% equivalente a 960 EDS, quienes exponen no realizarlo. Es imprescindible el análisis de apariencia debido a que indica el estado en el que se encuentra el combustible para el consumidor final.

2.3 ENCUESTAS

Con el fin de complementar la información brindada por la revista SOLDICOM acerca del estado actual de los tanques de almacenamiento, se realizó una encuesta con el fin de diagnosticar la calidad del combustible en 48 EDS ubicadas en la ciudad de Bogotá, sin embargo, considerando la confidencialidad por parte de las empresas y así mismo la dificultad para obtener la información necesaria, sólo se logró respuesta de siete EDS que no se consideran un número representativo, no obstante se puede constatar la relación con los resultados obtenidos sobre la encuesta Nacional.

En el **cuadro 11** se detallará la información de los encargados de las siete EDS que respondieron la encuesta.

Cuadro 11. Información de los encargados de las EDS encuestadas.

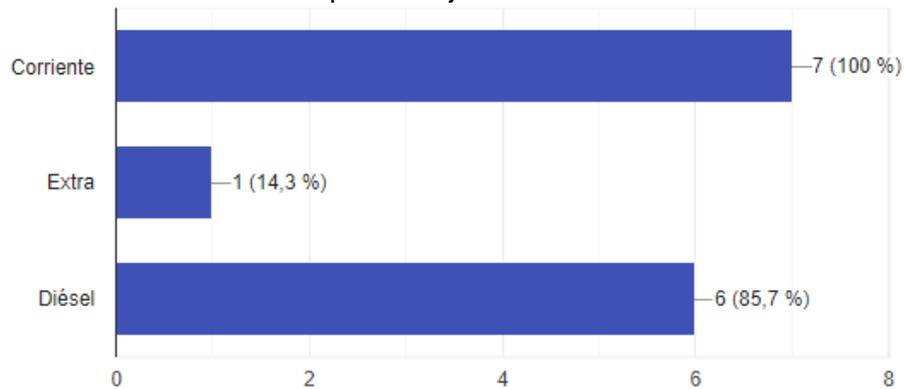
Nombre	Cargo	Bandera
Vanessa Monroy	Encargada	Terpel
Patricia Ortiz	Administradora	Texaco
Jairo Fino	Administrador	Esso
Andrea Rodríguez	Encargada	Terpel
Jaime Franco	Administrador	Octano
Saul Sánchez	Administrador	Terpel
Hernán Aragón	Administrador	Petrobras

Fuente: elaboración propia

Las preguntas realizadas en la encuesta se dirigen directamente a los administradores y encargados de las estaciones teniendo en cuenta que son las personas con mayor conocimiento de los posibles factores que pueden contribuir a la problemática que se manifiesta en el combustible almacenado y en el material que recubre los tanques.

1. ¿Qué tipo de combustible maneja la EDS?

Gráfica 6. Combustible que maneja la EDS



Fuente: elaboración propia

Como se observa en la **gráfica 6**, la mayoría de EDS encuestadas manejan gasolina corriente (E10) y mezcla diésel-biodiésel (B10). Lo anterior indica que los combustibles con mayor demanda son los mismos que presentan problemas microbiológicos considerando las propiedades innatas del producto.

2. ¿Tiene conocimiento sobre el material del cual están elaborados los tanques de almacenamiento de combustible de la EDS?

Gráfica 7. Material de fabricación de los tanques

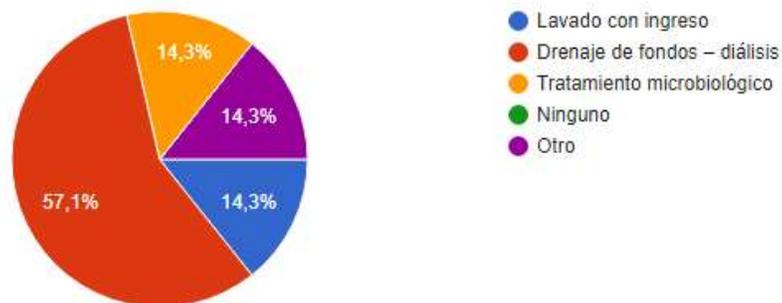


Fuente: elaboración propia

La manifestación del desgaste y deterioro de los tanques metálicos en el año 2008 a partir del uso de biocombustibles en Colombia, conllevó a las EDS a emplear otro tipo de material con mayor resistencia a la degradación química y biológica. Actualmente, los polímeros reforzados con fibra de vidrio se convirtieron en los materiales más usados en la manufactura de tanques de almacenamiento de combustible como se observa en la **gráfica 7**.

3. ¿Qué tipo de mantenimiento preventivo les hacen a los tanques y con qué frecuencia lo realizan?

Gráfica 8. Mantenimientos preventivos de los tanques



Fuente: elaboración propia

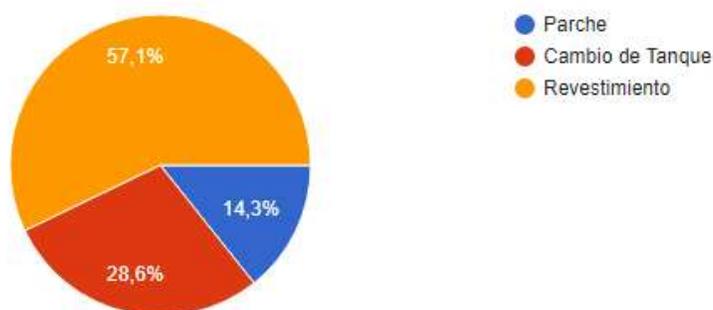
Como se muestra en la **gráfica 8**, el drenaje de fondos es el método más usado como mantenimiento correctivo de los tanques de almacenamiento, pero el menos eficaz. Los drenajes no garantizan la eliminación completa de los microorganismos y las biopelículas formadas por ellos mismos. La sedimentación de partículas y la separación de fases (combustible-agua) facilitan el drenaje del tanque, sin embargo, esta técnica no asegura la limpieza total puesto que gran parte de los

microorganismos pueden alojarse en la interfase. No obstante, este método puede recomendarse como técnica complementaria, considerando su bajo costo.

Uno de los métodos más efectivos e innovadores en la industria de combustibles, es el uso de biocidas (tratamiento microbiológico) puesto que son sustancias capaces de controlar e inhibir la proliferación de microorganismos que pueden llegar a afectar la calidad de combustible y generar desgaste en el material de los tanques. Es importante conocer el biocida a seleccionar debido a que la mitigación de microorganismos se debe dar tanto en la parte acuosa como en el combustible, además de tener un amplio espectro de actividad microbiana a bajas concentraciones.

4. ¿Qué tipo de mantenimiento correctivo ha tenido que realizar a los tanques de almacenamiento de combustible después de haber manifestado inconvenientes?

Gráfica 9. Mantenimientos correctivos de los tanques



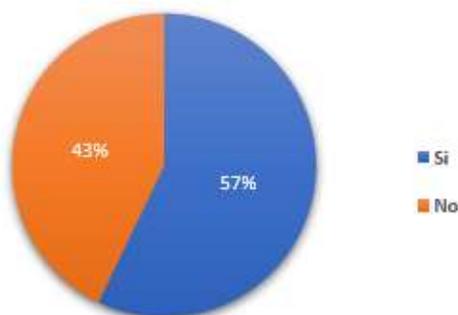
Fuente: elaboración propia

La **gráfica 9** afirma que el revestimiento es una de las alternativas más usadas después de que los tanques de almacenamiento debieran fabricarse a partir de polímeros reforzados con fibras de vidrio según la norma NTC 5996 ratificada por el consejo directivo el 2013-05-15⁶⁸. Debido a que es más económico y eficaz en términos de integridad, resistencia y durabilidad frente a agentes químicos, biológicos y energéticos, los tanques metálicos existentes son recubiertos, con el fin de evitar un gasto elevado en el cambio total del tanque de almacenamiento.

⁶⁸ NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. Tanques de plástico reforzado con fibra de vidrio para almacenamiento subterráneo de productos de petróleo, alcoholes y mezclas de alcohol y gasolina. ICONTEC internacional. 15 de mayo de 2013. Consultado el 23 de septiembre de 2019. Disponible en: <https://tienda.icontec.org/wp-content/uploads/pdfs/NTC5996.pdf>

5. ¿Considera que el uso de mezclas (Diésel – Biodiésel B10, Gasolina – Etanol E10) ha generado algún efecto en el producto?

Gráfica 10. Problemática biocombustibles



Fuente: elaboración propia

Como se puede observar en la **gráfica 10**, el uso de biocombustibles ha traído inconvenientes en la mayoría de EDS por consecuencia de las malas prácticas de manejo y desconocimiento acerca de mantenimientos preventivos y correctivos que se debe realizar en los tiempos estipulados.

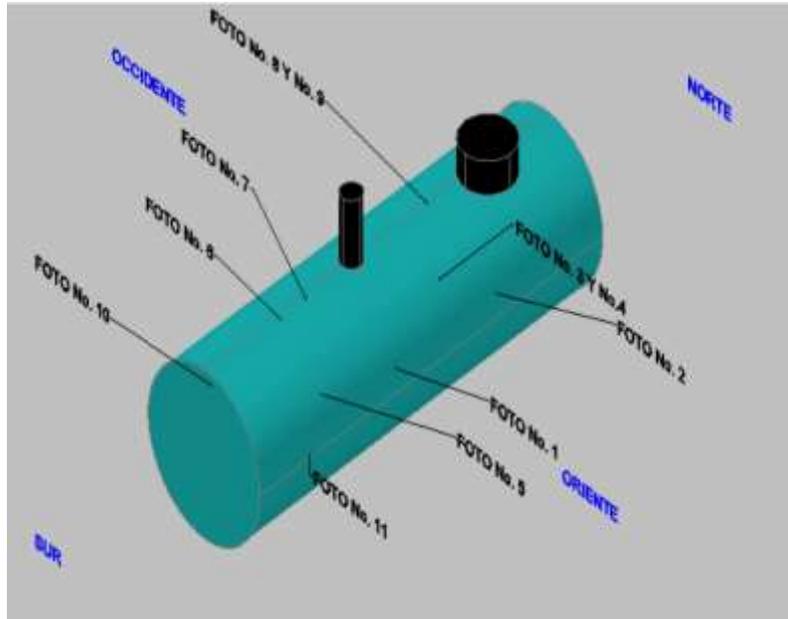
2.4 INSPECCIONES CON CÁMARA

De acuerdo a la información brindada por la empresa Mateus Sendoya S.A., se pudo tener acceso a dos inspecciones que fueron realizadas utilizando un equipamiento TankCam de Tanknology, en donde se busca evidenciar condiciones indeseables en los tanques de almacenamiento de combustible. Algunas de ellas pueden ser: decoloración, deformación, delaminación del material, descascaramiento, fibras expuestas, grietas, indicios de ingreso de agua, entre otras.

La primera revisión se realizó en una EDS ubicada en la ciudad de Bogotá D.C, Cundinamarca, el día 16 de agosto de 2018. El tanque inspeccionado tiene una capacidad de 12.000 Gal, contiene combustible DIESEL y está elaborado en fibra de vidrio. La segunda revisión se realizó en una EDS también ubicada en la ciudad de Bogotá D.C, Cundinamarca, el día 4 de octubre de 2018. El tanque es bicompartido, tiene una capacidad de 10.000 Gal, contiene combustible diésel y gasolina extra, y está elaborado en fibra de vidrio. Sin embargo, solo se inspecciono la parte del tanque que almacenaba combustible diésel.

- **Inspección con cámara 1.** A continuación, se muestra una imagen en donde se observan los lugares exactos en donde fueron capturadas las fotos con la cámara de inspección.

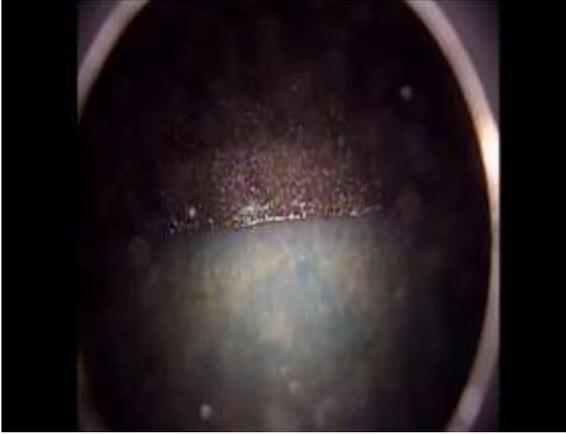
Figura 25. Tanque de combustible diésel inspeccionado



Fuente: DOJA-TANKNOLOGY. Prueba de tanques subterráneos. SISTEMAS DE VIDEO INSPECCIÓN INTERNA DE TANQUES, Tankcam.

A continuación, a partir del **cuadro 12** en adelante identifica el grado de severidad de desgaste en cada punto inspeccionado unido al diagnóstico y a las observaciones pertinentes que permiten evaluar los parámetros necesarios en cuanto a controles y mantenimientos preventivos con el fin de evitar la propagación del daño causado en el tanque de almacenamiento

Cuadro 12. Registro de inspección de cámara realizada en EDS localizada en Bogotá D.C, para verificación de contaminación y estado del tanque.

Tanque No 1	Capacidad (12000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p>Figura 26. Sedimentación y contaminación (foto1).</p> 	Sedimentos	Moderado	Contaminación posiblemente bacteriana.
<p>Figura 27. Decoloración (foto3).</p> 	Decoloración	Moderado	Pérdida de la capa de gel.

Fuente: elaboración propia

Cuadro 12. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (12000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="310 390 699 422">Figura 28. Decoloración (foto4).</p> 	Sedimentos	Moderado	Partículas sólidas, contaminación del diésel.
<p data-bbox="310 793 792 856">Figura 29. Sedimentos y contaminación microbiana (foto5).</p> 	Ampollas	Moderado	Principios de ampollamiento y cavidades.

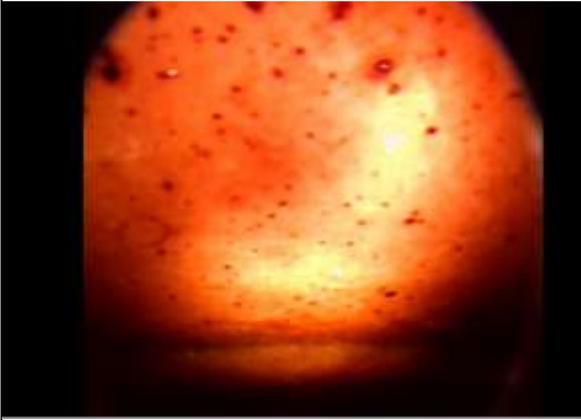
Fuente: elaboración propia

Cuadro 12. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (12000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="313 394 803 457">Figura 30. Ampollamiento y decoloración (foto6).</p> 	<p data-bbox="938 642 1052 667">Ampollas</p>	<p data-bbox="1130 642 1247 667">Moderado</p>	<p data-bbox="1292 611 1463 699">Principios de ampollamiento y cavidades.</p>
<p data-bbox="313 924 771 949">Figura 31. Superficie irregular (Foto7).</p> 	<p data-bbox="938 1140 1052 1165">Manchas</p>	<p data-bbox="1130 1140 1247 1165">Moderado</p>	<p data-bbox="1292 1066 1463 1245">Presenta manchas blancas en el costado causado por la humedad.</p>

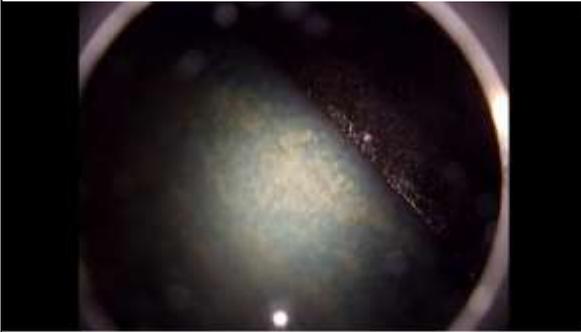
Fuente: elaboración propia

Cuadro 12. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (12000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="313 415 781 478">Figura 32. Principios de ampollamiento (foto8).</p> 	Cavidades	Moderado	Ataque moderado a la resina del tanque. Principios de ampollamiento.
<p data-bbox="313 930 805 993">Figura 33. Decoloración y ampollamiento (foto9).</p> 	Ampollas	Moderado	Formación de cavidades por el ataque químico a la resina.

Fuente: elaboración propia

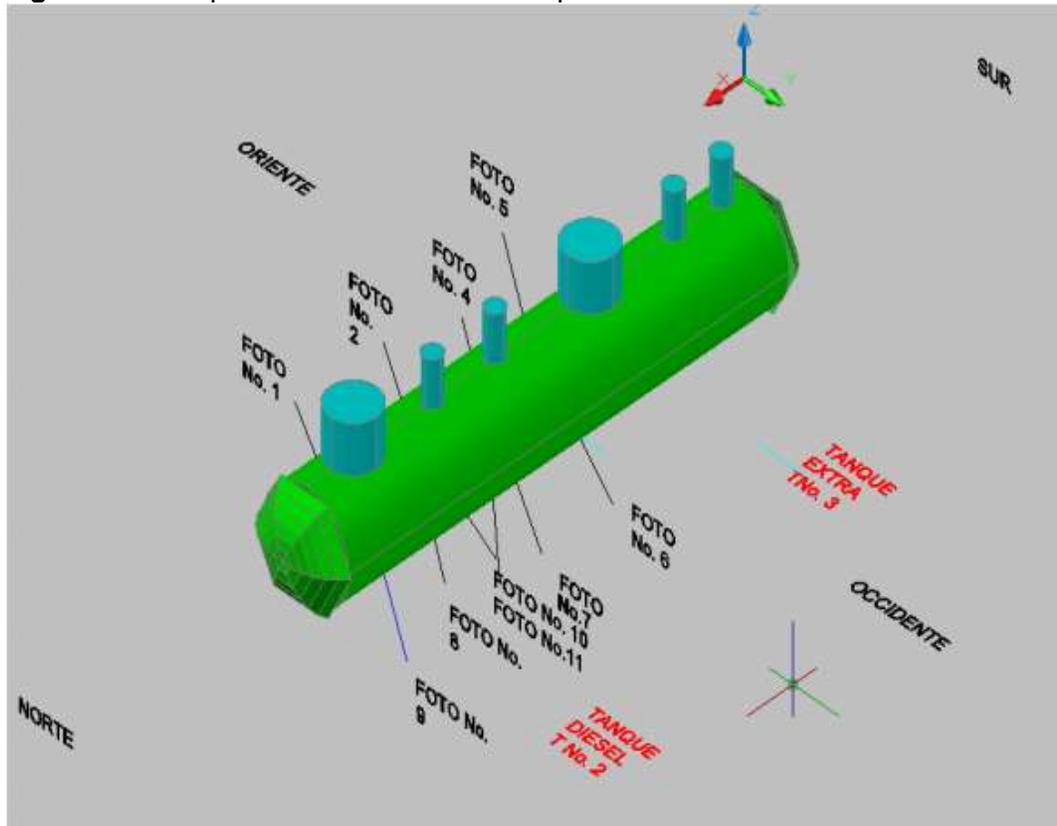
Cuadro 12. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (12000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="311 394 797 451">Figura 34. Detalle de la contaminación y sedimentos (foto10).</p> 	Sedimentos	Moderado	Partículas sólidas, contaminación microbiana del diésel.
<p data-bbox="311 772 829 804">Figura 35. Sedimentos y manchas (foto11).</p> 	Sedimentos	Moderado	Partículas sólidas, contaminación del diésel.
Observaciones			
1	La apariencia del diésel no es transparente, algo turbio, debido por lo general a contaminación microbiana.		
2	Perdida de la capa brillante de gel en los costados y principios de ataque a la resina.		
3	Sedimentos y contaminación en la pared inferior.		

Fuente: elaboración propia

- **INSPECCIÓN CON CÁMARA # 2.** A continuación, se muestra una imagen en donde se observan los lugares exactos en donde fueron capturadas las fotos con la cámara de inspección de un tanque bicompartido que almacena combustible diésel y extra

Figura 36. Tanque de almacenamiento inspeccionado.



Fuente: DOJA-TANKNOLOGY. Prueba de tanques subterráneos. SISTEMAS DE VIDEO INSPECCIÓN INTERNA DE TANQUES, Tankcam.

En el **cuadro 13** y su continuación se identifica el grado de severidad de desgaste en cada punto inspeccionado junto con el diagnóstico y las observaciones correspondientes, que permiten evaluar los parámetros necesarios en cuanto a controles y mantenimientos preventivos con el fin de evitar la propagación del daño causado en el tanque de almacenamiento.

Cuadro 13. Registro de inspección de cámara realizada en EDS localizada en Bogotá D.C, para verificación de contaminación y estado del tanque.

Tanque No 1	Capacidad (5000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="310 533 748 590">Figura 37. Perdida de la capa de gel (foto1).</p> 	Ampollas	Moderado	Ampollamiento y decoloración.
<p data-bbox="310 980 699 1010">Figura 38. Delaminación (foto2).</p> 	Cavidades	Moderado	Descascaramiento.

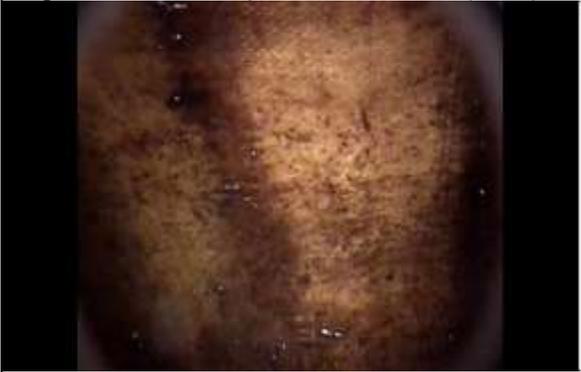
Fuente: elaboración propia

Cuadro 13. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (5000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="310 470 781 527">Figura 39. Principios de contaminación microbiana (foto4).</p> 	Ampollas	Moderado	Contaminación en la pared del tanque
<p data-bbox="310 900 716 926">Figura 40. Ampollamiento (foto5).</p> 	Decoloración	Moderado	Principios de decoloración en la parte intermedia

Fuente: elaboración propia

Cuadro 13. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (5000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="310 470 789 527">Figura 41. Buen estado del extremo del tanque (foto6).</p> 	Ninguna	Leve	Extremo del tanque en buenas condiciones
<p data-bbox="310 926 846 953">Figura 42. Parte superior deteriorada (foto7).</p> 	Ampollas	Moderado	Principios de ampollas en la parte superior.

Fuente: elaboración propia

Cuadro 13. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (5000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p data-bbox="310 470 699 499">Figura 43. Delaminación (foto8).</p> 	<p data-bbox="919 659 1073 688">Decoloración</p>	<p data-bbox="1133 659 1256 688">Moderado</p>	<p data-bbox="1295 617 1458 737">Perdida de la capa de gel, capa brillante no existe.</p>
<p data-bbox="310 917 841 947">Figura 44. Perdida de la capa de gel (foto9).</p> 	<p data-bbox="919 1115 1073 1144">Decoloración</p>	<p data-bbox="1133 1115 1256 1144">Moderado</p>	<p data-bbox="1295 1083 1458 1182">Decoloración en la parte superior.</p>

Fuente: elaboración propia

Cuadro 13. (Continuación).

Tanque No 1	Capacidad (5000 gal)	Material (fibra de vidrio)	Producto (Diésel)
Foto	Observaciones	Severidad	Diagnostico
<p>Figura 45. Decoloración (foto10).</p> 	Decoloración	Moderado	Pérdida de la capa de gel.
<p>Figura 46. Capa brillante no existe (foto11).</p> 	Decoloración	Moderado	Perdida de la capa de gel.
Observaciones			
1	Decoloración en varias partes del tanque.		
2	A nivel de combustible, se observa contaminación y borra.		
3	En la parte superior, se aprecia inicio de ampollas y decoloración		
4	Descascaramiento en algunos sectores.		
5	Perdida de la capa brillante de gel en el tanque.		

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta las observaciones y el diagnóstico que se realizó en los tanques de almacenamiento de diésel (B10), a continuación, se especificaron las causas que influyeron en el deterioro y el mal estado de los tanques de almacenamiento:

- **Biodegradabilidad en materiales compuestos empleados en la fabricación de tanques de combustible.** El contenido de agua es el común y potencial contaminante de combustible en cualquier depósito o tanque de almacenamiento subterráneo. La acumulación de agua en el tanque y la humedad absorbida por el carácter higroscópico del biocombustible, proporciona una atmósfera para el desarrollo y proliferación del consorcio microbiano, ya que, contiene la fuente de carbono, la disponibilidad de elementos y el contenido de oxígeno necesario. Una vez dentro de los tanques, los microorganismos se adhieren a la superficie de la pared manifestándose como una sustancia limosa y pardusca con una consistencia gelatinosa⁶⁹ como se puede apreciar en la **figura 26** y **figura 34**. No obstante, los microorganismos se alojan generalmente en la interfase agua-combustible que se presenta en el fondo del tanque, donde acontece la mayor actividad microbiana y por ende la mayor parte de la degradación del compuesto que recubre el tanque de almacenamiento (Ver **figura 35** y **figura 29**).

La mayoría de tanques de almacenamiento de combustible de las EDS están contruidos de resinas de poliéster insaturado, lo cual los convierte en sustratos potenciales para microorganismos heterotróficos incluyendo bacterias y hongos, debido a que este tipo de materiales son susceptibles a hidrolizarse. La degradabilidad de este tipo de polímeros sintéticos depende de diversos factores como su estructura química (tipo de enlace de valencia y su energía de disociación), su estructura física (grado de curado), la presencia de impurezas (puntos débiles o de mayor susceptibilidad), la cristalinidad, el consorcio microbiano dominante y el peso molecular.⁷⁰ La variación en el peso molecular determina la velocidad de degradación de un polímero, es decir, entre mayor sea el peso molecular de un polímero, la velocidad de degradabilidad por parte de los microorganismos será mucho menor. En contraposición, los monómeros, los dímeros y los oligómeros de las unidades repetitivas de un polímero pueden ser degradados y mineralizados más rápido por los microorganismos.⁷¹ A raíz de esto, se puede considerar que la comunidad compleja de microorganismos (biofilm) que se adhiere en las

⁶⁹ Tomado de: Corrosión influenciada por el crecimiento microbiano en tanques de combustible. Acumulación de agua y crecimiento microbiano {En línea}. Disponible en: <https://www.josemiguelatehortua.com/lecciones-aprendidas/crecimiento-microbiano-tanques-de-combustible/>. {18 de septiembre de 2018}.

⁷⁰ Tomado de: Gu, J.-D., Ford, T.E., Mitton, D.B., Mitchell, R., 2000b. Microbial degradation and deterioration of polymeric materials. In: Revie, W. (Ed.), *The Uhlig Corrosion Handbook*, 2nd Edition. Wiley, New York, pp. 439–460.

⁷¹ Tomado de: Odian, G., 1991. *Principles of Polymerization*, 3rd Edition. Wiley, New York.

superficies del tanque pueden llegar a degradar el poliéster con una velocidad de degradabilidad baja, debido a que, el peso molecular de la mayoría de poliésteres utilizados en recubrimientos de tanques subterráneos se encuentra en el rango de 2000 a 6000 (Mn), lo cual los convierte en polímeros resistentes a la biodegradación, sin embargo, el proceso de deterioro puede acelerarse en condiciones húmedas o en entornos cerrados, como puede ser en este caso. Asimismo, los plastificantes típicamente utilizados en la formulación y procesamiento de polímeros, como los isómeros de ácido ftálico también pueden ser biodegradados por microorganismos tanto aerobios como anaerobios.⁷² Las rutas por las que se degradan estos compuestos monoaromáticos son: ruta del benzoil-CoA⁷³, ruta del resorcinol, floroglucinol y la ruta donde la hidroxiquinona es el metabolito central⁷⁴.

Cabe aclarar que en las inspecciones y en los muestreos realizados en los tanques de almacenamiento de las EDS, se han encontrado presencia de hongos que son más efectivos que las bacterias en términos de biodegradabilidad. Durante la degradación, las enzimas que generan este tipo de microorganismos pueden llegar a descomponer polímeros complejos en polímeros con cadenas cortas o moléculas más pequeñas (oligómeros a dímeros, dímeros a monómeros), que luego utilizan como fuentes de carbono y energía. El proceso se llama despolimerización. La **figura 47** muestra el proceso de despolimerización o el proceso de degradación de materiales poliméricos en condiciones naturales.

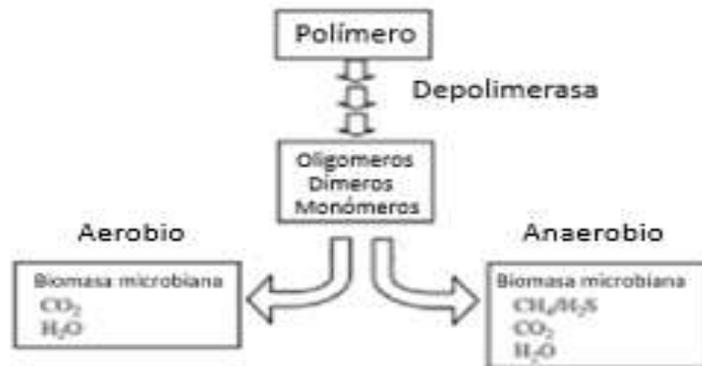
⁷² Gu, J.-D., 2003b. Microbial deterioration of synthetic and biological polymers used in engineering and construction. In: Steinbüchel, A.(Ed.), Biopolymers: Special Applications and General Aspects, Vol.

10. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 97–138.

⁷³ Schink B, Philipp B, Müller J. 2000. Anaerobic Degradation of Phenolic Compounds. *Naturwissenschaften* 87(1):12-23.

⁷⁴ Schink B, Philipp B, Müller J. 2000. Anaerobic Degradation of Phenolic Compounds. *Naturwissenschaften* 87(1):12-23.

Figura 47. Diagrama esquemático de los procesos involucrados en la degradación de materiales poliméricos en condiciones naturales, incluidos los aeróbicos y anaeróbicos, y los productos de degradación relevantes.



Fuente: Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review Ji-Dong Gua, International Biodeterioration & Biodegradation 59 (2007) 170–179

Las rutas bioquímicas asociadas con la degradación del polímero están determinadas por las condiciones ambientales y los microorganismos involucrados. Las condiciones que puede experimentar un tanque de almacenamiento pueden ser aeróbicas o anaeróbicas. Cuando el oxígeno es el aceptor de electrones, los microorganismos aerobios son los principales responsables del deterioro de materiales complejos, con biomasa microbiana, dióxido de carbono y agua como productos finales. Por otra parte, en condiciones estrictamente anaeróbicas, algunos de los microorganismos que podemos encontrar son las bacterias fermentativas y reductoras de sulfato. La descomposición completa por parte de estos microorganismos puede producir ácidos orgánicos, dióxido de carbono, metano y agua como productos finales en condiciones metanogénicas o hidrogeno de sulfuro, dióxido de carbono y agua en condiciones sulfogénicas. Hay que tener en cuenta que los procesos aeróbicos son más eficientes que los procesos anaeróbicos, ya que el oxígeno termodinámicamente es un aceptor de electrones más eficaz que el sulfato y el dióxido de carbono, además de ser capaces de soportar una mayor población de microorganismos.⁷⁵

Cuando la matriz polimérica se refuerza con cualquier tipo de fibra (FRPCM), el material compuesto resultante también es susceptible de ser atacado por

⁷⁵ Tomado de: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances Ji-Dong Gua; International Biodeterioration & Biodegradation 52 (2003) 69 – 91

microorganismos, puesto que los aditivos y las impurezas que posee, pueden ser aprovechados para promover su crecimiento y propagación.⁷⁶

Varios elementos pueden influir en la integridad de un FRPCM, como la unión entre el refuerzo y la matriz, la distribución y orientación de las fibras en la matriz y la respuesta de cada componente del material compuesto frente a condiciones ambientales, tales como la humedad y la temperatura. El debilitamiento de un componente del material compuesto puede causar una delaminación progresiva, y por consiguiente la separación de las fibras de refuerzo de la matriz de resina, reduciendo la resistencia y la rigidez.⁷⁷

Es importante mencionar que el tamaño de la fibra aumenta la resistencia del compuesto y la tensión de fractura. Sin embargo, el tamaño de la fibra puede contener compuestos orgánicos como mezclas de almidón-aceite, derivados de almidón, polímeros de vinilo o compuestos fenoxi, que son potencialmente susceptibles a microorganismos. El daño biológico a un material compuesto puede afectar significativamente su integridad física y su rendimiento a fatiga. Las superficies o huecos específicos en el FRCM pueden concentrar nutrientes, proporcionando un microambiente favorable para el desarrollo microbiano. La actividad microbiana y sus subproductos metabólicos pueden llegar a dañar cada componente (matriz, fibra e interfase) del material compuesto. Las fibras pueden servir como capilares para mejorar el movimiento y la distribución de la humedad y la propagación de microorganismos dentro de la estructura. Los ligeros cambios químicos en las regiones localizadas pueden disminuir drásticamente el rendimiento del material y debilitar las propiedades físicas del compuesto.⁷⁸

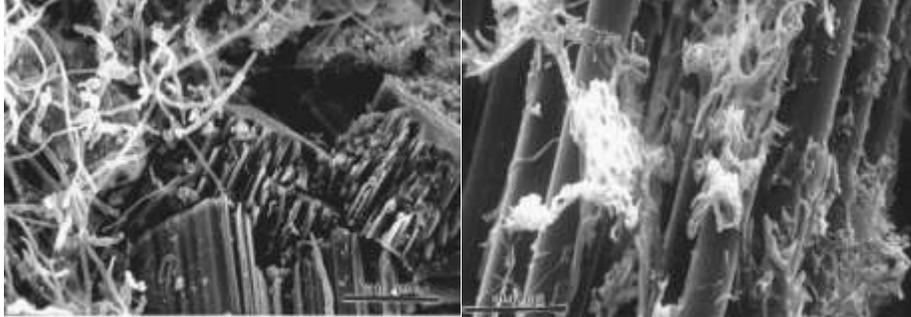
Cabe destacar que, durante la fabricación de los tanques de almacenamiento, los microorganismos se pueden incorporar en las impurezas o puntos débiles del material empleado. En conclusión, este tipo de materiales pueden proporcionar los nutrientes necesarios para el crecimiento de microorganismos en condiciones ambientales y, debido a esto, la selección del tipo de fibra, los productos químicos de revestimiento de superficies y las resinas, son cruciales para evitar grandes costos en las EDS por revestimientos o por cambios de tanques. La **figura 48** podemos ver la presencia de hongos en un material compuesto polimérico reforzado con fibra.

⁷⁶ Tomado de: Gu, J.-D., Lu, C., Thorp, K., Crasto, A., Mitchell, R., 1997b. Fiber-reinforced polymeric composite materials are susceptible to microbial degradation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 18, 364–369

⁷⁷ Tomado de: Agarwal, B. D. & Broutman, L. T. (1990). In *Analysis and Performance of Fiber Composites* (2nd edn). John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. pp. 1-362.

⁷⁸ Tomado de: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances Ji-Dong Gu; *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 (2003) 69 – 91

Figura 48. Escaneo de microscopia electrónica de barrido que muestra la colonización de superficies de: (a) compuesto polimérico reforzado con fibra por hongos y (b) fibras de grafito carbono por hongos



Fuente: Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review Ji-Dong Gua, International Biodeterioration & Biodegradation 59 (2007) 170–179

- **Degradación en medios orgánicos.** Las gasolinas y los gasóleos son los medios más agresivos para un material compuesto polimérico, sin embargo, actualmente se emplean biocombustibles o combustibles flexibles (etanol, biodiesel) que pueden simular los combustibles derivados del petróleo. Este tipo de medios afecta especialmente a los valores de resistencia y de rigidez. Existen estudios acerca del efecto que tiene la gasolina y el diésel en la degradación sobre polímeros reforzados con fibra de vidrio, donde después de 830 días de exposición, la resistencia y el módulo a flexión se ven afectados entre un 86% y 90%.⁷⁹ No obstante, el comportamiento a tracción se ve menos influenciado por el efecto de los solventes orgánicos después de los 830 días de exposición, alcanzando pérdidas entre 40% y 55 % en resistencia y módulo. Se debe recalcar que los componentes que tienen mayor afectación al ser expuestos a estos solventes orgánicos son la matriz de resina y la interfase. Los principales mecanismos de degradación responsables del deterioro son la plastificación y la hidrólisis de la matriz.⁸⁰

En cuanto al biodiesel empleado en mezclas B10, debido a su composición (ésteres metílicos de ácidos grasos) de origen vegetal y/o animal, tienden a ser más ácidos y por lo tanto más reactivos que los gasóleos utilizados actualmente, por lo que esta reactividad puede afectar considerablemente a los materiales que recubren los sistemas y los tanques de combustible. Los alcoholes como el etanol también presentan varios problemas en el sistema de almacenamiento y

⁷⁹ Tomado de: Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2004d). "Modeling of long-term degradation of E-glass reinforced composites in organic environments." 11th European Conference on Composite Materials, Rodas - Grecia.

⁸⁰ Tomado de: Suyama, K., M. Kubota, et al. (2006). "Effect of alcohols on the degradation of crosslinked unsaturated polyester in sub-critical water." Polymer Degradation and Stability 91(4): 983-986.

distribución de combustible comercial, puesto que aumentan la tasa de formación de goma en las mezclas durante el almacenamiento. Los materiales poliméricos expuestos a este tipo de mezclas tienden a delaminarse y a formar ampollas, empezando principalmente por el hinchamiento de la fibra de vidrio, en consecuencia, a separar la adhesión entre la matriz y el refuerzo.

- **Degradación en medios neutros.** Como ya se había mencionado, el agua es uno de los potenciales contaminantes de combustible y una sustancia que puede ser absorbida y difundida a través de los compuestos termoestables reforzados con fibras, produciendo cambios en las propiedades físicas y mecánicas del mismo.⁸¹

El biodiesel al ser de carácter higroscopio (absorbe el agua de la humedad atmosférica), puede actuar como un emulsionante conteniendo pequeñas cantidades de agua, que son problemáticas para las paredes laterales del tanque. No obstante, hay que tener en cuenta la separación de fases o el agua libre que se presenta en el fondo del tanque de almacenamiento.⁸²

Los posibles puntos débiles inducidos por la adhesión del refuerzo al material compuesto polimérico y su disposición en el mismo pueden llegar a incrementar las zonas de contacto y con ello la degradación sufrida por el material, provocando cambios en las propiedades mecánicas, químicas y térmicas, que afectan a la durabilidad del compuesto. Una vez que las pequeñas moléculas de agua penetran en el material, la matriz puede sufrir: hidrólisis de ciertos grupos moleculares de naturaleza ácida o alcali, ampollamiento, plastificación, saponificación, grietas o microgrietas como se puede llegar a ver en la **figura 32, figura 33 y figura 42**. Además, puede llegar a provocar deterioro y pérdida de integridad en la unión entre la matriz y la fibra. Asimismo, el agua puede actuar como agente plastificante, produciendo el hinchamiento de la resina, generando tensiones internas y deterioro en las fibras de refuerzo. En el caso de las fibras de vidrio se inicia con la extracción de iones de la fibra, lo que modifica su estructura. Esos iones con el agua atacan y provocan picaduras sobre la superficie de la fibra.⁸³

⁸¹ Tomado de: Visco, A. M., L. Calabrese, et al. (2008). "Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption."

⁸² Tomado de: Influencia de los biocombustibles sobre materiales plásticos empleados en automoción. Rake! Herrero, Iñaki Maiza. Cemitec fundación (15/05/2006).{En línea}. Disponible en: <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/13844-Influencia-de-los-biocombustibles-sobre-materiales-plasticos-empleados-en-automocion.html> {20 de septiembre de 2018}.

⁸³ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Este proyecto de grado tiene como objetivo principal evaluar el efecto de la biodegradación en resinas de poliéster reforzados con fibra de vidrio, desarrollados para cumplir con los exigentes requisitos de tanques subterráneos de almacenamiento de petróleo que contienen biocombustibles. Por otra parte, evaluar el efecto de agentes biocidas en la inhibición de microorganismos presentes en el combustible. Para llevar a cabo el estudio del efecto tanto de los agentes biocidas como el efecto producido por la degradación del combustible y de la flora microbiana en los materiales compuestos, se realizará una caracterización a partir de la evolución de las propiedades físico-químicas, mecánicas y térmicas de los compuestos de matriz termoestable. Para cumplir con los objetivos específicos se plantearon una serie de etapas con el fin de estructurar la investigación, no obstante, la planificación se desarrollará de acuerdo con las siguientes variables:

1. Influencia de la carga microbiológica como efecto de biodegradación en los materiales compuestos empleados para el recubrimiento de tanques de almacenamiento de combustible.
2. Influencia del tipo de matriz de resina empleado en el recubrimiento, en función de su resistencia al combustible y por ende a los microorganismos que conforman el medio de exposición.
3. Importancia de los agentes biocidas como solución de la biodegradación generada por los microorganismos presentes en el combustible.
4. Mecanismos de degradación responsables del deterioro de los materiales compuestos, con el fin de justificar el efecto producido por la degradación en función de la durabilidad.

Las etapas que se seguirán durante la investigación, se especifican a continuación:

Etapas I. Selección de resinas

En la investigación se van utilizar dos resinas termoestables de poliéster insaturado, basados en ácido isoftálico y ácido tereftálico con diferentes propiedades físico-químicas, mecánicas y de curado, reforzadas con tejidos de fibra de vidrio tipo E, como representativas de matrices de uso en la industria de tanques subterráneos de combustible. La primera resina es de tipo genérico generalmente empleada como matriz en la mayor parte de tanques de almacenamiento en las EDS. La segunda resina es nueva en el mercado y es suministrada por una industria manufacturera de tanques de almacenamiento de combustible. Los medios de degradación en los cuales van a permanecer en inmersión los materiales compuestos son en diésel (B10) con carga microbiológica alta, diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida (500ppm), diésel (B10) con carga microbiológica baja, y en biocida con una

concentración del 100% (los rangos de carga microbiológica se encuentran determinadas en la norma ASTM D7687).

Etapa II. Elección del biocida

La selección de biocida es uno de los parámetros más importantes a la hora de realizar control microbiológico en los tanques de almacenamiento de combustible. Se realizó una matriz de selección entre dos productos biocidas con el fin de escoger el mejor producto y reducir el número de experimentos en el desarrollo experimental. Por motivos de confidencialidad, no se va a dar el nombre de la empresa ni de los productos usados.

Etapa III. Caracterización del combustible

Se debe realizar un análisis de calidad al combustible empleado como medio de degradación, con el fin de caracterizar el tipo de combustible y evaluar las condiciones en las que se encontraban en las EDS. Los diferentes tipos de caracterización que se realizaran son los siguientes: Prueba de apariencia, prueba de agua y sedimentos, humedad por Karl Fischer y contaminación microbiológica.

Etapa IV. Degradación del polímero reforzado con fibra de vidrio

Las probetas se colocan en inmersión en los diferentes medios de degradación a una temperatura de 38 °C simulando la temperatura en la cual se encuentran los tanques subterráneos y acelerando las condiciones de degradación. Los compuestos permanecerán durante 1 mes para evaluar la durabilidad frente a los medios de exposición. Una vez culminado el tiempo de exposición se procede a la extracción de las probetas de ensayo. Estas se enjuagan con agua y se secan con papel. Posteriormente se realiza un acondicionamiento de las mismas manteniendo las probetas en un desecador durante al menos 24 horas, según establece la norma.

Etapa V. Caracterización de los materiales compuestos

Una vez llevado a cabo los análisis de calidad del combustible y de haber seleccionado el biocida, se procederá a caracterizar los diferentes compuestos antes de la degradación de estos en los medios anteriormente mencionados, que servirán de material de referencia. Posteriormente se realizará la caracterización de los compuestos que han permanecido expuestos en los medios agresivos seleccionados. A continuación, se explicará los diferentes tipos de caracterización de acuerdo a las propiedades a evaluar:

- **Caracterización físico-química:** Con la finalidad de evaluar los cambios sufridos en los materiales se emplearán las siguientes herramientas:

- Cuantificación de la ganancia/pérdida de peso de los compuestos que han permanecido en inmersión en las soluciones acuosas.
- La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) aporta información sobre los distintos tipos de grupos funcionales que presenta los materiales, así, de este modo es posible evaluar las variaciones de las intensidades de los picos característicos, derivados del efecto que produce los medios de exposición en los compuestos.
- Caracterización mecánico-resistente: Esta caracterización es una herramienta fundamental en el deterioro sufrido por los compuestos desde un punto de vista cuantitativo y cualitativo. La caracterización mecánica de los compuestos se llevará a cabo mediante ensayos de dureza y tracción, esta última centrándonos en los valores de tensión máxima y módulo de elasticidad; determinando su evolución con el tiempo de exposición.
- Caracterización por análisis térmico: Esta herramienta es fundamental en el estudio de las propiedades térmicas de los polímeros termoestables y sus compuestos. El análisis termo gravimétrico (TGA) aporta información sobre las fracciones que componen el polímero a partir de la descomposición sufrida, así como la estabilidad térmica de las mismas.

Etapas VI. Análisis de resultados y conclusiones

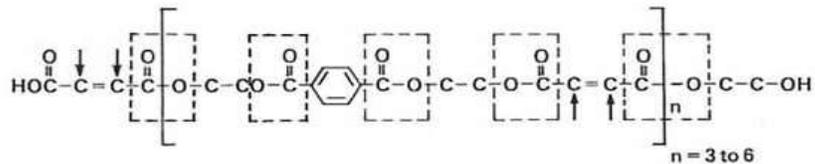
Se realizará el análisis de los resultados obtenidos en las diferentes etapas propuestas, teniendo en cuenta la influencia de las diferentes variables consideradas. Por último, se concluirá los factores más relevantes obtenidos del estudio realizado.

3.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL (RESINAS)

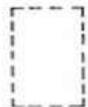
Para el desarrollo de la investigación se seleccionaron dos resinas termoestables representativas en la fabricación de tanques subterráneos de combustible. La primera resina se escogió debido a que es de tipo genérico, generalmente empleada como matriz en la mayor parte de tanques de almacenamiento en las EDS. La segunda resina seleccionada es una nueva alternativa para el mercado, y es suministrada por una industria manufacturera de tanques de almacenamiento de combustible, con el fin de evaluar su durabilidad, resistencia térmica, mecánica y química frente a las condiciones ambientales que se encuentra un tanque de almacenamiento actualmente. Por motivos de confidencialidad, no se proporcionará el nombre del producto ni el nombre de la empresa que lo fabrica. La primera resina es fabricada a partir de poliéster insaturado (POS), basada en ácido isoftálico y glicoles estándar, disuelta en estireno con un contenido del 40 %. Se trata de una resina de media reactividad y viscosidad, viene pre acelerada y con agentes tixotrópicos. En la **figura 49**, se muestra un esquema de la estructura química típica de una resina de poliéster isoftálica.

Figura 49. Estructura química: poliéster insaturado basada en ácido isoftálico

Resina Isoftálica



Claves



= Grupos Ester

→ = Posición de los enlaces reactivos

Fuente: Global composite. Porque las resinas viniléster resisten la corrosión. Tomado de: <https://www.globalcomposites.es/blog/porque-las-resinas-vinilester-resisten-la-corrosion/soluciones-resinas-vinilester/>

En la **Tabla 6**, se muestran los valores promedios de las propiedades, según la ficha técnica de la resina líquida:

Tabla 6. Propiedades químicas y físicas de la resina POS.

Propiedad	Unidades
Viscosidad	300-400 cP
Densidad	1200 Kg/m ³
Apariencia	Rojiza
Contenidos no volátiles	58-62 %
Tixotropía	2,5-3,5 Índice
Acidez	10-25 mg KOH/g
Tiempo de gel	8-12 min
Pico exotérmico	160-185 °C
Gel a pico	7-15 min

Fuente: elaboración propia

A continuación, se resumen las propiedades mecánicas del material, según ficha técnica del fabricante

Tabla 7. Propiedades mecánicas de la resina POS.

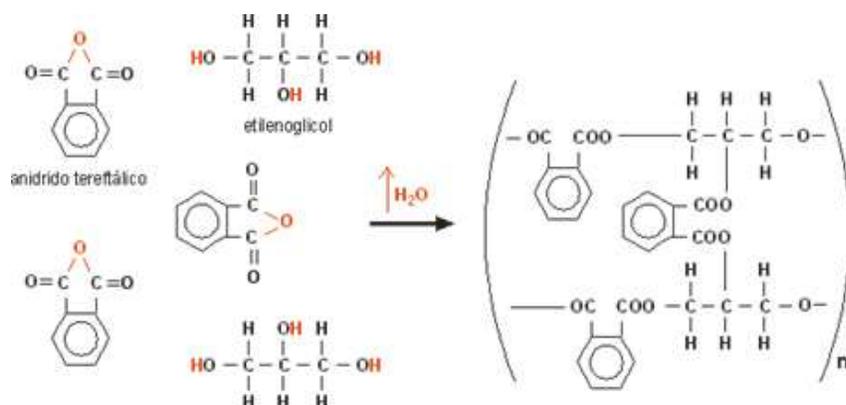
Propiedad	Unidades	Método de ensayo
Dureza Barcol	30-40 UB	ASTM D 2583
HDT (temperatura de deflexión térmica)	Min. 65 °C	ASTM D 648
Esfuerzo de tensión	Min. 65 MPa	ASTM D 638
Alargamiento a la tracción	2%	ASTM D 638
Módulo de elasticidad	2700-3300 MPa	ASTM D 638

Fuente: elaboración propia

La resina posee elevada resistencia a la deformación a alta temperatura, elevada resistencia mecánica, elevada resistencia a la hidrólisis y una resistencia química superior, lo que las hace idóneas en un amplio rango de aplicaciones, principalmente en la fabricación de tanques para el almacenamiento de biocombustibles (hasta un 60% de alcohol). También se emplea en la fabricación de tanques y tuberías que contengan productos químicos, partes y artículos de carrocería y en laminados de superior calidad.

La segunda resina empleada es una resina de poliéster insaturado (POT), basada en ácido tereftálico y glicoles estándar, disuelta en estireno con un contenido del 45%. Se trata de una resina de reactividad y viscosidad media, y con agentes tixotrópicos. En la **figura 50** se muestra un esquema de la estructura química típica de una resina de poliéster insaturado Tereftálica.

Figura 50. Estructura química: Poliéster insaturado basada en ácido Tereftálico.



Fuente: La guía química. Polimerización- polímeros de condensación. Disponible en: <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/polimerizacion-polimeros-de-condensacion>

En la **Tabla 8**, se muestran los valores promedios de las propiedades, según la ficha técnica de la resina líquida:

Tabla 8. Propiedades químicas y físicas de la resina POT.

Propiedad	Unidades
Viscosidad	700 Cp
Densidad	1200 Kg/m ³
Apariencia	Verde
Contenido no volátiles	45 %
Tixotropía	2 índice
Tiempo de gel	25-30 min
Pico exotérmico	220 °C
Gel a pico	11 min

Fuente: elaboración propia

A continuación, se resumen las propiedades mecánicas del material, según ficha técnica del fabricante:

Tabla 9. Propiedades mecánicas de la resina POT.

Propiedad	Unidades	Metodo de ensayo
Dureza Barcol	40-50 UB	ASTM D 2583
HDT (temperatura de deflexión térmica)	146 °C	ASTM D 648
Esfuerzo de tensión	80 MPa	ASTM D 638
Alargamiento a la tracción	2,7 %	ASTM D 638
Módulo de elasticidad	4 GPa	ASTM D 638

Fuente: elaboración propia

La resina proporciona una excelente resistencia a la corrosión especialmente en ácidos inorgánicos y orgánicos. Resistente a muchos productos derivados del petróleo, incluyendo gasolina, queroseno, aceites de calentamiento y petróleos crudos. Su gran versatilidad se adecua a diferentes métodos de fabricación, tales como colocación manual, pulverización, bobinado de filamentos, etc. Esta resina principalmente se desarrolló para cumplir con los exigentes requisitos de tanques subterráneos de almacenamiento de petróleo que contienen combustibles oxigenados.

Para la preparación de la resina POT, se utiliza 0.1% vol. de octoato de cobalto (12% vol.) como acelerante y 1.0% de peróxido de metil-etil-cetona (MEKP) como catalizador, según ficha técnica. Para la resina POS se utiliza SUPERCAT 960 (Ciclohexanona 50%, Plastificante 50% en peso) como catalizador, y no se utiliza acelerante, debido a que la resina de poliéster viene preacelerada, según ficha técnica.

- **Refuerzo utilizado en la fabricación de materiales compuestos empleados en tanques de combustible.** Habitualmente, en la fabricación de tanques de almacenamiento de combustible se utiliza como refuerzo, fibra de vidrio MAT 450, dado que está diseñada para tener excelente compatibilidad con todo tipo de resina poliéster. Es una Fibra de vidrio tipo E, en forma de tela no tejida de gramaje estándar, con orientación aleatoria, especial para dar un espesor aproximadamente de 1,1 milímetros en cada capa con resina. Es de excelente humectación, tiene alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión. En la fabricación del tejido, se empleó un tratamiento superficial con silanos como agente de acoplamiento.

La **tabla 10** resume las principales características del tejido empleado en la fabricación de tanques.

Tabla 10. Principales características de la fibra MAT 450.

Propiedad	Unidades	Metodo de ensayo
Gramaje	450 g/m ²	-
Orientación	Aleatoria °	-
Mazo de fibras (entrecruzado)	No	-
Reparto de fibras	Aleatoria	-
Peso por área	±7,5 %	ISO 3374
Humedad	≤ 0,20 %	ISO 3344
Contenido de tamaño	2,5±0,8	ISO 1187
Resistencia a la ruptura	≥120 N	ISO 3342

Fuente: elaboración propia

La **figura 51** muestra detalladamente el tejido de fibra de vidrio tipo Mat empleado como refuerzo para la fabricación de tanques de almacenamiento.

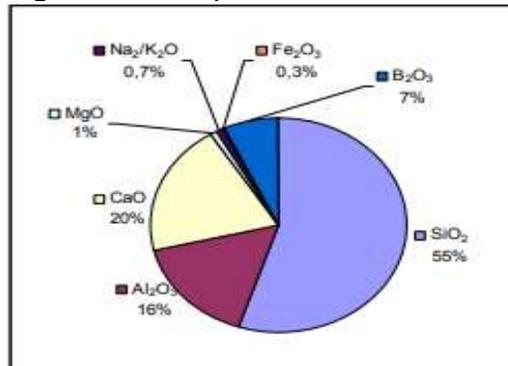
Figura 51. Detalle del tejido de fibra de vidrio tipo Mat.



Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

En la **figura 52**, se muestra la composición típica de la fibra de vidrio tipo E.

Figura 52. Composición fibra de vidrio tipo E.



Fuente: Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

En el **Cuadro 14** se resume los materiales poliméricos que se utilizaron en la investigación, su porcentaje de fibra de vidrio y sus principales características.

Cuadro 14. Materiales seleccionados para la investigación.

Código	Polímero		
	Familia	Carga	Características
POS	Poliéster insaturado isoftálico	30% Fibra de vidrio (5 capas)	Alta resistencia química y a la corrosión. Utilizada para tanques de combustible y productos químicos.
POT	Poliéster insaturado tereftálico	30% Fibra de vidrio (5 capas)	Proporciona una temperatura de distorsión térmica más alta a comparación de las resinas isoftálicas. Probada en campo para muchas mezclas de combustibles.

Fuente: elaboración propia

3.2 MATRIZ DE SELECCIÓN DEL BIOCIDA

Como ya se había mencionado, uno de los parámetros fundamentales en la realización de control y mitigación de microorganismos en un tanque de almacenamiento de combustible, es la selección del producto biocida. Para ello, se procedió a realizar una matriz de selección entre dos biocidas diferentes suministrados por la misma compañía, con el fin de escoger el mejor producto y reducir el número de experimentos. Por motivos de confidencialidad, no se proporcionará el nombre del producto ni el nombre de la empresa que lo fabrica. El rendimiento y el comportamiento del producto dependerán de las siguientes características: su capacidad de solubilizarse tanto en la fase acuosa como en el combustible, tener un amplio espectro de actividad microbiana a bajas concentraciones, no ser corrosivo en sistemas de combustible, no degradar las propiedades del combustible y ser seguro para el medio ambiente.

A continuación, se describen los dos productos seleccionados.

Biocida 1: este producto contiene una mezcla de 5-cloro-2-metil-3(2H)-isotiazolona y 2-metil-3(2H)-isotiazolona. Es eficaz en bajas concentraciones, atacando especies microbianas que se encuentran comúnmente en los sistemas de combustible, como lo son bacterias, mohos y levaduras. Está diseñado para inhibir la proliferación de microorganismos, provocando rápidamente la muerte celular. Es efectivo en sistemas que contienen dos fases (combustible-agua), a diferencia de otros biocidas, sus ingredientes activos no se inactivan con la presencia de agua. Este biocida está formulado principalmente para tratar combustibles de aviación, sin embargo, ha sido probado en una amplia gama de combustibles, incluyendo diésel, gasolina, biodiesel, entre otros, siendo menos efectivo. Generalmente, como tratamiento de choque (combustibles muy contaminados) se permite el uso de hasta 400 ppm de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), en un tiempo de residencia mínimo de 24 horas, aunque se recomiendan 36 horas. También, se puede emplear como tratamiento preventivo o de mantenimiento en combustibles que carecen de contaminación microbiana, con una dosificación recomendada entre 100 a 150 ppm, con un tiempo de residencia mínimo de 24 horas. El biocida debe ser agregado de tal manera que permita una buena mezcla y distribución a través del combustible. El agua y el lodo deben eliminarse de los tanques de combustible antes de la aplicación del biocida.

Deben tomarse las precauciones apropiadas para todos los métodos de dosificación descritos anteriormente, que incluyen lo siguiente:

- Evite el contacto dérmico: se debe usar EPP adecuado, incluidos guantes adecuados de caucho de butilo o caucho de nitrilo, gafas de seguridad y, si es necesario, un protector facial.
- Los tanques de combustible a tratar deben estar llenos al menos 10% antes del tratamiento. No dispensar en tanques de combustible vacíos.

- Al tratar tanques de almacenamiento, tenga en cuenta que el tratamiento efectivo solo se logrará con una mezcla eficiente.

El biocida puede ser tóxico para los organismos acuáticos. Por lo tanto, los fondos de agua y los efluentes deben diluirse antes de la descarga y descargarse de acuerdo con las regulaciones ambientales. La dilución por debajo de los niveles efectivos facilitará su degradación: cuanto mayor es el factor de dilución, más rápida es la degradación.

Biocida 2: es un agente antimicrobiano eficaz para conservar combustibles. Está registrado por la US EPA para uso como biocida y como un aditivo para diésel. Contiene dos ingredientes activos 4-(2-nitrobutil)-morfolina y 4,4'-(2-etil-2-nitrotrimetileno)- dimorfolina. Este biocida es moderadamente soluble en agua, pero es totalmente soluble en solventes orgánicos, incluidos los hidrocarburos alifáticos. Dentro de sus principales beneficios están su efectividad tanto en agua como en combustible, no ser corrosivo, su reducción de costos de mantenimiento en la prevención de fallas en el motor y en los sistemas de combustible. Este biocida mata los microorganismos (bacterias y hongos) que crecen tanto en el agua libre como en los hidrocarburos asociados con todos los combustibles destilados de petróleo, incluyendo gasolina, diésel y aceites combustibles.

Este biocida debe ser usado a los niveles recomendados. Como tratamiento preventivo se emplean dosificaciones entre 135 y 250 ppm. Dosificaciones entre 500 y 1000 ppm se emplean como tratamiento de choque en sistemas de combustible muy contaminados con un tiempo de residencia mínimo de 12 horas, aunque se recomiendan 24 horas. Cuando se emplean dosificaciones de 1000 ppm no suelen tener ningún efecto negativo sobre el rendimiento del combustible, las emisiones del motor u otros aditivos de combustible o componentes del motor. Este biocida tiene un pH entre 9.5-10 (alcalino), tiene un alto punto de ebullición con baja presión de vapor a temperatura ambiente. Es dañino si se ingiere, produciendo inflamación del tracto intestinal y respiración dificultosa. Se considera dañino por contacto dérmico, por lo que se recomienda manipularlo con guantes de goma impermeables. Sin diluir es muy irritante para la piel o los ojos en contacto prolongado. También, se recomienda no inhalar los vapores a temperaturas elevadas. No es mutagénico y puede causar una reacción alérgica en la piel. No es un líquido corrosivo basado en los resultados de los EE.UU. D.O.T. prueba de corrosividad (49 CFR 173.240). El biocida es biodegradable y no es persistente en el medio ambiente.

Para la matriz de selección, se consideraron los siguientes criterios de acuerdo a las fichas técnicas de cada uno de los biocidas y a la experimentación desarrollada por María Alejandra Correa en su tesis *EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE AGENTES BIOCIDAS EN LA ELIMINACIÓN DE MICROORGANISMOS EN UN TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE DIÉSEL*. A continuación, se muestra las decisiones tomadas en cada uno de estos aspectos y las razones que las sustentan.

- **Costo:** Para la reducción de gastos a nivel operacional, es importante evaluar el valor de cada biocida contemplando costos de importación y disponibilidad en el mercado.
- **Toxicidad:** Es importante conocer la peligrosidad de una sustancia en relación a la salud humana y del ecosistema puesto que todos los agentes biocidas, por el simple hecho de ser aplicados deben tener una potencia biológica que permita su efectividad biológica, y por ello requieren una reglamentación para su control.⁸⁴
- **Dosificación mínima:** El conocimiento de la concentración mínima permite el control e inhibición de la carga microbiológica presente en el combustible, evita daños tanto en el producto como en el material que lo contiene y así mismo regula los costos del uso excesivo del biocida.
- **Factor Ambiental:** El desarrollo de sustancias biocidas debe ser controlado y mantenido correctamente debido a que algunos componentes activos pueden llegar a ser peligrosos para el ser humano, la fauna y flora. Dentro del reglamento (UE) N° 528/2012 ⁸⁵ se encuentran estrictos requisitos para la autorización de su uso y comercialización poniendo énfasis en la seguridad para la salud humana, animal y medioambiental.
- **Tiempo de residencia mínimo:** Este criterio hace referencia al tiempo de contacto mínimo en que la dosificación actué para la remoción total de microorganismos presentes en el combustible. El tiempo de contacto mínimo está estrechamente relacionado con las pérdidas en ventas del producto, es decir que, entre mayor sea la cantidad de horas que requiera el producto para resultar eficaz, mayor es el tiempo en el que la EDS no podrá distribuir su combustible.
- **Uso y aplicación:** Este criterio se refiere al tipo de combustible en el cual va a ser utilizado considerando las propiedades intrínsecas del biocida. Su efectividad dependerá del tipo de producto en el cual será aplicado y su finalidad.

A continuación, se profundizará en cada criterio considerando las propiedades de los dos agentes biocidas:

⁸⁴ Biocidas: Datos sobre su evaluación para la salud, industria alimentaria e impacto ambiental. BARTOLOMÉ RIBAS OZONAS. Disponible en: <https://analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1109/1126>

⁸⁵ REGLAMENTO (UE) No 528/2012 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 22 de mayo de 2012. Relativo a la comercialización y el uso de los biocidas. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2012/167/L00001-00123.pdf>

En primera instancia, para evaluar el **costo** es importante conocer la disponibilidad en el mercado colombiano y sí debe ser importado desde Estados Unidos. Se determinó que el precio de venta del primer producto en el país sería de alrededor de \$150.000 pesos por kilogramo de biocida, teniendo en cuenta costos de transporte, impuestos y de más gastos que pueden ser generados en la importación del producto puesto que no se encuentra disponible en el país. El segundo producto tiene un menor costo de \$111.700 pesos por kilogramo de biocida y su principal ventaja es la asequibilidad puesto que se encuentra disponible en Colombia.

En referencia a la **toxicidad**, los productos biocidas se consideran altamente nocivos para la salud humana y así mismo para todos los seres vivos, por consiguiente, para su uso y manipulación es importante conocer los parámetros de seguridad proporcionados por la ficha técnica para evitar daños perjudiciales.

Según la ficha técnica del producto número uno y el diseño de experimentos realizado por María Alejandra Correa, la **dosificación mínima** permitida se encuentra en un rango que va desde 200ppm a 400ppm, mientras que el producto número dos necesita una dosificación más alta entre 500ppm y 1000ppm. Lo anterior quiere decir que, por efectos de reducción de costos y regulación del producto, el biocida uno proporcionaría un mejor beneficio.

En cuanto al **factor ambiental**, algunos biocidas y otras sustancias activas o no activas son ecológicas o biodegradables, es decir se destruyen y desaparecen en un tiempo más o menos corto. Igualmente, también pueden llegar a ser nocivos y tener efectos negativos sobre los seres vivos. En este caso, el biocida 2 es biodegradable y no persistente en el medio ambiente según sus especificaciones.

El **tiempo mínimo de residencia** del producto número uno es de 24h pero se recomiendan 36h para la remoción total de microorganismos. El producto número dos requiere de 12h pero se recomiendan 24h para cumplir su función. Un tiempo menos minimiza la pérdida en ventas.

Finalmente, considerando el enfoque de este proyecto, el **uso y aplicación** debe estar dirigido hacia sistemas de combustible automotriz y tanques de almacenamiento de EDS, es decir que, el biocida número dos es el más adecuado puesto que el biocida número uno posee mejores características para combustibles de aviación.

En el **cuadro 15**, se muestra los puntajes definidos para cada criterio siendo el número 5 el más favorable y el número 1 el menos favorable

Cuadro 15. Criterios de evaluación para matriz de selección del biocida.

Puntaje	Dosificación mínima
1	Alta (500-1000 ppm)
5	Baja (200-400 ppm)
Puntaje	Uso y aplicación
1	Menos apropiado
5	Más apropiado
Puntaje	Toxicidad
1	Alta toxicidad
5	Baja toxicidad
Puntaje	Tiempo de residencia mínima
1	Lento
5	Rápido
Puntaje	Factor ambiental
1	Contaminante/persistente
5	Biodegradable/no persistente
Puntaje	Costo
1	Alto
5	Bajo

Fuente: elaboración propia

En la **Tabla 11** se presenta el porcentaje de ponderación de cada uno de los criterios asignados para la matriz de selección del biocida

Tabla 11. Porcentajes de ponderación para cada uno de los criterios.

Factor	Nombre	Ponderación (%importancia)
A	Costo	15%
B	Dosificación mínima	15%
C	Uso y aplicación	25%
D	Factor ambiental	15%
E	Toxicidad	10%
F	Tiempo de residencia mínimo	20%
	Total	100%

Fuente: elaboración propia

La ponderación se realizó multiplicando cada uno de los puntajes dados a cada factor por el porcentaje de ponderación definido para cada criterio, como se muestra en la siguiente ecuación:

Ecuación 1. Muestra de cálculo de la ponderación del biocida 1.

$$\text{Biocida \# 1} = \text{Factor A} \times \text{factor de ponderación} = 3 \times 0.15 = 0.45$$

Se realizó el mismo cálculo para cada alternativa y criterio, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 12. Matriz de selección ponderada para la selección del mejor biocida.

Modelo de selección de Biocida													
Tipo	A	B	C	D	E	F	Suma						
Biocida 1	1	15%	5	15%	1	25%	1	15%	1	10%	1	20%	1.6
Biocida 2	5	15%	1	15%	5	25%	5	15%	1	10%	5	20%	4

Fuente: elaboración propia

El producto seleccionado es el biocida N°2, debido a que, es el producto que presenta mayor ponderación como se observa en la **tabla 12**. Por lo tanto, es el producto con menor costo, menor tiempo de residencia, mejor amplio espectro de actividad microbiana, mayor eficacia en combustibles para automóviles y con mejor disponibilidad en el mercado. Además, en la experimentación llevada a cabo por María Alejandra Correa, se evidencio que el biocida N°2 presento un mayor espectro de eliminación de microorganismos en las concentraciones evaluadas y un menor tiempo de residencia en la remoción total de microorganismos con respecto al biocida 1.⁸⁶

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE

En Colombia existen programas especializados de monitoreo de calidad de combustible que brindan herramientas para la seguridad y confiabilidad del producto según regulaciones vigentes. Con el fin de apoyar la iniciativa de calidad para evitar posibles sanciones o reducir inconvenientes con el consumidor final, es de vital importancia realizar un constante monitoreo que revele el buen estado del producto y así mismo proteger la reputación de la marca.

- **Contaminación microbiológica.** El control de microorganismos en sistemas de combustible e hidrocarburos se considera de gran importancia en la actualidad. Bacterias y hongos pueden ser transmitidos por el aire o el agua junto con partículas de polvo a través de los respiraderos del tanque de almacenamiento.

⁸⁶ Evaluación del comportamiento de agentes biocidas en la eliminación de microorganismos en un tanque de almacenamiento de diésel. María Alejandra Correa Espinosa. Fundación Universidad de América facultad de Ingenierías. Programa Ingeniería Química. Bogotá D.C. 2018

Considerando lo dicho anteriormente, se espera que su proliferación desencadene una serie de problemáticas aún no estudiadas a profundidad, pero costosas en todas las etapas de la industria petrolera, desde la producción del petróleo crudo hasta las operaciones de la flota y el uso del consumidor⁸⁷. La guía estándar para contaminación microbiana en combustibles y sistemas de combustibles (**ASTM D6964-17**) se enfoca en los productos refinados del petróleo y sistemas de manejo de productos. Esta guía proporciona información que aborda las condiciones que conducen a la contaminación y biodegradación microbiana del combustible y las características generales y estrategias para mitigarla.

Para el control de calidad de contaminación microbiana, se utiliza un análisis de ATP que aprovecha un proceso natural que produce luz para medir la concentración total de microorganismos. Este equipo (ver **figura 53**) trabaja en una relación directa entre la luz emitida y la cantidad de microorganismos que contiene la muestra a analizar. La carga microbiológica es medida en picogramos (pg) por cada mililitro de muestra, existen rangos que indican el nivel de concentración de la solución en cuestión, esto se explica en la **tabla 13**.

Tabla 13. Niveles de concentración de microorganismos.

Baja (CB)	Media (CM)	Alta (CA)
0-10 pg/mL	10-100 pg/mL	>100 pg/mL

Fuente: elaboración propia

⁸⁷ ASTM D6469-17. Guía estándar de contaminación microbiana en combustibles y sistemas de combustibles. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D6469.htm>

Figura 53. Luminómetro para medición de carga microbiológica.



Fuente: elaboración propia

La interpretación de los resultados suministrados por el equipo difiere según el uso y/o aplicación del producto a evaluar (ver **ANEXO H**) Considerando que la principal característica de los medios de exposición es la concentración de microorganismos, se realizó el análisis de ATP para cada muestra de combustible con el fin de comprobar las cargas microbiológicas y dar inicio a las siguientes pruebas de caracterización. A continuación, se muestra una tabla que recoge los datos obtenidos:

Tabla 14. Resultados análisis contaminación microbiológica.

Muestra	Análisis	Resultado
1.	Contaminación Microbiológica (pg/mL)	343,2
2.	Contaminación Microbiológica (pg/mL)	6,93

Fuente: elaboración propia

Es importante tener en cuenta los parámetros establecidos por parte del equipo para realizar una lectura correcta de la concentración microbiana. En este caso, el nivel de carga microbiológica de la muestra número 1 es alta, y para la número 2, es baja. Estos resultados indican que el muestreo de combustible recolectado es el apto para continuar con el desarrollo experimental.

- **Apariencia.** Este análisis permite realizar una apreciación del color del combustible una vez haya sido muestreado desde el lugar a evaluar. A partir de una carta de apariencia (ver **figura 54**) se logra evidenciar el nivel de brillo u

opacidad de la muestra en cuestión. La norma **ASTM D-4176 (2014)**⁸⁸ identifica claramente el diagnóstico del combustible considerando los siguientes puntos:

1. Muestra clara y brillante sin sólidos suspendidos o en el fondo.
2. Muestra clara y brillante con sólidos pequeños en suspensión o en el fondo.
3. Muestra no es clara y brillante con sólidos suspendidos en el fondo.
4. Muestra turbia con sólidos grandes en suspensión en el fondo.
5. Muestra turbia, sólo se alcanza a ver la línea más gruesa de la carta.
6. NO PASA: muestra turbia totalmente oscura, no se ven las líneas de la carta, presenta lodos y otros contaminantes.

Figura 54. Carta de Apariencia para combustibles.



Fuente: elaboración propia

La muestra que contiene **carga microbiológica alta** se observa oscura y turbia, los sólidos sedimentados se evidencian claramente, así como la cantidad de agua libre que contiene el combustible. Los sólidos en suspensión también generan el color opaco de la misma y a su vez, impide la lectura de la carta de apariencia como se observa en la **figura 55**.

⁸⁸ ASTM D4176 - 04(2014). Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures). Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D4176.htm>

Figura 55. Muestra (CA) en carta de apariencia.

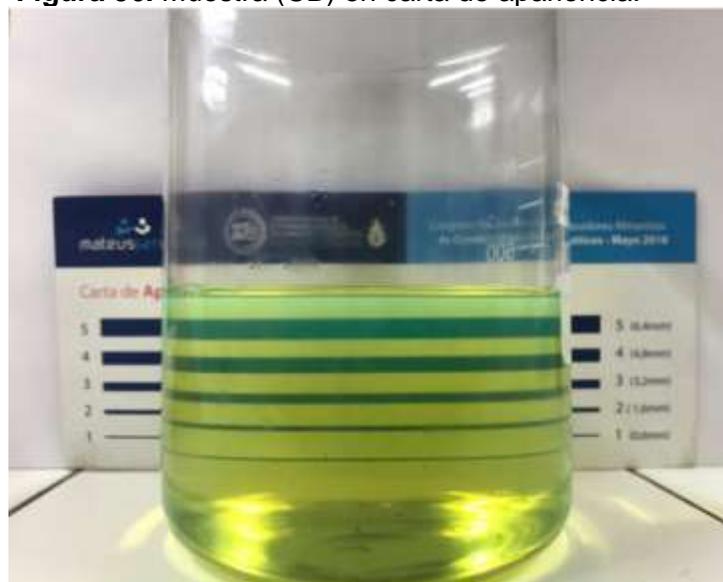


Fuente: elaboración propia

Según la norma **ASTM D-4176 (2014)**, la muestra NO PASA, es decir, no se alcanzan a observar las líneas de la carta, presenta lodos y otros contaminantes, lo que indica que no es apta para su distribución al consumidor final.

Ahora bien, como se muestra en la **figura 56** el combustible que contiene **carga microbiológica baja** presenta algunos sólidos suspendidos en la superficie, sin embargo, su aspecto es claro y brillante y por ello se puede diagnosticar como una muestra de tipo 2.

Figura 56. Muestra (CB) en carta de apariencia.



Fuente: elaboración propia

- **Agua y sedimentos por centrifuga.** El método por centrifuga de agua y sedimento del crudo se basa en el principio de la separación del agua y del petróleo por su diferencia de densidades, lo cual origina que la mayor parte del volumen de agua que se encuentre en forma de emulsión disuelta en el crudo se separe.⁸⁹ La norma que rige este método es la **ASTM D2709-16** que indica su uso en combustibles de destilación intermedia, gasóleos, combustibles de turbinas a gas y mezclas similares que se usan para producir combustibles (B10 – E10).⁹⁰

Para la valoración del combustible, es necesario conocer la graduación del tubo de vidrio para centrifuga con el propósito de evaluar su condición según los parámetros óptimos de calidad. (ver **figura 57**)

Figura 57. Graduación agua y sedimentos en tubo de centrifuga.



Fuente: elaboración propia

⁸⁹ MÉTODO POR CENTRÍFUGA DE AGUA Y SEDIMENTOS EN EL CRUDO. Artículo Blastingnews tecnología Noticias 24/7. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://es.blastingnews.com/tecnologia/2018/05/metodo-por-centrifugacion-de-agua-y-sedimento-en-el-crudo-002584969.html>

⁹⁰ ASTM D2709-16. Método de prueba estándar para agua y sedimentos en combustibles de destilación intermedia por centrifugador. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D2709-SP.htm>

Sí la cantidad de agua y sedimentos se encuentra por debajo de la primera graduación del tubo (0,05mL), es necesario reportar que la cantidad encontrada es menor (<) a la mínima graduación.

Después de la separación de agua y sedimentos del combustible contaminado con **carga microbiológica alta**, se puede observar en la **figura 58** que el porcentaje obtenido es de 2%, el cual se encuentra por encima de las condiciones preestablecidas de calidad de combustible (0,05%).

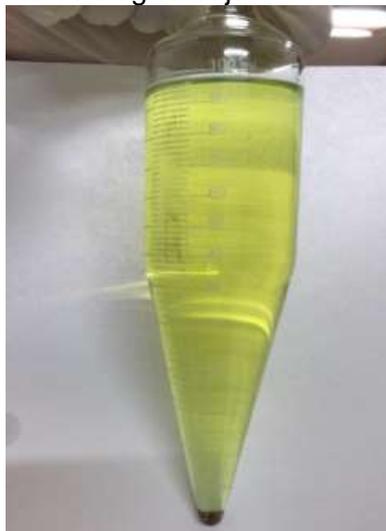
Figura 58. Agua y sedimentos muestra carga microbiológica alta.



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, el análisis realizado de la muestra que contiene **carga microbiológica baja** proyecta un valor de 0,1% como se muestra en la **figura 59**, esto indica un mínimo desfase considerando la norma establecida, sin embargo, poco relevante.

Figura 59. Agua y sedimentos muestra carga microbiológica baja.



Fuente: elaboración propia

- **Agua por Karl Fischer.** Este método se utiliza para evaluar el contenido de agua en petróleo, productos petroquímicos incluyendo aceites, gasolinas, disolventes y productos de industria farmacéutica.⁹¹ Debido al bajo contenido de agua presente en los productos del petróleo, usualmente se utiliza coulometría KF (ver **figura 60**).

Figura 60. Equipo para valoración Karl Fischer (contenido de agua).



Fuente: elaboración propia

⁹¹ PETROLEUM TOTAL EQUIPMENT. Titulador volumétrico Karl Fischer. Aplicación y descripción de uso. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: http://www.pte.com.co/esp/aplicaciones/derivados-del-petroleo-y-biocombustibles/combustibles-para-aeronaves/titulador-volumetrico-karl-fischer_68

Por su exactitud y su facilidad de uso, la valoración Karl Fischer se encuentra dentro de uno de los métodos más importante para calcular la cantidad de agua presente en una muestra y por ende aparece reflejada en numerosas normas internacionales. Actualmente, la normal **ASTM D4928-12 (2018)** aclara que este método de prueba abarca la determinación de la cantidad de agua en el rango de 0,02 a 5,00% en masa o volumen en petróleos crudos.⁹² Lo anterior denota que, según la norma, la cantidad máxima de agua que puede contener una muestra de gasolina es de 2000ppm mientras que para mezclas con biodiésel su máximo es de 500ppm. En caso de que el resultado supere estos valores, puede considerarse cantidades de agua libre dentro de la muestra.

Para realizar este análisis no se tuvo en cuenta el combustible que contenía una carga microbiológica alta, esto es debido a la cantidad de agua emulsionada que puede contener la muestra debido a la generación de agua libre y, por consiguiente, se podría obtener un dato erróneo. Ahora bien, la muestra con **carga microbiológica baja** arrojó un valor de 178 ppm, esto quiere decir que se encuentra dentro del rango predefinido para mezclas B10.

Por último, en la **Tabla 15** se mostrará un resumen de los resultados de cada medio de exposición considerando todos los análisis previstos:

Tabla 15. Resultados análisis de caracterización de combustible.

Muestra	Análisis	Resultado
Carga alta	Apariencia	5
	Agua y sedimentos (%)	2
	Agua por Karl Fischer (ppm)	-
	Contaminación MO (pg/mL)	343,2
Carga baja	Apariencia	2
	Agua y sedimentos (%)	0,1
	Agua por Karl Fischer (ppm)	178
	Contaminación MO (pg/mL)	6,93

Fuente: elaboración propia

3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Considerando el enfoque de este proyecto, es importante evaluar las condiciones pertinentes para poder llegar satisfactoriamente a una variable respuesta, en este caso la degradación del material compuesto. Para representar las condiciones en las que se encuentra un tanque de almacenamiento se deben tener en cuenta diferentes variables que influyen en el crecimiento microbiológico. Los

⁹² ASTM D4928-12 (2018). Método de prueba estándar para determinación de agua en petróleo crudo mediante titulación coulombimétrica de Karl Fischer. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D4928-SP.htm>

microorganismos necesitan de un ambiente adecuado para crecer y proliferarse; la temperatura, alimento y pequeñas cantidades de agua son suficientes para que los microorganismos se reproduzcan de manera exponencial y en ciclos cortos de tiempo.

La **temperatura** es un factor que contribuye al crecimiento de los microorganismos; a medida que disminuye, la mayoría reduce su velocidad de reproducción y por consiguiente la disponibilidad de alimento se incrementa. Por ende, no se podría manipular deliberadamente esta variable pues afectaría el desarrollo de los mismos. La elección de la temperatura a operar debe ser constante y estar directamente relacionada tanto con la temperatura óptima para el crecimiento microbiológico como con las temperaturas encontradas en un tanque de almacenamiento de combustible subterráneo.

Para controlar la **alimentación** de los microorganismos era necesario suministrar como fuente de carbono suplementos o micronutrientes para su proliferación, sin embargo, este no era el alcance del proyecto. Como alternativa para mantener una carga microbiológica alta y simular la alimentación de un carrotanque a una EDS, se realizó una rotación de combustible previamente analizado con el objeto de asegurar una concentración óptima.

La **humedad** se considera otro factor fundamental para la vida microbiana, cuando el contenido de agua supera las 60 ppm es posible la aparición de microorganismos. No obstante, la regulación de este parámetro es compleja debido al carácter higroscópico del biocombustible además de que la temperatura y la presión producen la condensación del agua en un tanque y puede aumentar el contenido de humedad.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado se optó por realizar un desarrollo experimental puesto que no es posible manipular deliberadamente una o más variables vinculadas al efecto de la degradación del material.

El desarrollo experimental se llevó a cabo de acuerdo a la norma UNE 53-029⁹³, donde las probetas se mantendrán en inmersión total en las soluciones (orgánicas) escogidas. Los medios de degradación en los que se sumergieron los materiales compuestos fueron seleccionados con el fin de evaluar y diagnosticar el grado de deterioro que sufre este tipo de materiales, al ser expuestos a las condiciones en las que se encuentran los combustibles almacenados en un tanque subterráneo. Las cargas microbiológicas seleccionadas permiten diagnosticar el deterioro del material con o sin presencia de microorganismos, contemplando la temperatura, los aditivos (biocida) y el estado del combustible. Por ello se han seleccionado los medios de degradación que se muestran en el **cuadro 16**.

⁹³ UNE 53-029-82. "Plásticos de la acción de agentes químicos, incluido el agua, sobre los materiales plásticos"

Cuadro 16. Desarrollo experimental para la presente investigación.

Medios de degradación	Carga microbiológica	Dosificación Biocida (ppm)
Diésel (B10)	Baja	0
Diésel (B10)	Alta	0
Diésel (B10)	Alta	500
Biocida	-	Puro

Fuente: elaboración propia

Se han empleado matraces de Erlenmeyer para llevar a cabo la exposición química por inmersión, dado que este tipo de recipientes se utilizan para contener soluciones que deben ser conservadas durante mucho tiempo, además por su alta resistencia química a gran parte de los medios de degradación. No obstante, para llevar a cabo la inmersión en el biocida (concentración del 100%), se empleó recipientes de plástico de cierre hermético, para evitar la evaporación y los malos olores. Las probetas se dispondrán dentro de los recipientes, de tal forma que ambas caras de la probeta estén en contacto con el medio de degradación.

Los montajes se introdujeron dentro de un horno a una temperatura de 38 °C, con el objeto de simular las peores condiciones en términos de degradabilidad en las que se encontró un tanque de almacenamiento de combustible, así mismo, es una temperatura optima de crecimiento para los microorganismos presentes en el combustible. Cabe recalcar que la temperatura deberá permanecer siempre constante. Los materiales compuestos permanecerán durante 1 mes (720 horas) de exposición para determinar tanto la durabilidad del material compuesto como la agresividad del medio.

A continuación, la **figura 61**, la **figura 62**, la **figura 63** y la **figura 64** muestran los diferentes medios de degradación a los que fueron expuestos.

Figura 62. Carga baja (CB)



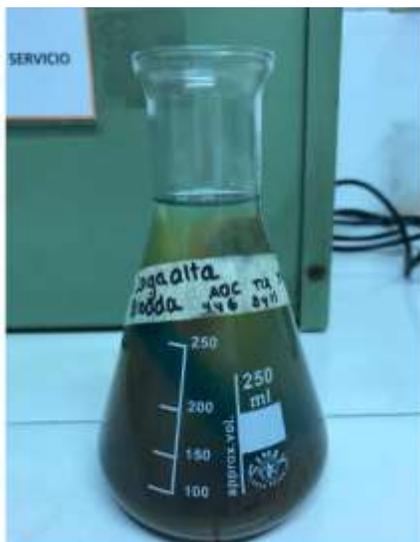
Fuente: elaboración propia

Figura 61. Carga alta (CA)



Fuente: elaboración propia

Figura 63. Carga alta con biocida.



Fuente: elaboración propia

Figura 64. Biocida concentrado.



Fuente: elaboración propia

Se realizarán monitoreos cada 4 días para asegurar que los medios de degradación no han sufrido modificaciones, igualmente, se realizarán pruebas de ATP con el fin de mantener la carga microbiológica y evidenciar la mitigación de microorganismos en los medios dosificados con biocida.

Tabla 16. Monitoreo de carga microbiológica durante el desarrollo experimental

Día	Carga Alta (CA)	Carga Alta con biocida (CAb)	Carga baja (CB)
0	343,2	343,2	6,93
4	2132,16	47,56	7,32
8	3115,56	12,16	5,48
12	4960,65	9,81	6,97
16	532,37	7,45	6,26
20	11716,95	3,22	5,67
24	1234,8	2,98	4,98
28	956,3	1,42	5,03

Fuente: elaboración propia

Como se observa en la **tabla 16**, las cargas microbiológicas se mantuvieron dentro de los rangos preestablecidos. El control de la concentración de microorganismos en carga alta (CA) se realizó por medio de alimentación de combustible nuevo previamente evaluado por medio del análisis de ATP cada vez que se realizaban los monitoreos, esto con el fin de mantener una muestra superior a 100 pg/ml. Lo anterior explica por qué los resultados obtenidos no cumplen un patrón de disminución como los demás medios.

La dosificación de biocida se seleccionó a partir de la tesis que lleva por título “Evaluación del comportamiento de agentes biocidas en la eliminación de microorganismos en un tanque de diésel” elaborada por María Alejandra Correa. En este documento se lleva a cabo un desarrollo experimental en donde se determina el tiempo mínimo de contacto y la concentración mínima de biocida para la completa eliminación de microorganismos.

Tabla 17. Resultados dosificaciones y tiempo de residencia del biocida

Ensayo	Réplica	Tiempo de contacto (Horas)	Concentración Biocida 2 (ppm)	Resultado	Calificación*
7	1	6	500	Negativo	0
	2	6	500	Negativo	0
8	1	6	750	Negativo	0
	2	6	750	Negativo	0
9	1	6	1000	Negativo	0
	2	6	1000	Negativo	0
10	1	12	500	Negativo	0
	2	12	500	Negativo	0
11	1	12	750	Negativo	0
	2	12	750	Negativo	0
12	1	12	1000	Negativo	0
	2	12	1000	Negativo	0

Fuente: Evaluación del comportamiento de agentes biocidas en la eliminación de microorganismos en un tanque de almacenamiento de diésel. María Alejandra Correa Espinosa. Fundación Universidad de América facultad de Ingenierías. Programa Ingeniería Química. Bogotá D.C. 2018

Como se observa en **tabla 17** la concentración seleccionada para el desarrollo experimental fue de 500 ppm debido a que fue la concentración mínima y el menor tiempo de residencia en la eliminación de microorganismos.

3.5 ANÁLISIS Y PRUEBAS PARA POLÍMEROS DEGRADADOS

Para evaluar los cambios del polímero, se tuvieron en cuenta diferentes análisis que determinan la degradación química, física, mecánica y térmica del material compuesto. A continuación, se explicarán a detalle los distintos métodos de caracterización según las propiedades a considerar.

3.5.1 Ensayo de absorción del polímero. Después de la inmersión del material en los medios preestablecidos, se analizó la variación de peso con respecto a la masa inicial de cada muestra. Este método se realizó bajo la norma UNE-EN ISO 175, la cual especifica el procedimiento a seguir para la cuantificación de absorción en productos químicos líquidos.⁹⁴ Generalmente, los plásticos sometidos en medios líquidos, ya sea químicos o en agua, presentan diferentes efectos en sus propiedades como el cambio de dimensión, la extracción de compuestos, cambio de color, entre otros.

Para realizar este análisis, en primero lugar debe conocerse exactamente el líquido en el que se encuentra en exposición el material compuesto y así mismo, asegurarse de que la solución cubra por completo la probeta durante todo el desarrollo experimental. Al finalizar el tiempo de exposición, cada material debe enjuagarse con abundante agua para eliminar cualquier residuo posible y secar con un paño para posteriormente esperar de 24 a 48 horas con el fin de iniciar el pesado (ver **figura 65**).

Figura 65. Material extraído del medio sin enjuagar



Fuente: elaboración propia

A continuación, en la **figura 66** y **figura 67** se observan las probetas de cada material compuesto después del secado.

⁹⁴ UNE, Normalización Española. UNE-ES ISO 175. Plastics – Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals (ISO 175:2010). Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047031>

Figura 66. Material POT después del secado



Fuente: elaboración propia

Figura 67. Material POS después del secado



Fuente: elaboración propia

La cantidad de solución absorbida por el material se determina mediante el cambio de masa de la probeta⁹⁵, es decir, por diferencia de su masa inicial y la que se obtuvo después de la inmersión.

A continuación, se muestran las tablas con los respectivos porcentajes de absorción según cada medio.

⁹⁵ Shen, C. H. (1976). "Moisture absorption and desorption of composite-materials." *Journal of Composite Materials* 10(JAN): 2-20.

Tabla 18. Porcentajes de absorción en peso por cada medio en el material POT

Material POT					
Medio	N° probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Porcentaje (%)	Promedio (%)
Carga alta	1	7,5803	7,5889	0,1133	0,4783
	2	7,4915	7,55521	0,8433	
Carga alta (b)	1	7,4561	7,4728	0,2235	0,1488
	2	7,9551	7,961	0,0741	
Carga baja	1	8,4816	8,4929	0,1331	0,1764
	2	8,4921	8,5108	0,2197	

Fuente: elaboración propia

Tabla 19. Porcentajes de absorción en peso por cada medio en el material POS

Material POS					
Medio	N° probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Porcentaje (%)	Promedio (%)
Carga alta	1	8,0818	8,2029	1,4763	1,6565
	2	8,3859	8,5428	1,8366	
Carga alta (b)	1	11,386	11,412	0,2278	0,2292
	2	11,685	11,712	0,2305	
Carga baja	1	7,5004	7,5213	0,2779	0,2448
	2	7,9635	7,9804	0,2118	

Fuente: elaboración propia

Según la **Tabla 18**, el promedio de absorción para el material POT rodea el 0,33% de aumento respecto a la probeta inicial. Se puede evidenciar un mayor aumento de masa en el medio que contiene el combustible B10 con carga microbiológica alta, esto puede deberse a la pequeña polaridad que contiene el biocombustible por medio de los grupos éster que lo componen y así mismo, considerando la gran cantidad de agua libre que puede poseer este medio y por su carácter polar, se puede generar la formación de enlaces de hidrogeno con grupos hidroxilo. El aumento generado por parte de los demás medios de exposición no resulta ser tan significativo puesto que la afinidad del material respecto al combustible, las cargas microbiológicas bajas y las dosificaciones de biocida no crean algún tipo de degradación importante en tiempos cortos de exposición.

Ahora bien, se puede apreciar en la **Tabla 19** que el aumento de absorción en el material POS es mucho más evidente que en el material POT, sin embargo, el comportamiento de las dos respecto a todos los medios de exposición es similar puesto que la muestra que contiene combustible (B10) con alta concentración de microorganismos también posee el valor más alto de absorción respecto a las demás.

El tipo de resina utilizado para la fabricación del material compuesto POT posee mejores características frente a la resistencia química y mecánica mientras estén

expuestos a medios agresivos, lo anterior puede explicar la mayor absorción generada por el material POS que oscila en 1,03%.

Es importante mencionar que, en el proceso de elaboración de este tipo de polímeros reforzados, la complejidad en cuanto a regularidad del material es bastante alta, es decir que, los tanques de almacenamiento de combustible se pueden apreciar en su interior con superficies irregulares que pueden contener puntos débiles en donde aumenta la susceptibilidad a los medios químicos y a la absorción de agua por parte de la resina.

3.5.2 Ensayos de caracterización mecánica (tracción y dureza). La finalidad de los ensayos de **tracción** y **dureza** es evaluar el comportamiento del material compuesto, a partir de los indicadores de resistencia a tracción, módulo de elasticidad y resistencia a ser rayado. Las propiedades mecánicas se evaluaron en probetas antes y después de haber permanecido en inmersión en los medios de degradación escogidos durante un periodo de tiempo de 1 mes.

- **Materiales compuestos sin ser expuestos a los medios de degradación.** Las matrices que se emplearon para la fabricación de los materiales compuestos fueron dos resinas de poliéster insaturado basados en ácido isoftálico y ácido Tereftálico. Estas resinas se han reforzado con fibra de vidrio MAT 450 (tipo E), cuyas características se muestran en la **sección 3.1**. El **cuadro 14** muestra la identificación utilizada para la experimentación y la **figura 68** muestra el aspecto y la morfología externa de los mismos.

Figura 68. Materiales compuestos de matriz de poliéster Isoftálico (8) y Tereftálico (9)



Fuente: elaboración propia

La prueba de **tracción** se realizó en una máquina universal de ensayos modelo Instron 4204 de 50 kN de capacidad, donde se emplearon dos cabezales de tracción con mordazas para probetas planas de 0-7 mm (ver **figura 69**). Las probetas de tracción empleadas en la investigación son de tipo I según la norma **ASTM D 638**⁹⁶, mecanizadas para obtener las dimensiones especificadas. Las probetas presentaron una longitud de calibración de 50 mm, un espesor de 5

⁹⁶ ASTM INTERNATIONAL. ASTM D638 – 14. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D638>

mm y un ancho de 15 mm y para la realización del ensayo mecánico se utilizó una velocidad de estiramiento de 50mm/min. Las muestras antes de ser ensayadas requieren de un acondicionamiento previo de acuerdo a lo especificado en la norma al menos 24 h en una atmósfera a 23°C y 50% de humedad relativa.

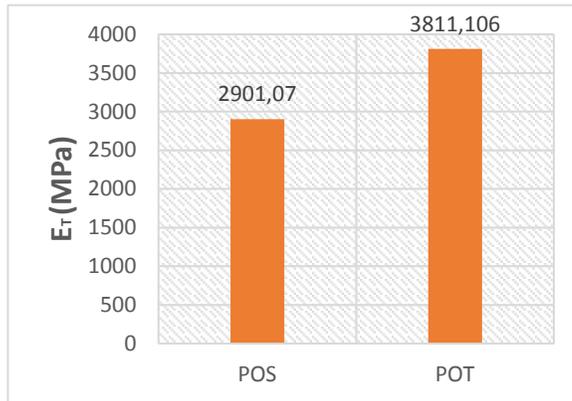
Figura 69. Máquina universal de ensayos modelo Instron 4204



Fuente: INSTRON. UNIVERSAL TESTING SYSTEMS. Tomado de: <https://www.instron.com.tw/products/testing-systems/universal-testing-systems>

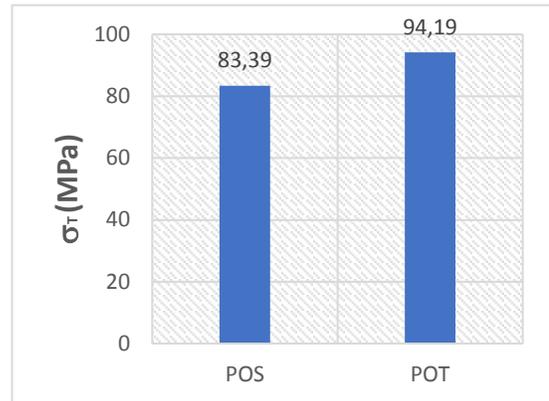
Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos sin ser expuestos a degradación constituirán el estado de referencia inicial y se obtuvieron como un valor promedio de cinco probetas. En los ensayos de caracterización mecánica se obtuvieron los valores de módulo de elasticidad (ET) y resistencia a tracción (σ_T) de los materiales compuestos antes de ser expuestos a la degradación representados en la **gráfica 11** y **gráfica 12**.

Gráfica 11. Resistencia a tracción



Fuente: elaboración propia

Gráfica 12. Módulo de elasticidad



Fuente: elaboración propia

Según los valores de módulo de elasticidad y resistencia a tracción observados en la **gráfica 11** y **gráfica 12** coinciden con los valores referenciados para cada tipo de resina. El análisis de los resultados de tracción de los materiales compuestos muestra que los indicadores del compuesto POT son mayores con respecto al compuesto POS, puesto que las resinas de poliéster basadas en ácido tereftálico exhiben una mayor elongación y resistencia que las resinas basadas en ácido isoftálico. La principal diferencia química entre una y otra es el tipo de ácido (tereftá-lico o isoftálico) que se usa para crear la resina poliéster base.

Los ensayos de caracterización mecánica de **dureza** se han realizado con un durómetro Barcol (ver **figura 70**). Este durómetro se usa típicamente como una medida de dureza en polímeros, elastómeros, plásticos y gomas.

Figura 70. Durómetro Barcol



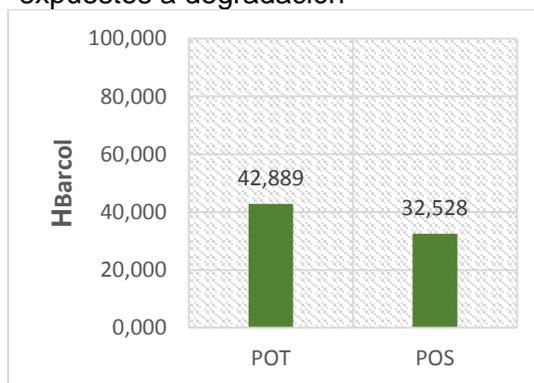
Fuente: Alibaba. Estándar Durómetro Barcol. Tomado de: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/standard-durometro-barcol-hardness-tester-60460376380.html>

Los ensayos se realizaron según las especificaciones de la norma **ASTM D 2583** (plásticos reforzados con fibra de vidrio). Las probetas deben poseer un espesor mínimo de 0.8 mm y una anchura tal que permita realizar cualquier

medida de la penetración a una distancia mínima de 3 mm de los extremos de la probeta. El valor de la dureza se lee directamente. El número de lecturas a realizar en una misma probeta viene establecido en la norma anteriormente mencionada, lo que representa entre 3 y 6 lecturas por cada muestra en este caso. Las probetas deben de acondicionarse un mínimo de 24 h en una atmósfera a 23°C y 50% de humedad relativa.

Los valores obtenidos de dureza Barcol (HBarcol) de los materiales compuestos se muestra en la siguiente gráfica

Gráfica 13. Indicadores de dureza Barcol de los materiales compuestos sin ser expuestos a degradación



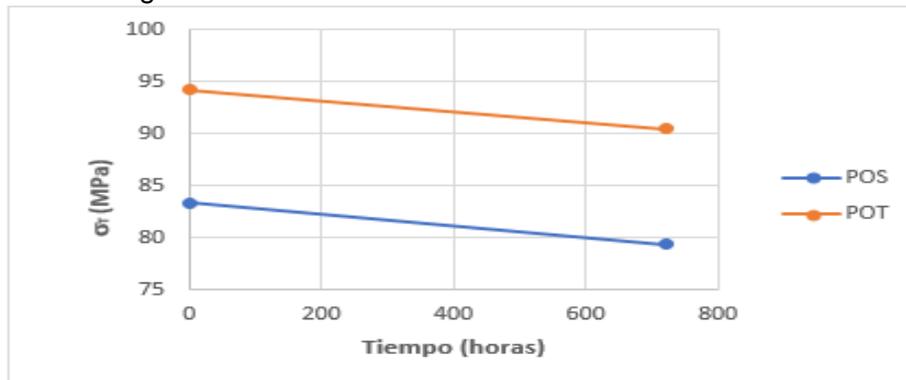
Fuente: elaboración propia

Los valores de dureza que se observan en la **gráfica 13** coinciden con los valores referenciados anteriormente. Independientemente de la propiedad mecánica considerada, la matriz de poliéster insaturado basado en ácido Tereftálico presenta mejores propiedades mecánicas, dado que presenta mayor empaquetamiento en la reticulación, cadenas moleculares más largas y mayor espaciamiento entre las instauraciones y entre los grupos éster.⁹⁷

- **Materiales compuestos sometidos a los medios de degradación.** Para la obtención de los indicadores de tracción de los materiales compuestos, se realizó un promedio de dos probetas por cada medio de degradación, ya que la empresa no suministro el suficiente material para hacer más ensayos de caracterización considerando que es un ensayo destructivo. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la evolución de los indicadores de resistencia a la tensión y módulo de elasticidad de las probetas expuestas a los diferentes medios de degradación en un periodo de un mes.

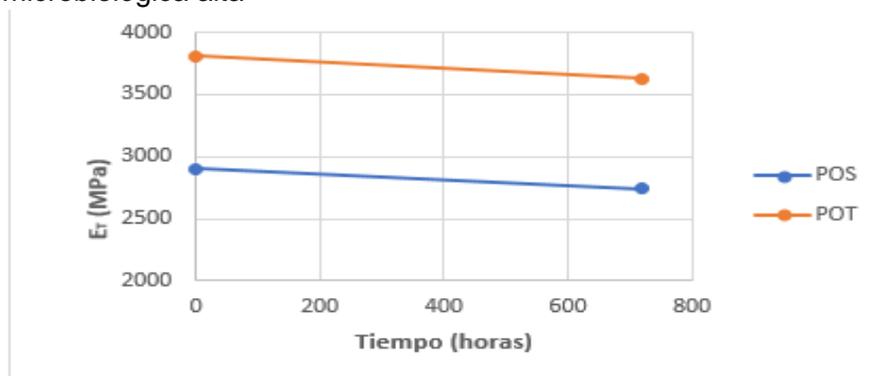
⁹⁷ Naturaleza de las resinas poliéster. Obtención de los componentes del poliéster insaturado y sus propiedades En línea. Consultado el 20 de octubre de 2019. Disponible en: <https://www.doccity.com/pt/naturaleza-das-resinas-poliester/4718730/>

Gráfica 14. Evolución del comportamiento de Resistencia a tracción de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta



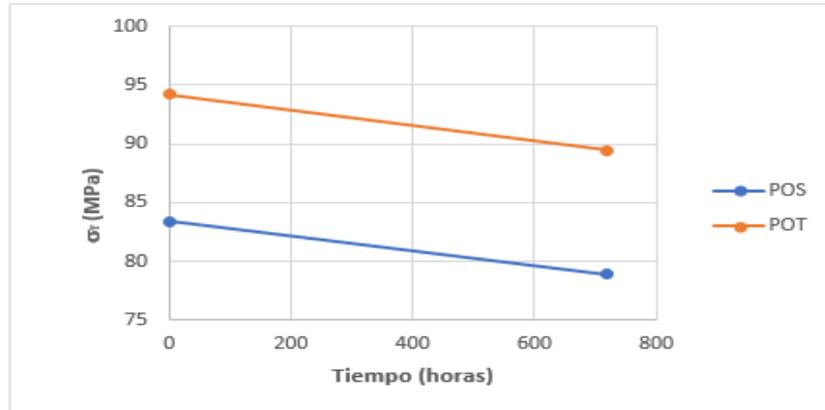
Fuente: elaboración propia

Gráfica 15. Evolución del comportamiento de módulo de elasticidad de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta



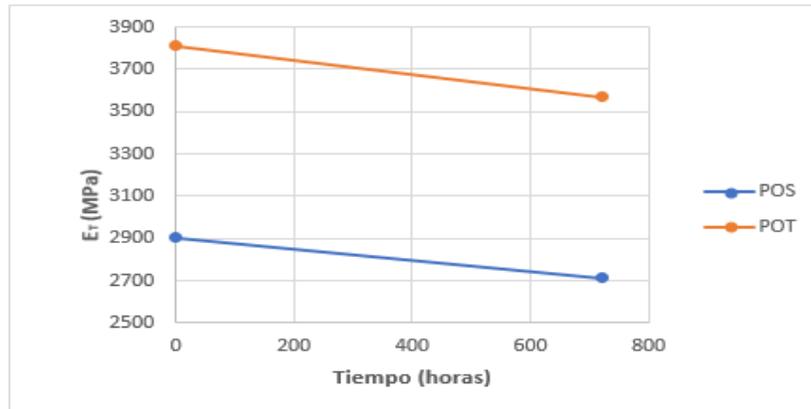
Fuente: elaboración propia

Gráfica 16. Evolución del comportamiento de Resistencia a Tracción de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%



Fuente: elaboración propia

Gráfica 17. Evolución del comportamiento de Modulo de elasticidad de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%

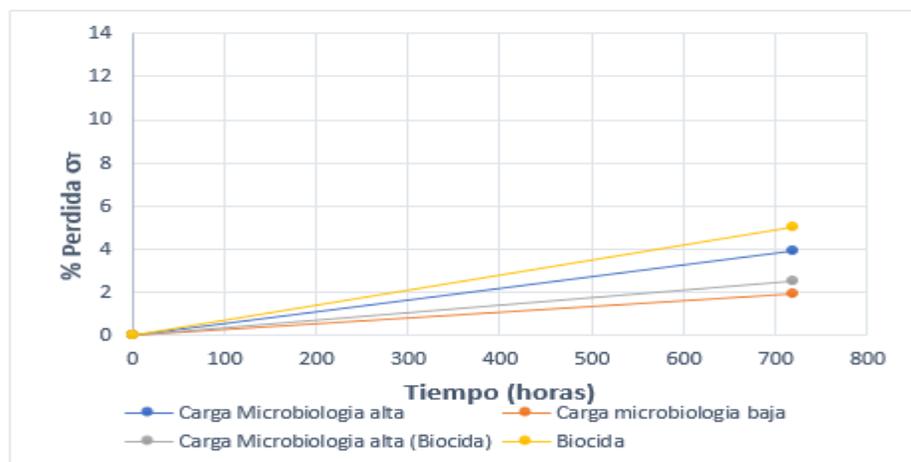


Fuente: elaboración propia

En todos los medios de degradación se puede observar, que independientemente de la matriz de resina empleada en la fabricación de los dos tipos de materiales compuestos, las propiedades mecánicas de tracción se vieron afectadas, así sea en una proporción mínima como se puede observar en la **gráfica 14**, **gráfica 15**, **gráfica 16** y **gráfica 17**. La degradación producida sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos es irreversible, teniendo en cuenta que el efecto de cada uno de los medios de exposición es diferente. De forma cualitativa, se tiene que el Diésel (B10) con carga microbiológica baja junto con el Diésel con carga microbiológica alta con

dosificación de 500 ppm de biocida, producen sobre los materiales compuestos menores pérdidas de propiedades mecánicas con respecto a los otros dos medios de degradación (ver **ANEXO F**), considerando que presentan menos variables que influyan en el deterioro, y que este tipo de materiales son más susceptibles a medios de carácter alcalino como el biocida. Sin embargo, los FRPCM también son susceptibles al ataque de microorganismos, debido a sus impurezas y aditivos, que pueden promover el crecimiento microbiano⁹⁸. Teniendo en cuenta que cada medio de exposición denota un deterioro progresivo sobre los materiales compuestos en función del tiempo, en las siguientes figuras, se muestra el nivel de agresividad de cada medio sobre los materiales compuestos en términos de porcentaje de pérdida de indicadores mecánicos.

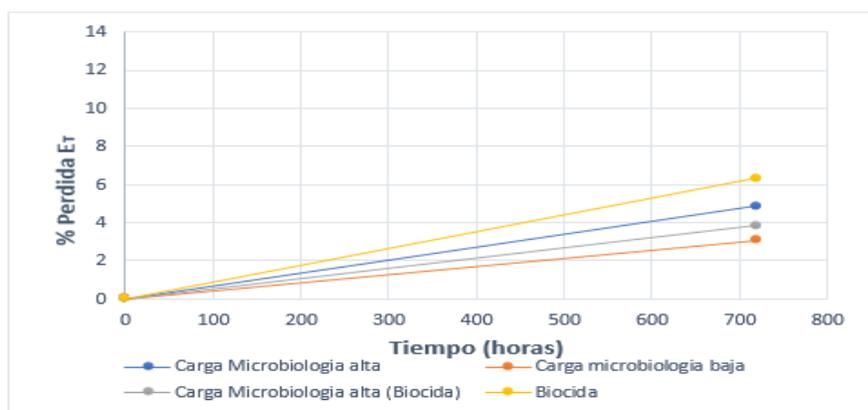
Gráfica 18. Porcentaje de pérdida de resistencia a tracción del material POT expuesto a los diferentes medios de degradación.



Fuente: elaboración propia

⁹⁸ Tomado de: Gu, J.-D., Lu, C., Thorp, K., Crasto, A., Mitchell, R., 1997b. Fiber-reinforced polymeric composite materials are susceptible to microbial degradation. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 18, 364–369

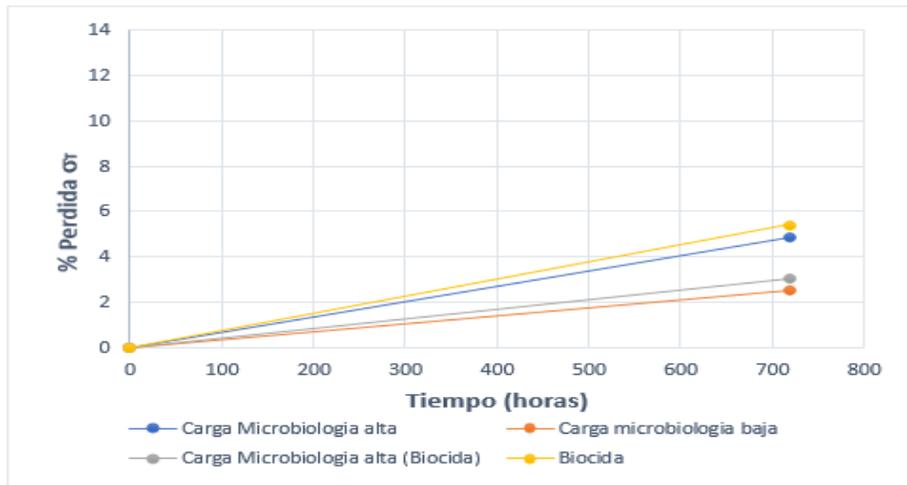
Gráfica 19. Porcentaje de pérdida de módulo de elasticidad del material POT expuesto a los diferentes medios de degradación.



Fuente: elaboración propia

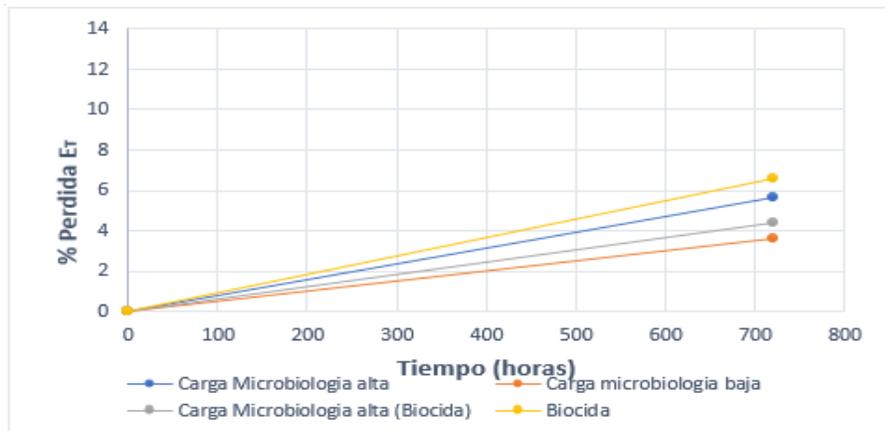
Los indicadores mecánicos del material POT expuestos a los medios Diésel (B10) con carga microbológica baja y Diésel con carga microbológica alta con dosificación de biocida, no presentaron cambios significativos en relación a los materiales compuestos de referencia, considerando que en tiempos de exposición más extensos puedan llegar a producir mayores niveles de deterioro. Se puede apreciar que, en el medio de exposición Diésel (B10) con carga microbológica baja, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyeron aproximadamente 2% y 3% respectivamente. Sin embargo, se observó que, en el medio de exposición, Diésel (B10) con carga microbológica alta con dosificación de biocida, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyeron aproximadamente 2,5% y 3,8% respectivamente. Las muestras expuestas a Diésel (B10) con carga microbológica alta mostraron mayor pérdida de propiedades mecánicas con respecto a los otros dos medios de exposición que contienen biocombustible. Como se observa, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyeron aproximadamente 4% y 4,8% respectivamente (ver **gráfica 18** y **gráfica 19**).

Gráfica 20. Porcentaje de pérdida de resistencia a tracción del material POS expuesto a los diferentes medios de degradación.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 21. Porcentaje de pérdida de módulo de elasticidad del material POS expuesto a los diferentes medios de degradación.



Fuente: elaboración propia

Con lo que respecta a los indicadores mecánicos del material POS expuestos a los medios, Diésel (B10) con carga microbológica baja y Diésel con carga microbológica alta con dosificación de biocida, tampoco presentaron cambios significativos en relación a los materiales compuestos de referencia. Se puede apreciar que, en el medio de exposición Diésel (B10) con carga microbológica baja, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyó aproximadamente 2,5% y 3,6% respectivamente. No obstante, en el medio de exposición, Diésel (B10) con carga microbológica alta con dosificación de biocida, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyeron

aproximadamente 3% y 4,3% respectivamente. En cuanto a las muestras expuestas a Diésel (B10) con carga microbiológica alta igualmente mostraron mayores pérdidas de propiedades mecánicas con respecto a los otros dos medios de exposición que contienen biocombustible. Como se observa, la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad disminuyeron aproximadamente 4,9% y 5,6% respectivamente (ver **gráfica 20** y **gráfica 21**).

A partir de la **Tabla 16** se puede observar que la dosificación de 500 ppm de biocida fue efectiva en la eliminación de carga microbiológica presente en el biocombustible. Como consecuencia de lo anterior, los materiales compuestos inmersos en este medio de degradación mostraron una ligera variación de indicadores mecánicos con respecto al otro medio de exposición con carga microbiológica baja, considerando que otras variables pudieron influir en la agresividad del medio, como pudo ser el contenido de agua o los residuos metabólicos (ácidos orgánicos, peróxidos) producidos por los microorganismos, antes de ser removidos por la dosificación del biocida, partiendo que la muestra fue extraída del fondo de un tanque de almacenamiento de una EDS. Es importante destacar que los mecanismos de degradación influenciados por los biocombustibles se basan en la acción de los agentes químicos (descomposición química) y el efecto de hidrólisis (humedad), que produce el rompimiento de enlaces de tipo Ester [RCOOR] en el polímero, debilitando la integridad estructural del mismo.⁹⁹

La pérdida de indicadores mecánicos de los materiales compuestos inmersos en el medio, Diesel (B10) con carga microbiología alta, fue factiblemente a causa de la degradación biológica. Debido a la presencia de enlaces fácilmente rompibles o hidrolizables, tales como los enlaces éster, los microorganismos pueden atacar la superficie del material polimérico, provocando cambios en las propiedades mecánicas y físicas del mismo. Durante la degradación, la cadena principal se rompe, permitiendo la formación de fragmentos de bajo peso molecular (oligómeros en dímeros, dímeros en monómeros), los cuales pueden difundirse en los organismos y ser asimilados como fuente de energía y carbono.

Cabe destacar que la velocidad de biodegradación en este tipo de polímeros sintéticos puede ser lenta, debido a la complejidad estructural, su gran tamaño y peso molecular, por lo que se recomienda aumentar el tiempo de exposición en este tipo de medio para observar cambios significativos en las propiedades mecánicas del material.

Finalmente, el medio más agresivo para los materiales compuestos POT y POS fue el biocida puro, ya que exhibieron la mayor pérdida de resistencia a tracción y módulo de elasticidad con respecto a los otros medios de degradación. Esto se debe a que las disoluciones alcalinas pueden provocar degradación severa,

⁹⁹ Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials, L. Baena, F. Jaramillo, J.A. Calderón. Corrosion and Protection Group, University of Antioquia, Calle 62, No. 52-59, Medellín, Colombia. Available online 20 December 2011

principalmente sobre la fibra de vidrio¹⁰⁰, aunque la matriz de resina y la interfase también se puede ver afectada, incluso en concentraciones bajas¹⁰¹. Las propiedades mecánicas, como la resistencia y el módulo de elasticidad son los que presentan mayor sensibilidad al efecto de la degradación¹⁰². Las disoluciones alcalinas, por lo general provocan en las fibras de vidrio picaduras y lixiviación, inclusive en tiempos de exposición cortos¹⁰³. Cabe aclarar que las resinas de poliéster insaturado no presentan un buen comportamiento en presencia de soluciones alcalinas¹⁰⁴, debido a que los enlaces éster de la cadena principal pueden ser hidrolizados y disueltos desde la superficie en forma no homogénea.¹⁰⁵

Como era de esperarse, la respuesta de los materiales compuestos frente a los diferentes medios de degradación, mostraron que los materiales POT son mejores que los materiales POS, poniendo en evidencia que la matriz de resina basada en ácido tereftálico tiene mejor resistencia química y mecánica, haciéndola menos susceptible a la degradación al presentar menores pérdidas de indicadores mecánicos por inmersión en el tiempo de exposición. Además de constatar que las pérdidas en resistencia son inferiores a las de rigidez, denotando que los compuestos son menos sensibles a la variación en valores de resistencia a tracción que al módulo elástico (deformación elástica). Como ya se había mencionado, hay estudios acerca del efecto que tiene la gasolina y el diésel sobre compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio, en los que el módulo de elasticidad se ve más afectado que la resistencia a tracción, con pérdidas para periodos de tiempo superiores a 830 días del 40% en resistencia y 55% en modulo.¹⁰⁶

Para la obtención de los valores de **dureza** de los materiales compuestos, igualmente se realizó un promedio de dos probetas por cada medio de degradación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de dureza realizadas a las muestras expuestas a los diferentes medios de degradación.

¹⁰⁰ Yilmaz, V. T. (1992). "Chemical attack on alkali-resistant glass fibres in a hydrating cement matrix: characterization of corrosion products." *Journal of NonCrystalline Solids* 151(3): 236.

¹⁰¹ Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2005d). "Análisis de la degradación de materiales reforzados con fibra de vidrio de matriz polimérica en medios básicos." *Materiales Compuestos 05 Valencia*: 89-96.

¹⁰² Van den Abeele, K., K. Van de Velde, et al. (2001). "Inferring the degradation of pultruded composites from dynamic nonlinear resonance measurements." *Polymer Composites* 22(4): 555-567

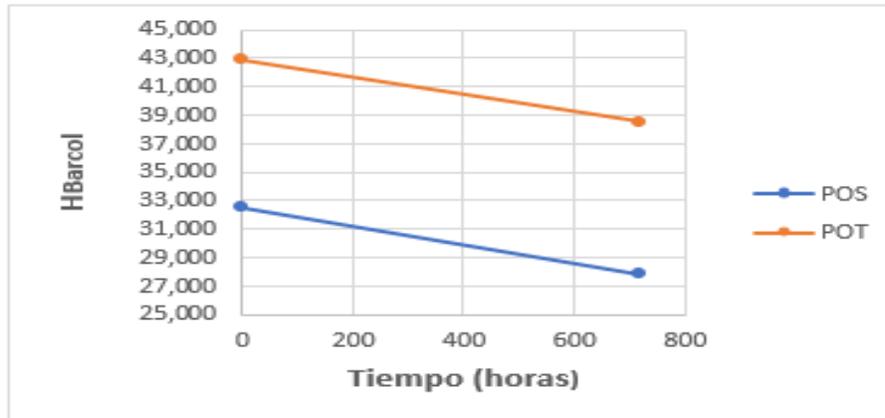
¹⁰³ Engineers, A. S. o. C. (2001). "Analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure." *American Society Civil Engineers*

¹⁰⁴ Van de Velde, K. and P. Kiekens (2001). "Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters." *Journal of Composites Technology & Research* 23(2): 92-101.

¹⁰⁵ Chin, J. W., Nguyen, T., Aouadi, K. (1999). "Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete Pore Solution in Composite Matrices." *Journal of Applied Polymer Science* 71: 483-492.

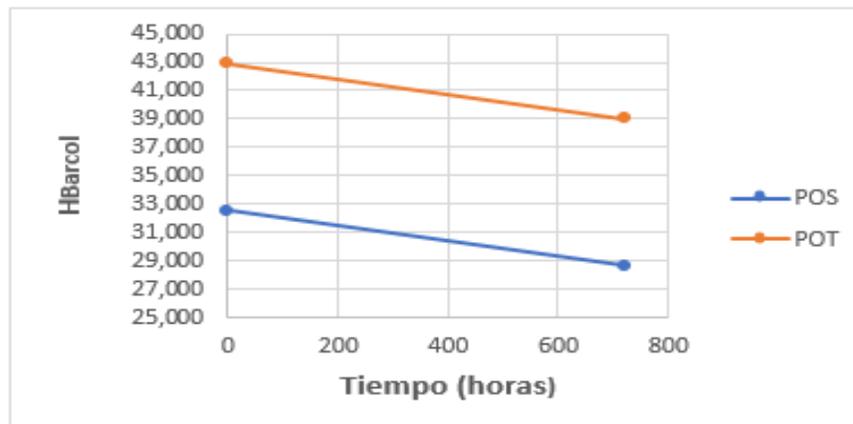
¹⁰⁶ Tomado de: Influencia de los biocombustibles sobre materiales plásticos empleados en automoción. Rakel Herrero, Iñaki Maiza. Cemitec fundación (15/05/2006).{En línea}. Disponible en: <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/13844-Influencia-de-los-biocombustibles-sobre-materiales-plasticos-empleados-en-automocion.html> {20 de septiembre de 2018}.

Gráfica 22. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta.



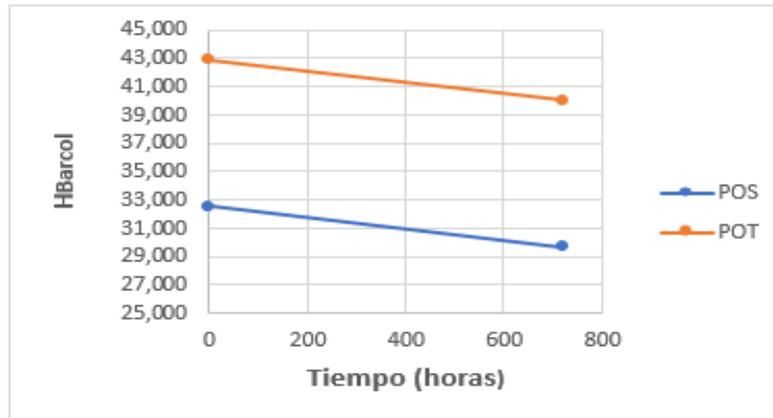
Fuente: elaboración propia

Gráfica 23. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.



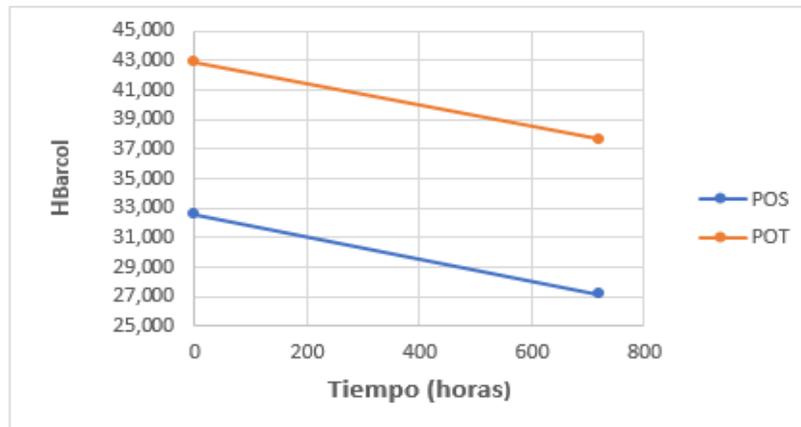
Fuente: elaboración propia

Gráfica 25. Evolución del comportamiento de Dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica baja.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 24. Evolución del comportamiento de dureza Barcol de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%.



Fuente: elaboración propia

El efecto de la degradación de igual forma afecta las propiedades mecánicas de dureza de los materiales compuestos, como muestran La **gráfica 22**, **gráfica 23**, **gráfica 24** y **gráfica 25** donde la pérdida de propiedades mecánicas es creciente con el tiempo de exposición. Con respecto a la dureza de los materiales compuestos inmersos en biocida con una concentración del 100% y Diésel (B10) con carga microbiología alta, disminuyeron en mayor proporción con respecto a los otros medios de degradación. El valor de dureza del material POT disminuyó aproximadamente 12% y 10% respectivamente, mientras que el valor de dureza del material POS disminuyó aproximadamente 16% y 14%. Cabe recordar que los medios alcalinos son los medios más agresivos para los materiales compuestos. Probablemente, la disminución de la dureza en los materiales expuestos a biocombustible este asociado con la absorción de diésel, debido a que los combustibles pueden actuar como plastificante.

3.5.3 Análisis espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Con el fin de evaluar los cambios estructurales en los materiales poliméricos después de haber sido sometidos en varios medios de degradación, se implementó el análisis de espectroscopía infrarroja que permite la caracterización de materiales poliméricos, identificando su naturaleza orgánica por medio de la absorción de la radiación infrarroja que produce la vibración en las moléculas que lo componen.¹⁰⁷ Para la determinación de grupos funcionales, la interpretación de picos y bandas son indispensables con el objetivo de identificar la estructura del material.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces¹⁰⁸ (ver **figura 71**).

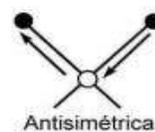
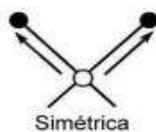
¹⁰⁷ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

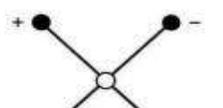
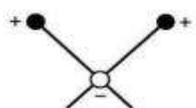
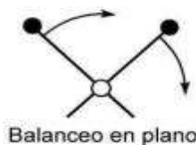
¹⁰⁸ ESPECTROSCOPIA INFRARROJA [IR]. Técnicas a utilizar; categorías básicas. Disponible en: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Figura 71. Diferentes tipos de vibraciones moleculares

Vibraciones de tensión



Vibraciones de flexión



Fuente: CATEGORÍAS BÁSICAS DE VIBRACIONES IR. [Anónimo]. Tomado de:
<http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Para la caracterización espectroscópica se ha empleado un espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier Shimadzu IRTracer-100 el cual se observa en la **figura 72**.

Figura 72. Espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IR Tracer-100



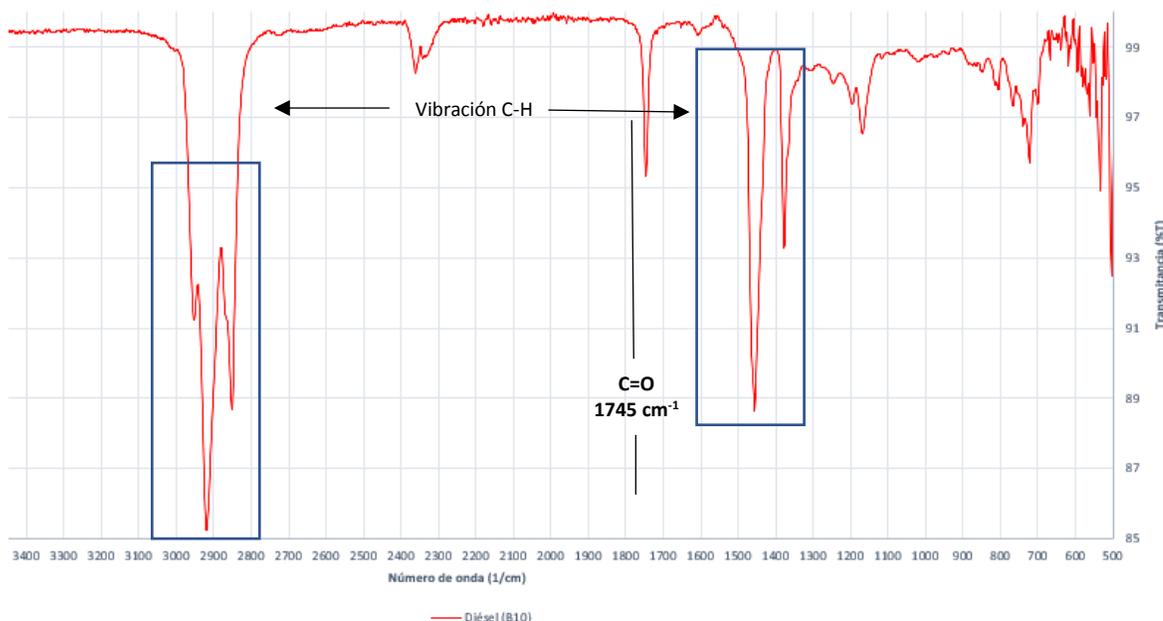
Fuente: elaboración propia,

La región de trabajo en infrarrojo del equipo va desde 7800 a 350 cm^{-1} . La absorción de agua o CO_2 del ambiente se elimina mediante la realización de un background antes del ensayo, el cual se resta al espectro obtenido de la muestra analizada.

Para facilitar la lectura del espectro infrarrojo obtenido de los materiales compuestos, se realizó igualmente el análisis de IR a las variables que pudieron influir en el resultado final después de la inmersión.

- **Mezcla Diésel – Biodiésel.** A partir de la composición del biodiésel y del proceso de reacción de transesterificación que se utiliza para su elaboración, es importante identificar los grupos funcionales que lo conforman para posteriormente realizar la lectura adecuada de las bandas obtenidas. Como se observa en la **gráfica 26**, el espectro infrarrojo del biodiésel se distingue por la aparición del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de los ésteres metílicos asociada a la banda 1745 cm^{-1} . Todos los compuestos orgánicos presentan bandas entre 3100 y 2795 cm^{-1} debido a vibraciones de estiramiento C-H. También se encuentran bandas de flexión desde 1550 – 650 cm^{-1} .

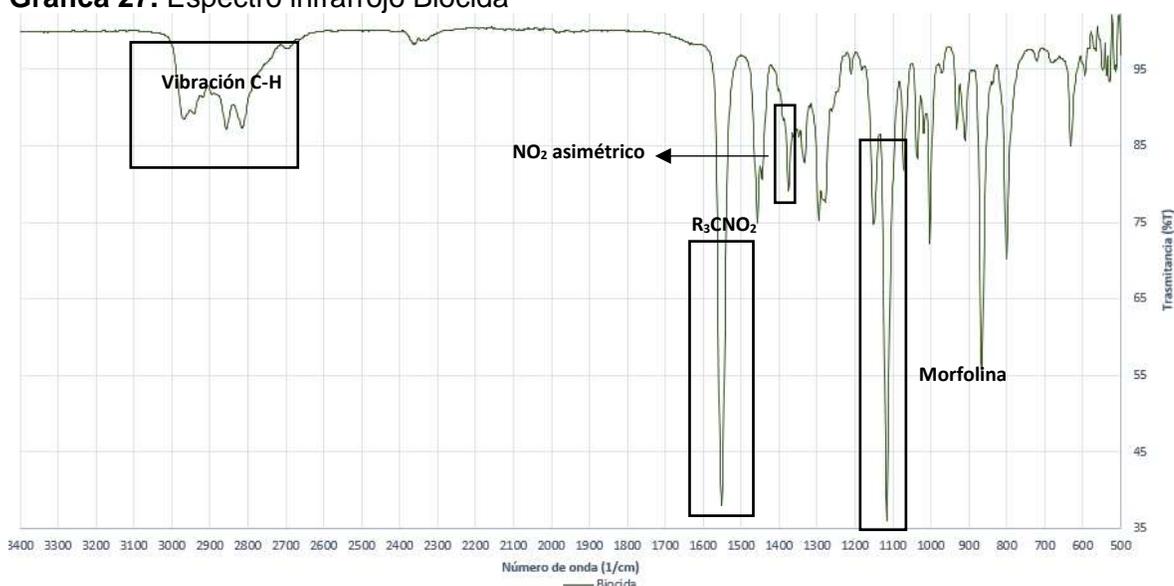
Gráfica 26. Espectro infrarrojo de Diésel (B10)



Fuente: elaboración propia

- Biocida.** Teniendo en cuenta la **sección 3.2** en donde se describe la estructura química del biocida para la identificación de las bandas correspondientes a cada grupo funcional. En la **gráfica 27**, se detalla la posición de las bandas de absorción que representan los nitroderivados saturados se encuentra entre $1536 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ (simétrica) y $1350 - 1377 \text{ cm}^{-1}$ (asimétrica). Los éteres alifáticos saturados que compone la molécula del compuesto orgánico morfolina, presentan una banda asimétrica característica entre 1150 y 1070 cm^{-1} (C-O-C) mientras que las aminas terciarias (C-N-C) se encuentran entre $1149 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Como se dijo anteriormente, los compuestos orgánicos presentan bandas entre 3100 y 2795 cm^{-1} debido a vibraciones de estiramiento C-H.

Gráfica 27. Espectro infrarrojo Biocida



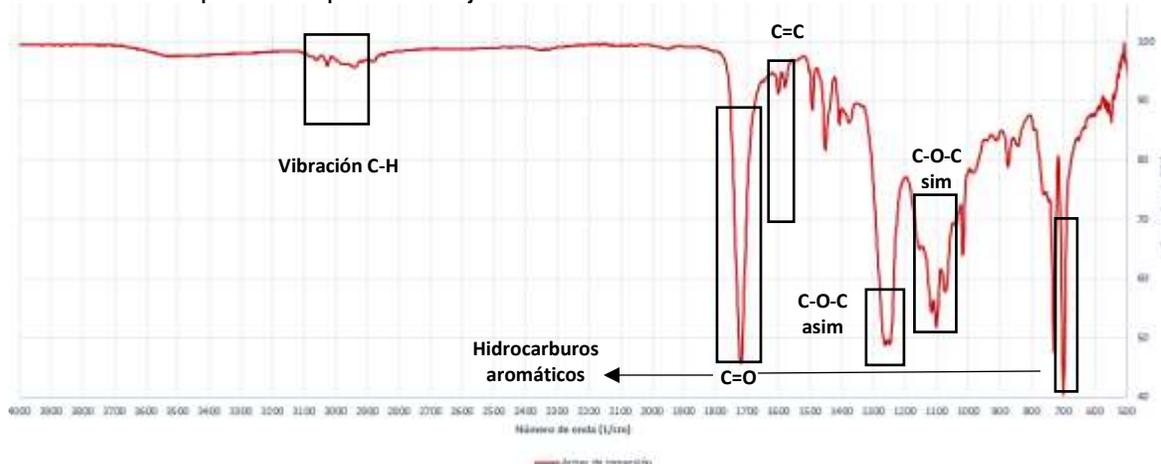
Fuente: elaboración propia

Espectroscopia infrarroja de los materiales antes de exponerse a los medios de degradación

Para la fabricación de poliésteres insaturados, se necesita poliácidos tales como los ácidos ftálicos o ácidos maléicos, con polialcoholes saturados o no, tales como el dietilenglicol o propilenglicol. Para el entrecruzamiento de la cadena lineal obtenida, se utiliza el estireno con el fin de obtener una mezcla viscosa a la cual se le agregará posteriormente estabilizantes, aditivos o catalizadores para su curado. Esta resina está basada en ácido tereftálico, el cual tiene una posición 1-4 unida al anillo del benceno que le permite tener más estabilidad molecular. Para este compuesto, la **gráfica 28** permite identificar las bandas correspondientes a los grupos carbonilo (C=O) y a la unión C-O-C que están asociados a los enlaces ésteres aromáticos. La primera se ubica en 1716 cm^{-1} y la segunda se divide en dos

bandas características que se encuentran entre $1300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ de estiramiento asimétrico y entre $1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ estiramiento simétrico. Para la tensión $\text{C}=\text{C}$ de la estructura aromática, las bandas de absorción se encuentran entre 1600 y 1450 cm^{-1} y los grupos alifáticos están relacionados en la banda $3100 - 2900 \text{ cm}^{-1}$.

Gráfica 28. Espectroscopía infrarroja POT

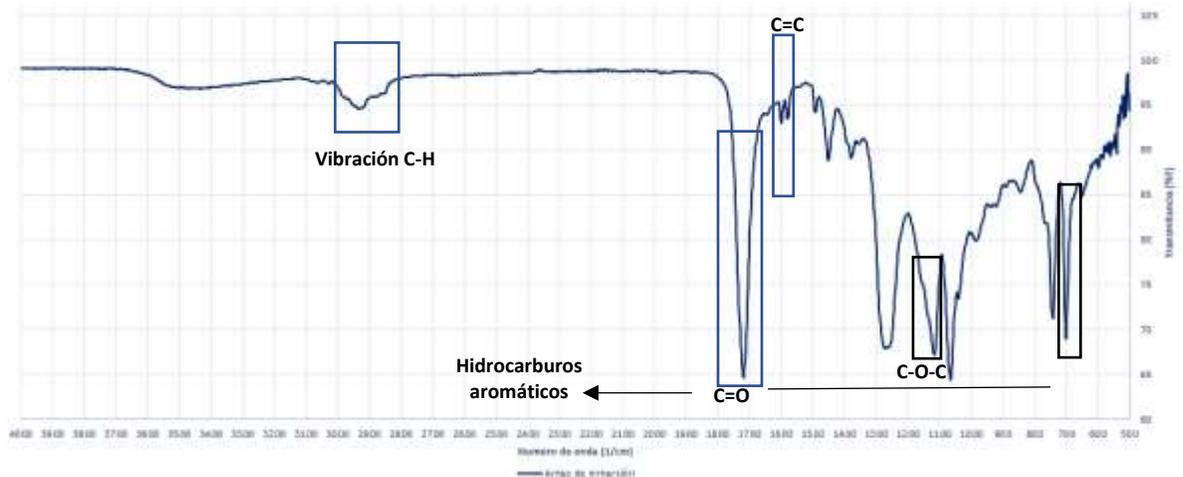


Fuente: elaboración propia

Esta resina está basada en ácido isoftálico, el cual tiene una posición 1-3 unida al anillo del benceno que se caracteriza por el impedimento estérico, el cual se conoce como un efecto causado por la influencia del volumen de un grupo funcional en el curso de una reacción química, en la conformación o en las interacciones intermoleculares¹⁰⁹; esto quiere decir que la posición cercana de las moléculas dificulta la interacción y estabilidad. Sin embargo, sus propiedades resultan ser similares a la resina basada en ácido tereftálico en cuanto su composición y su fabricación. El uso de dietilenglicol es característico en la producción de poliésteres insaturados isoftálicos, su alto peso molecular incide en la intensificación de las bandas de absorción que se ven asociados a los grupos éter como se observa en la banda entre $1250 - 1070 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, es importante la identificación de las bandas correspondientes a los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y a la unión $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ que están asociados a los enlaces ésteres aromáticos. La primera se ubica en 1716 cm^{-1} y la segunda se divide en dos bandas características que se encuentran entre $1300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ de estiramiento asimétrico y entre $1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ estiramiento simétrico. Para la tensión $\text{C}=\text{C}$ de la estructura aromática, las bandas de absorción se encuentran entre 1600 y 1450 cm^{-1} y los grupos alifáticos están relacionados en la banda $3100 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ (ver **gráfica 29**).

¹⁰⁹ Reacción SN_2 : reactividad. Impedimento estérico. Disponible en: <http://organica1.org/qo1/ok/haluro/haluros15.htm>

Gráfica 29. Espectroscopia infrarroja POS



Fuente: elaboración propia

Espectroscopia de los materiales compuestos expuestos a los diferentes medios de degradación

- **Carga microbiológica alta.** Después de la inmersión en el medio expuesto a diésel (B10) con carga microbiológica alta se espera que la degradación del material sea de mayor porcentaje. Esto se puede evidenciar en la banda 1716 cm^{-1} relacionado con el grupo carbonilo de los esteres aromáticos del polímero. El rompimiento de los enlaces éster conlleva directamente a la formación de cadenas hidrocarbonadas que se forman en la banda entre 3100 o 2800 cm^{-1} considerando la humedad absorbida por el carácter higroscópico del biocombustible y el agua libre que se forma, creando la posibilidad de una degradación por hidrólisis, lo cual hace que disminuya la cantidad de grupos funcionales característicos de la molécula como se puede apreciar en la **figura 30**. El aumento de las cadenas alifáticas del polímero también puede surgir por la absorción de combustible en el material.

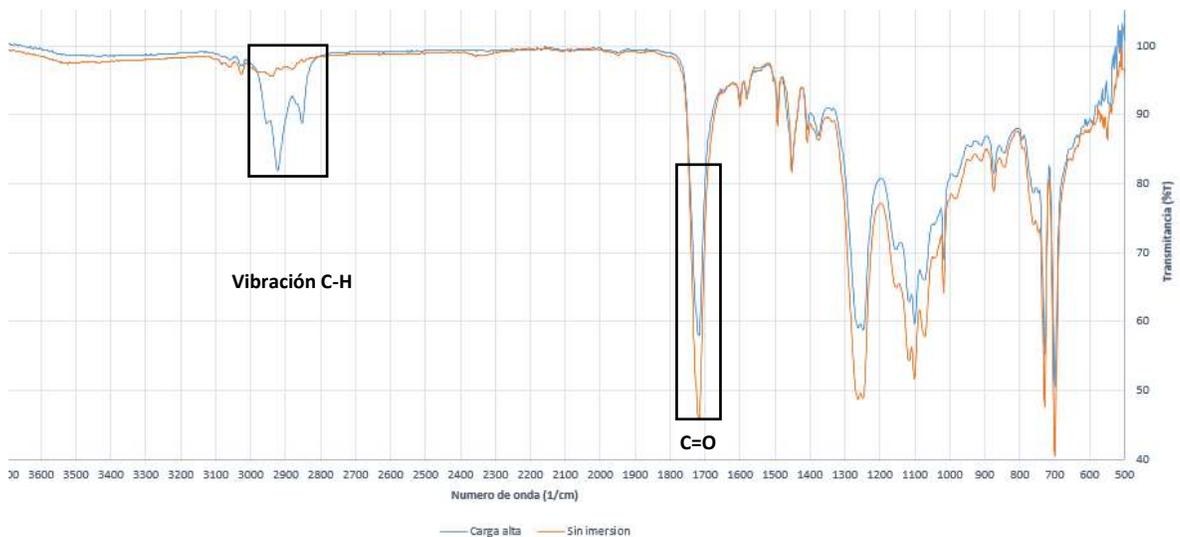
La concentración de microorganismos presentes en el medio pudo contribuir a la biodegradación del material por medio de residuos metabólicos que se produjeron por las condiciones óptimas en las que se mantuvieron las muestras durante el desarrollo experimental, además la susceptibilidad del material compuesto por el medio agresivo en el que se encontraba, pudo crear puntos susceptibles donde los microorganismos pudieron atacar el material compuesto.

El comportamiento del segundo material es similar al del primero, puesto que las bandas características asociados a los grupos esteres aromáticos del polímero pierden intensidad en un 16%, sin embargo, en la **sección 3.5.1.**, se puede observar que en la **figura 31**, este tipo de material compuesto (POS) tiende a tener una mayor absorción de las disoluciones en las que se encuentra expuesto y por ende en la banda entre 3600 -3100 cm^{-1} , que está relacionada

con el grupo funcional O-H (Humedad), se evidencia un aumento en la intensidad.

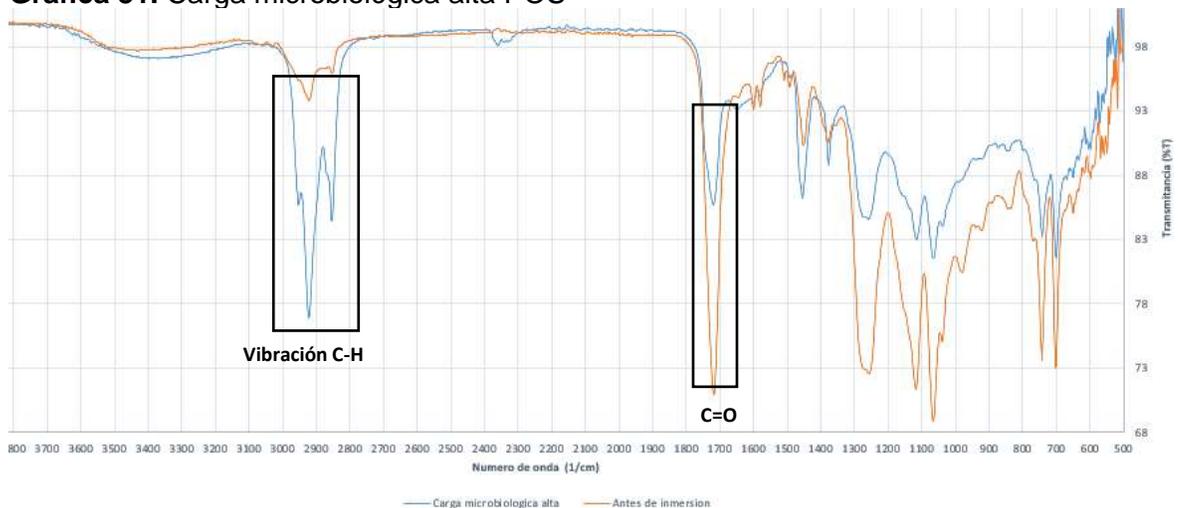
El crecimiento de las bandas que se encuentran entre 1450 – 1380 cm^{-1} está asociada a los compuestos aromáticos que originan el movimiento de tijera del grupo CH_2 del ácido isoftálico y los hidrocarburos aromáticos relacionados con el diésel.

Gráfica 30. Carga microbiológica alta POT



Fuente: elaboración propia

Gráfica 31. Carga microbiológica alta POS



Fuente: elaboración propia

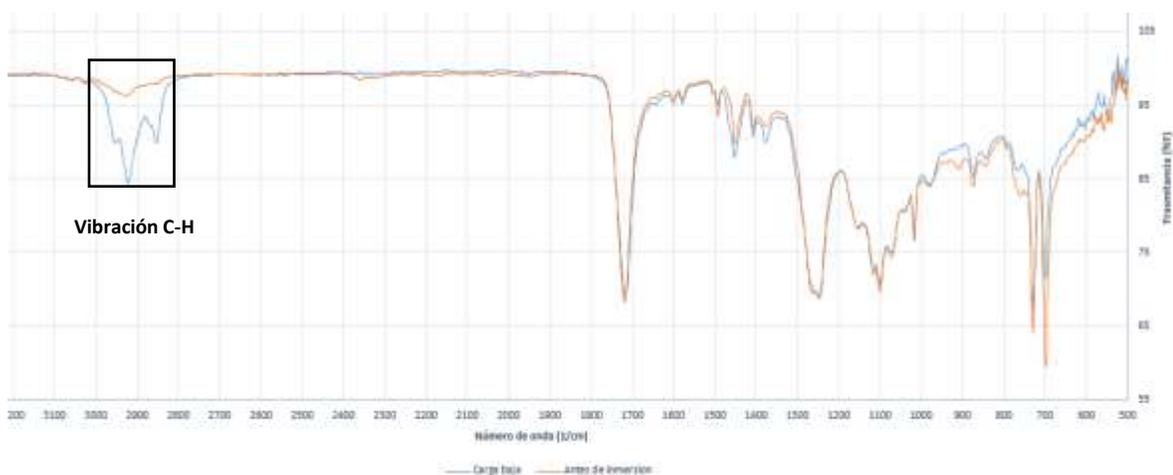
- **Carga microbiológica baja.** El material POT sumergido en el medio Diésel (B10) con carga microbiológica baja no refleja cambios significativos en la

estructura química como se observa en la **gráfica 32**, por tanto, se definió que el biocombustible con concentraciones bajas de microorganismos no representa un medio que altere las propiedades intrínsecas del material en un corto tiempo de exposición.

Por otro lado, se evidencia que el espectro obtenido del material POS podría contener errores analíticos, puesto que la intensidad de las bandas se muestran débiles; esto considerando que el equipo con el que se realizó el análisis requiere de una superficie uniforme para la obtención de un espectro con mayor intensidad y el material compuesto a evaluar presenta una superficie irregular (ver **figura 33**).

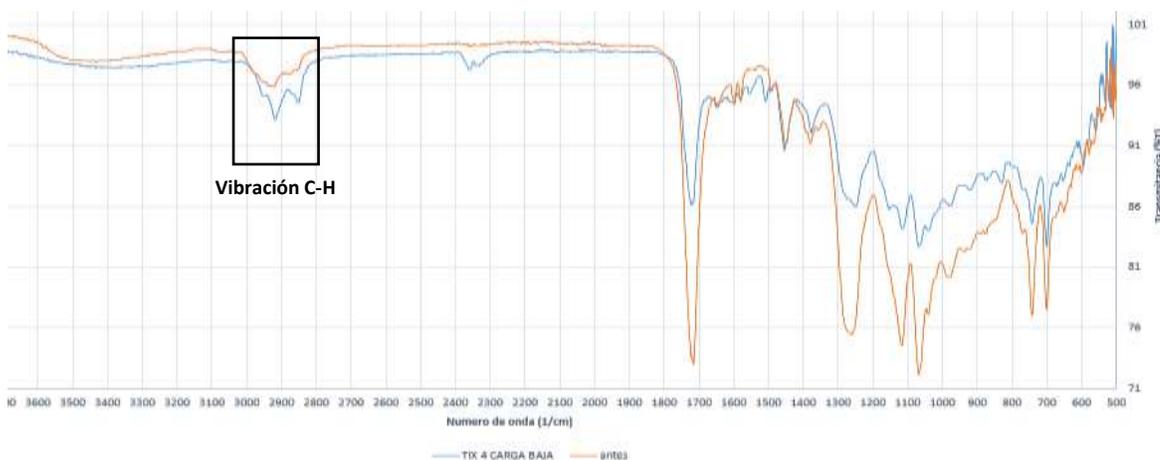
Como se mencionó anteriormente, el cambio de intensidad entre la banda 3100-2900 cm^{-1} se les atribuye a los grupos alifáticos característicos del Diésel (B10).

Gráfica 32. Carga microbiológica baja POT.



Fuente: elaboración propia

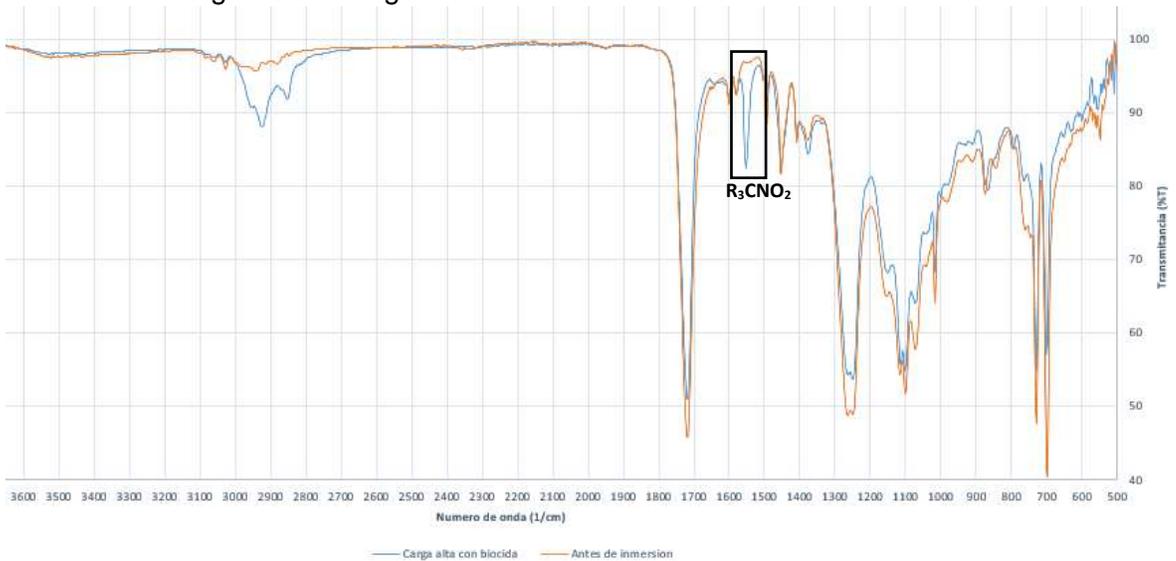
Gráfica 33. Carga microbiológica baja POS.



Fuente: elaboración propia

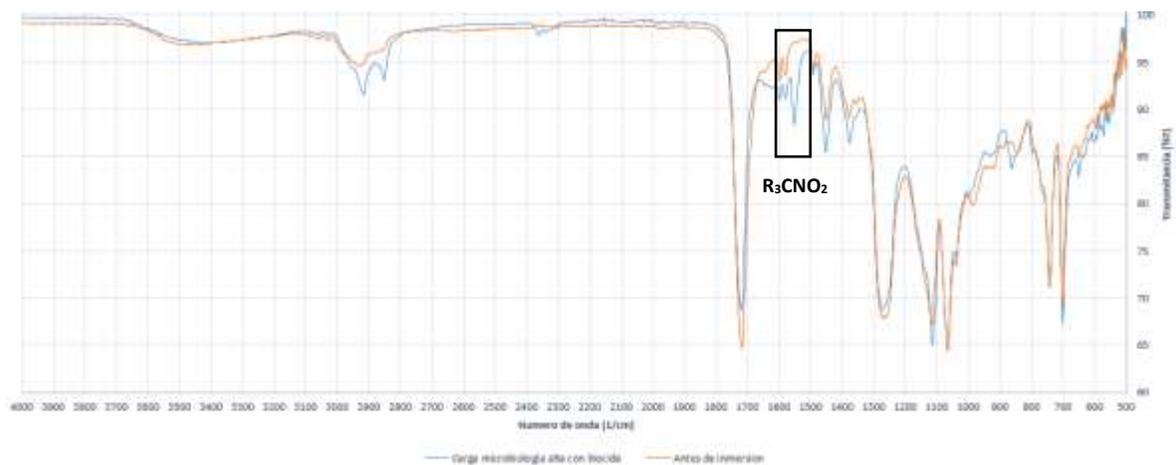
- Carga microbiológica alta con dosificación de biocida.** Después del análisis realizado sobre el espectro obtenido en el medio Diesel (B10) con carga microbiológica baja, era de esperarse que, con la dosificación del biocida en la muestra de carga microbiológica alta, el comportamiento del espectro fuera similar, puesto que la concentración de microorganismos disminuyó. No obstante, la **gráfica 34** y la **gráfica 35**, muestra un aumento en la banda 1550 cm^{-1} característica de los grupos nitroderivados saturados que componen la estructura del biocida. Dicho esto, se puede deducir que la absorción del combustible por parte del material pudo generar bandas relacionadas con residuos de biocida.

Gráfica 34. Carga microbiológica alta con biocida POT.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 35. Carga microbiológica alta con biocida POS



Fuente: elaboración propia

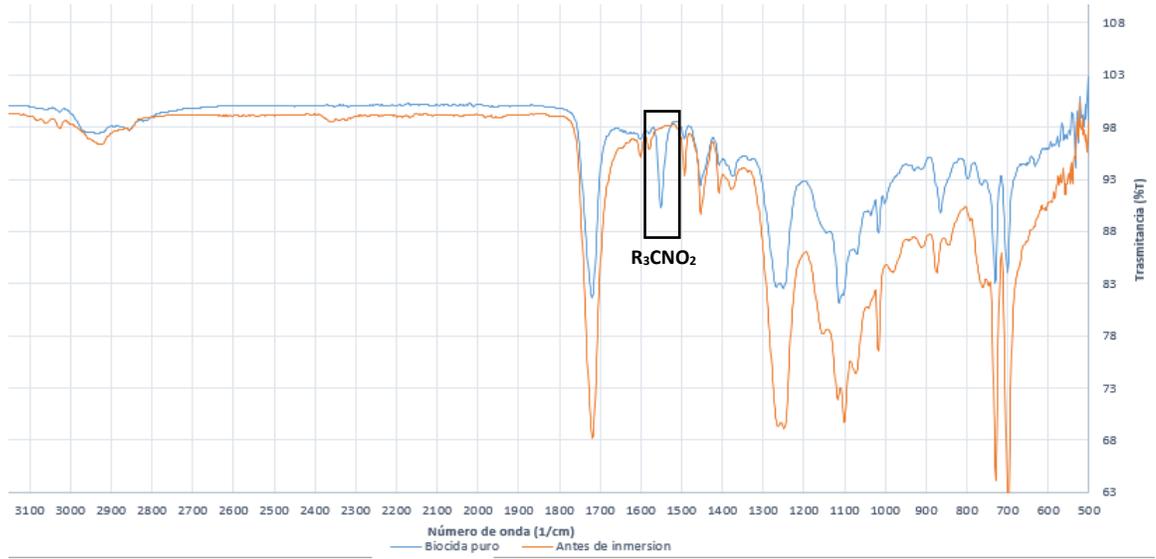
Después del análisis realizado sobre el espectro obtenido en el medio Diesel (B10) con carga microbiológica baja, era de esperarse que, con la dosificación del biocida en la muestra de carga microbiológica alta, el comportamiento del espectro fuera similar, puesto que la concentración de microorganismos disminuyó. No obstante, la **gráfica 34** y la **gráfica 35**, muestra un aumento en la banda 1550 cm^{-1} característica de los grupos nitroderivados saturados que componen la estructura del biocida. Dicho esto, se puede deducir que la absorción del combustible por parte del material pudo generar bandas relacionadas con residuos de biocida.

- **Biocida con una concentración del 100%.** Los materiales que fueron expuestos a biocida puro, se evaluaron después de la inmersión con el fin de diagnosticar la influencia del aditivo en su composición. Como se puede observar en la **gráfica 38** las bandas relacionadas a los grupos éster aromáticos (1700-1400 cm^{-1}) perdieron intensidad, esto debido a que los enlaces de su cadena principal son hidrolizados y disueltos desde la superficie no homogénea por la disolución alcalina¹¹⁰, provocando pérdida del material compuesto, principalmente en la interfase, debido a la disolución química, provocando una caída de indicadores mecánicos, incluso en tiempos cortos de exposición.

Con respecto al material POS se obtuvo un espectro con diferentes bandas asociadas a los grupos funcionales del biocida, debido a que absorbió la solución alcalina en mayor proporción. Las bandas generadas en 1550 cm^{-1} se asocian a los grupos funcional nitroderivados, la banda 1100 cm^{-1} se relaciona con grupos éter y en 860 cm^{-1} se encuentran las huellas de los principales grupos funcionales característicos del biocida como se puede apreciar en la **gráfica 37** y **gráfica 38**. Como podemos observar en el medio de degradación carga alta con biocida, las dosificaciones en el combustible no afectan el material compuesto, debido a que son totalmente solubles en combustible y parcialmente en agua, por ende, se recomienda aplicarla de forma diluida.

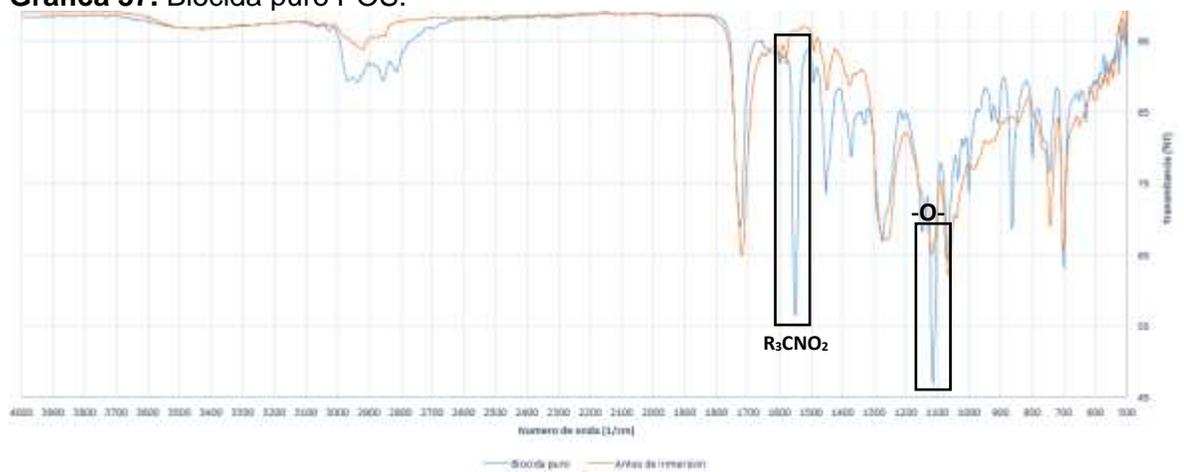
¹¹⁰ Chin, J. W., Nguyen, T. , Aouadi, K. (1999). "Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete Pore Solution in Composite Matrices." *Journal of Applied Polymer Science* 71: 483-492.

Gráfica 36. Biocida puro POT.



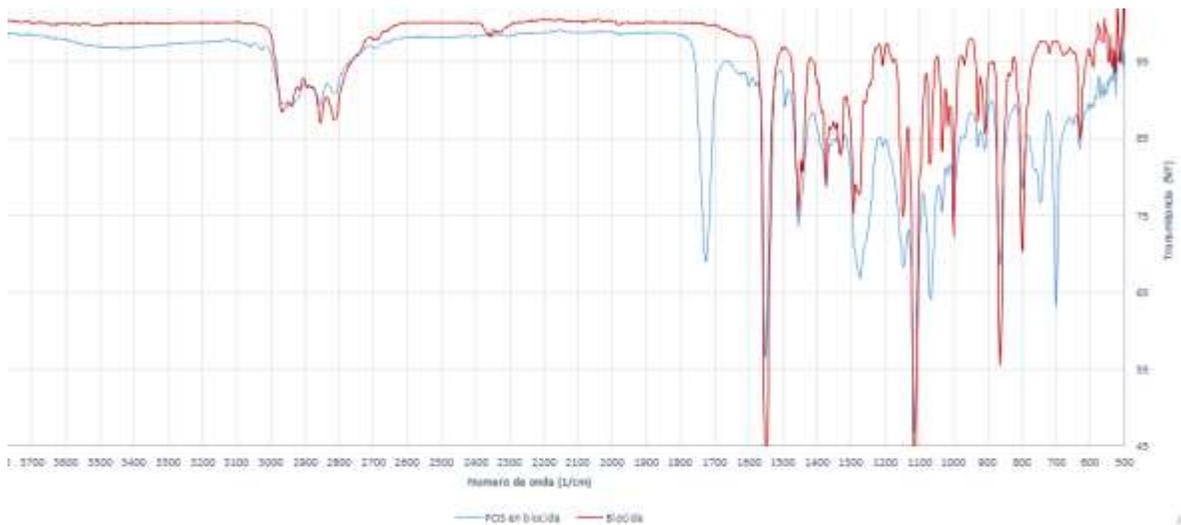
Fuente: elaboración propia

Gráfica 37. Biocida puro POS.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 38. Comparación entre espectroscopia del biocida y el material POS.



Fuente: elaboración propia

3.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). A fin de facilitar la comprensión sobre la degradación de los materiales compuestos sometidos a los diferentes medios, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA). El TGA nos permite caracterizar las propiedades químicas de los materiales en función de la temperatura, aportando información sobre la composición y la naturaleza del material. La caracterización se obtiene a partir del cambio de peso de una muestra sometida a un programa de temperaturas controlado. Mediante el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) es posible cuantificar la gradiente de variación del peso con la temperatura o con el tiempo, donde los cambios en el peso están expresados como picos, proporcionando la velocidad de la pérdida de peso¹¹¹. Las áreas de aplicación de este análisis incluyen los termoplásticos, elastómeros, termoestables, metales y cerámica, así como una amplia gama de análisis en las industrias química, alimentaria, farmacéutica y de la construcción. El TGA de las muestras se realizó en un analizador TGA/DCS 1 Strat System, Mettler Toledo (ver **figura 73**), siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN-ISO 11358.

Para el análisis, primero las muestras se dejaron a 30°C por 15 min para garantizar la atmósfera inerte en el horno, luego se realizó el calentamiento de 30°C a 510°C a una velocidad de 10°C·min⁻¹ y finalmente se dejó la muestra a 510°C por 2 min. Se usó nitrógeno como gas inerte a un flujo total de 40 ml·min⁻¹.

¹¹¹ Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Sahuquillo Navarro, O. (2012). Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

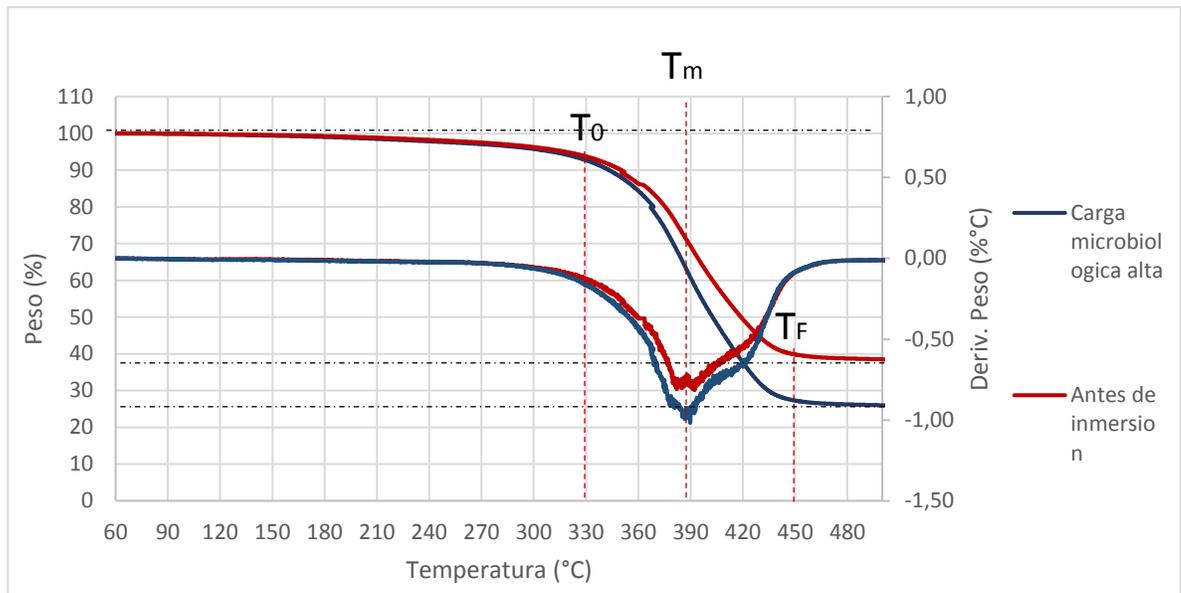
Figura 73. Analizador termogravimétrico (TGA/DSC1) de Mettler-Toledo International Inc.



Fuente: SELECTSCIENCE. TGA/DSC 1- Thermogravimetric Analyzer. Tomado de: <https://www.selectscience.net/products/tga+dsc-1---thermogravimetric-analyzer/?prodID=85803>

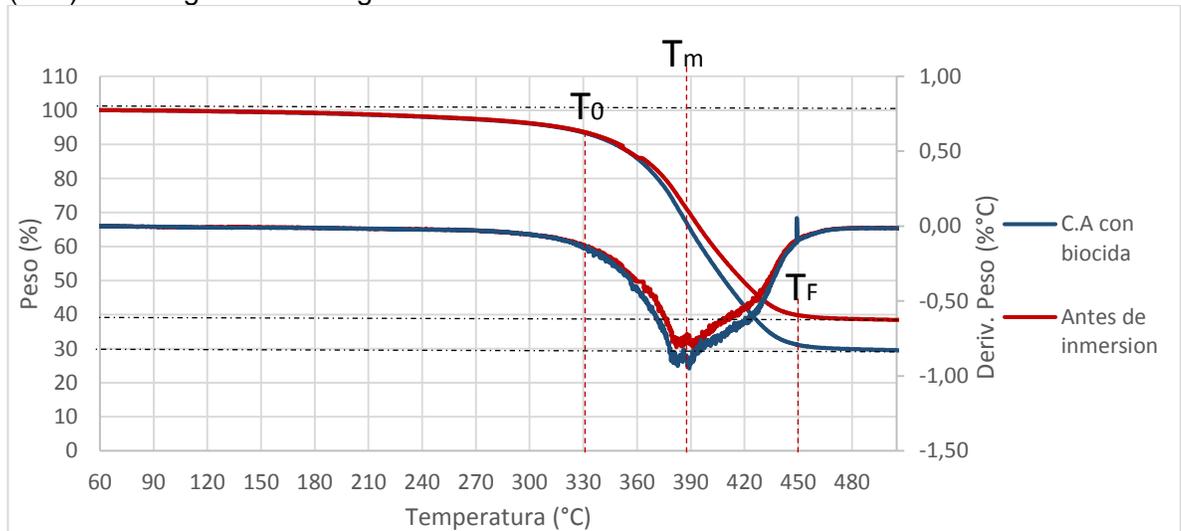
Cabe aclarar que no se hizo análisis termogravimétrico a la muestra sometida al medio, Diésel (B10) con carga microbiológica baja, dado que en los anteriores análisis realizados no mostraron cambios significativos con respecto a los otros medios de degradación y al material compuesto de referencia. A continuación, en la **figura 39**, **figura 40**, **figura 41** y **figura 42** se muestra los termogramas del compuesto POT expuesto a los diferentes medios de degradación.

Gráfica 39. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbológica alta.



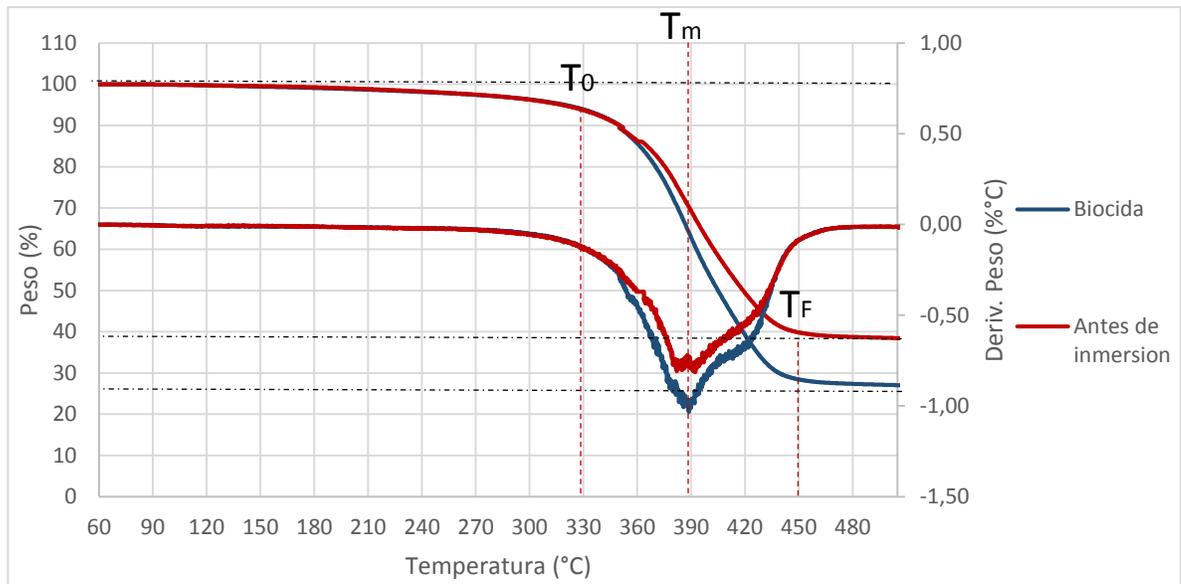
Fuente: elaboración propia

Gráfica 40. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbológica alta con dosificación de biocida.



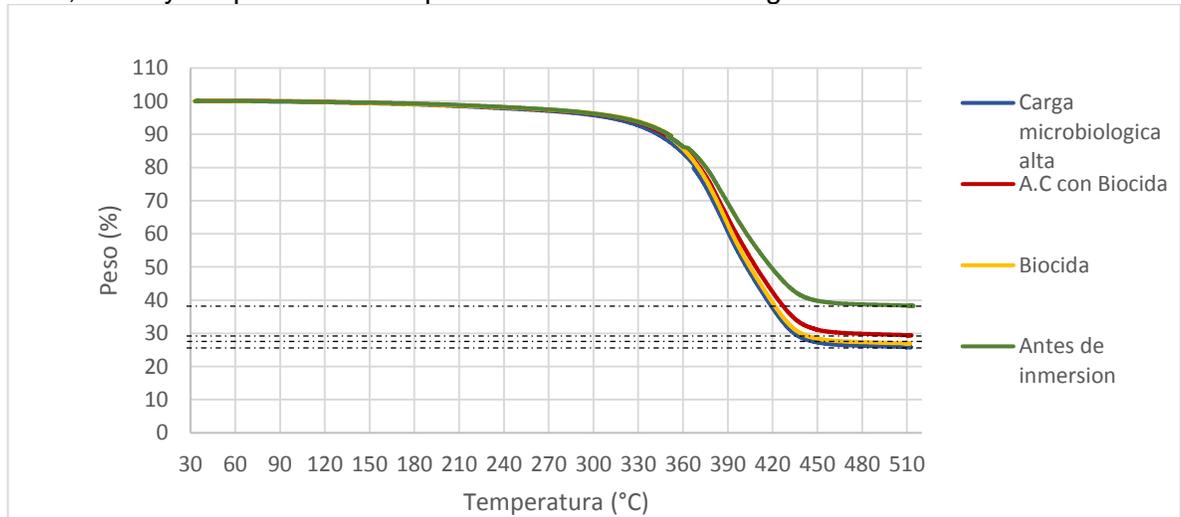
Fuente: elaboración propia

Gráfica 41. Termogramas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a biocida con concentración del 100%.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 42. Comparación entre las diferentes Curvas termogravimétricas del compuesto POT, antes y después de ser expuesto a los medios de degradación.

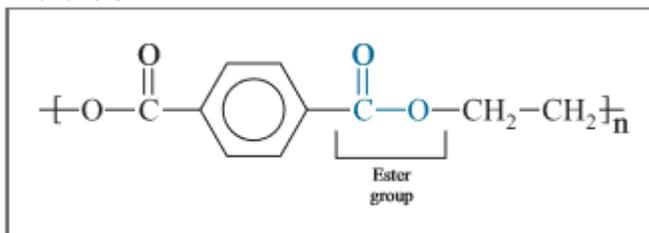


Fuente: elaboración propia

Para cada una de las muestras sometidas al análisis, después de ser expuestas a los diferentes medios de degradación, se evidenció una disminución en la masa de las muestras, frente al material de referencia. Dicho efecto se justifica, debido a que los enlaces tipo éster [RCOOR] de la cadena principal del poliéster insaturado (Ver **figura 74**) son hidrolizados por los medios de degradación, dejando al material con

porosidades y defectos superficiales que indican una seria pérdida de material orgánico en el polímero¹¹².

Figura 74. Grupo funcional éster del poliéster insaturado, que se rompe después del proceso de hidrólisis.



Fuente: Efecto de la degradación por inmersión en ácido nítrico sobre las propiedades de un poliéster reforzado con fibras de vidrio. Disponible en: revistas.uptc.edu.co

El comportamiento térmico de las muestras POT expuestas a los diferentes medios de degradación, mostraron que a temperaturas bajas o moderadas (<150°C) no hay volatilización de componentes de bajo peso molecular, generalmente relacionados con el agua contenida en el material compuesto o parte del plastificante del polímero. Entre 150 °C y los 300 °C se puede apreciar una pérdida de masa de aproximadamente 4%, asociado igualmente a componentes de bajo peso molecular como aditivos, plastificación o primeros productos de descomposición del polímero. Entre los 300 °C (To) y los 450°C (Tf) se presenta la mayor pérdida de masa, puesto que en este rango de temperatura inicia la descomposición térmica de la resina de poliéster y sus cenizas. Finalmente, a temperaturas mayores a 450 °C, corresponde al porcentaje de masa de residuos de material inorgánico (cenizas) y a la carga de fibra de vidrio (30%)¹¹³ (Ver **grafica 42**). La determinación del contenido de fibra de vidrio en el análisis termo gravimétrico resulta sencilla de identificar, puesto que no se descompone bajo las condiciones experimentales elegidas, mientras que la parte del polímero se degrada por completo¹¹⁴. Con respecto al comportamiento térmico del material POT expuesto a Diesel (B10) con carga microbológica alta, se

¹¹² EFECTO DE LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN ACIDO NÍTRICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN POLIÉSTER REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Investigación GEAM. [Consultado el 25 de octubre de 2019]. Disponible en: revistas.uptc.edu.co

¹¹³ Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts:II Behavior of polymeric materials. L. Baena, F. Jaramillo, J.A. Calderón. Corrosion and Protection Group, University of Antioquia, Calle 62, No. 52-59, Medellín, Colombia. [En línea]. [Consultado el 25 de octubre de 2019].

¹¹⁴ USERCOM. Información TA: Interpretación de curvas TGA. Ejemplo 1: Poliamida PA 6 reforzada con fibra de vidrio. [Consultado el 25 de octubre de 2019]. Disponible en: https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom13_0240929710242401_files/tausc13s.pdf

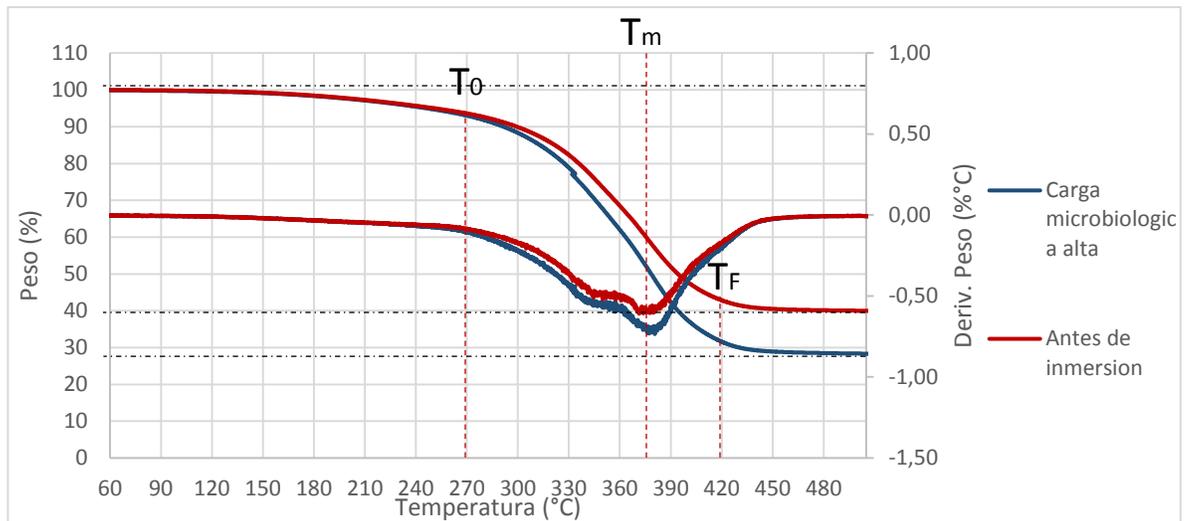
observa que la velocidad de degradación es mayor, dado que su estabilidad térmica se ve afectada por el medio de exposición, es decir, requiere un menor rango de temperatura para igualar el mismo porcentaje de descomposición (60%) del material compuesto de referencia, como se puede apreciar en la **gráfica 39**. Por otra parte, se produce una mayor pérdida de masa (72,3%), por lo cual se podría relacionar a las reacciones químicas de descomposición derivadas del efecto de degradación del medio.

Con relación a los materiales POT expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida y biocida con una concentración del 100%, presentaron un comportamiento térmico similar al medio de exposición anteriormente mencionado, puesto que su estabilidad térmica también se ve afectada por el medio de exposición. En el medio de degradación, Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida, se produce un 10% mayor de pérdida de masa con respecto al material de referencia. Por último, los materiales POT sometidos a biocida con una concentración del 100%, reflejaron un 11,7% mayor de pérdida de masa con respecto al material de referencia. Cabe recordar, que las resinas de poliéster insaturado no presentan un buen comportamiento de durabilidad frente a las soluciones alcalinas.

La temperatura en la cual se produce la velocidad de descomposición máxima (T_m) del material según la derivada de primer orden es de $390,1^{\circ}\text{C}$, sin embargo, no se puede apreciar de manera clara por la cantidad de datos que contiene la gráfica. La curva de DTG se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

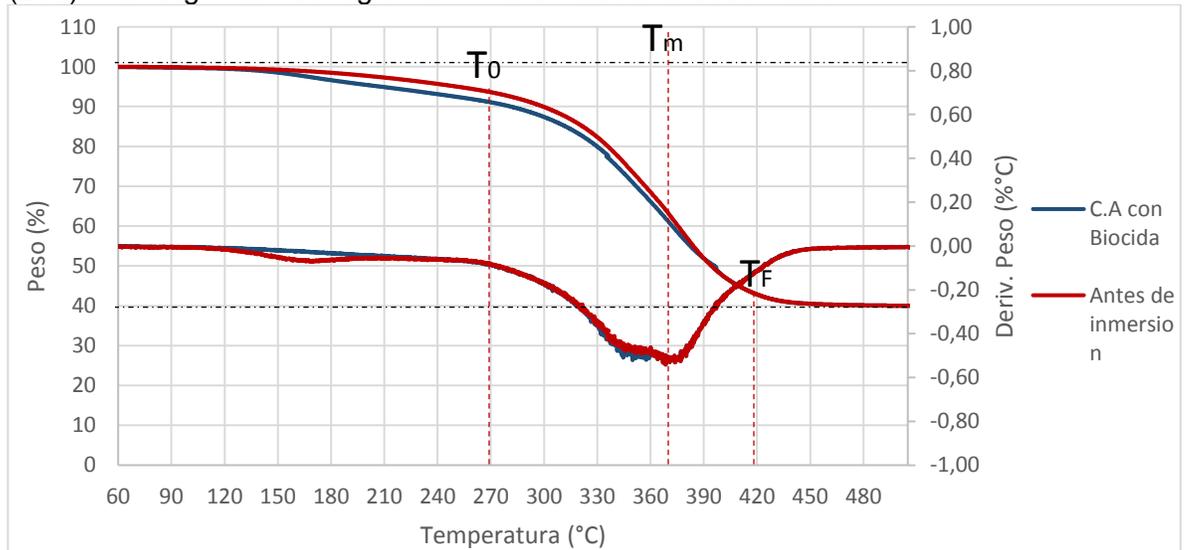
A continuación, la **figura 43**, **figura 44**, **figura 45** y **figura 46** muestran los termogramas del compuesto POS expuesto a los diferentes medios de degradación.

Gráfica 43. Termogramas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta.



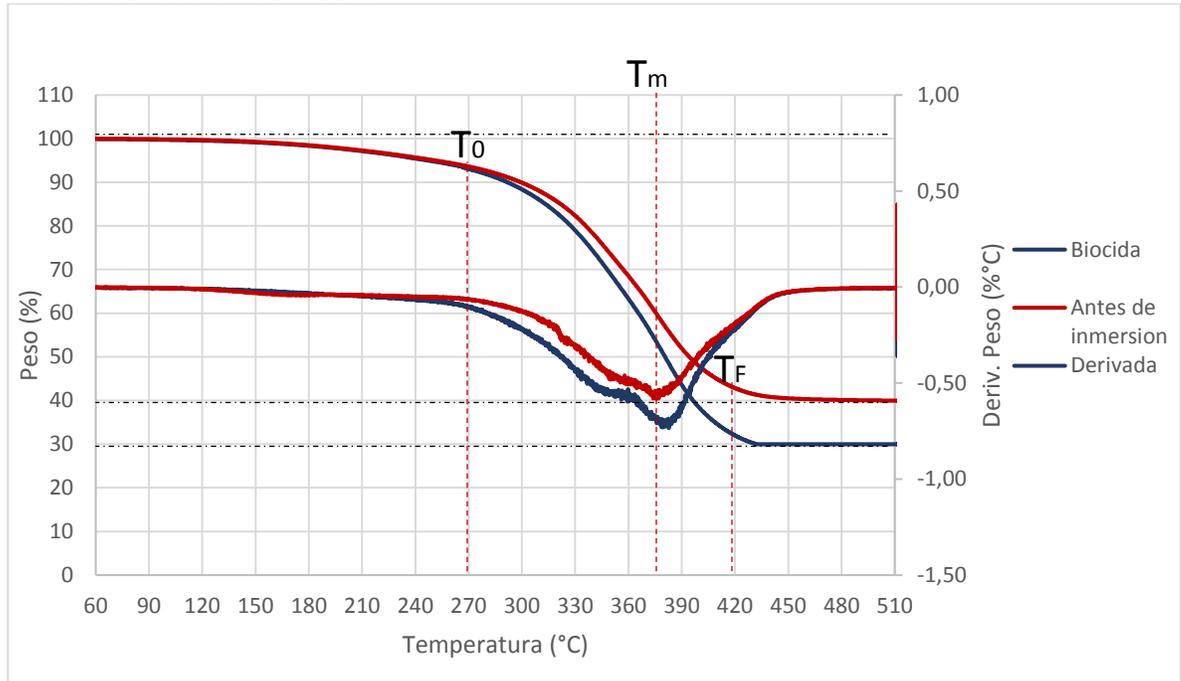
Fuente: elaboración propia

Gráfica 44. Termogramas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida.



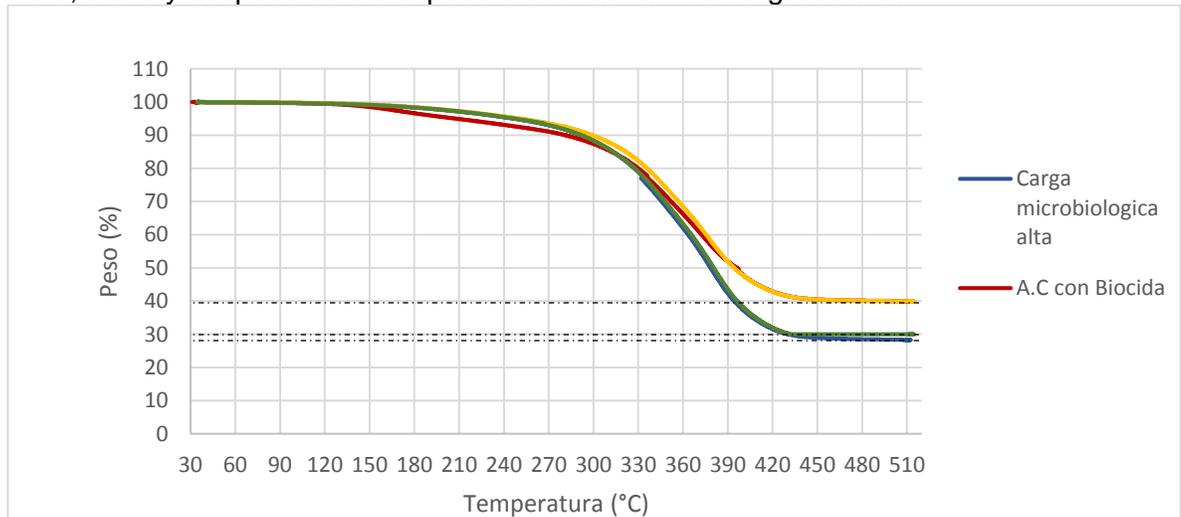
Fuente: elaboración propia

Gráfica 45. Termogramas del compuesto POS antes y después de ser expuesto a Biocida con concentración del 100%.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 46. Comparación entre las diferentes Curvas termogravimétricas del compuesto POS, antes y después de ser expuesto a los medios de degradación.



Fuente: elaboración propia

En cuanto al comportamiento térmico de las muestras POS expuestas a los diferentes medios de degradación, mostraron que a temperaturas bajas (<150°C) no hay volatilización de componentes de bajo peso molecular. Entre 150 °C y los 270 °C se puede apreciar una pérdida de masa de aproximadamente 6,7%,

exceptuando la muestra expuesta a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de biocida, presentado pérdida de masa de aproximadamente 9%, posiblemente indicando la absorción de biocombustible o humedad por parte del material compuesto. Entre los 270 °C (T_o) y los 435°C (T_f) se presenta la mayor pérdida de masa, puesto que en este rango de temperatura inicia la descomposición térmica de la resina de poliéster y sus cenizas. Finalmente, a temperaturas mayores a 435 °C, corresponde a la carbonización de compuestos hidrocarbonados, residuos de material inorgánico (cenizas) y a la carga de fibra de vidrio (30%)¹¹⁵ (Ver **grafica 46**).

Con respecto al comportamiento térmico del compuesto POS expuesto a los medios de degradación, Diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida puro, se evidencio que su estabilidad térmica se ve afectada por los medios de exposición, teniendo en cuenta que exhiben aproximadamente un 10% mayor de pérdida de masa con respecto al material de referencia. Por último, el material expuesto a diésel con carga microbiológica alta con dosificación de biocida no mostro cambios significativos en relación al material de referencia, no obstante, se observa que la curva termogravimétrica del compuesto POS perdió masa a temperaturas bajas, probablemente debido a que algunas sustancias de bajo peso molecular fueron extraídas por el biocombustible ocasionando este tipo de variación.

La temperatura en la cual se produce la velocidad de descomposición máxima del material según la derivada de primer orden es de 377°C (T_m). La curva de DTG se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se puede concluir que la temperatura de inicio y final de descomposición del material POT es mayor que la del material POS, demostrando mejor estabilidad y resistencia térmica frente a los diferentes medios de degradación. Mediante el análisis Termogravimétrico (TGA) se pudo corroborar que los medios de degradación más agresivos para los materiales compuestos fueron, Diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida con una concentración del 100%, debido a que las cenizas producidas después del proceso de descomposición contienen bajos porcentajes de masa del mismo. Además, se puede determinar que la respuesta térmica de estos materiales compuestos se ve afectada a medida que avanza el tiempo de exposición, ya que la resina de poliéster se volatiliza con mayor rapidez, por lo que se recomienda un mayor tiempo de exposición para observar cambios significativos en los materiales.

¹¹⁵ EFECTO DE LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN ACIDO NÍTRICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN POLIÉSTER REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Investigación GEAM. [Consultado el 25 de octubre de 2019].

4. ANALISIS FINANCIERO

La implementación de agentes biocidas se considera el mejor método correctivo para el control e inhibición de microorganismos que se pueden manifestar en los tanques de almacenamiento de combustible. Teniendo en cuenta los métodos preventivos que regularmente utilizan las EDS para llevar a cabo buenas prácticas de manejo, control y calidad, se realiza una evaluación de costos y gastos actuales con el fin de proponer una opción viable desde el punto de vista financiero, en donde se haga de manera efectiva la prevención de proliferación de microorganismos mediante la aplicación de agentes biocidas.

4.1 SITUACIÓN ACTUAL

Debido a que la agresividad de los microorganismos puede generar diferentes grados de deterioro en el material que recubre los tanques de almacenamiento, es posible que las EDS deban enfrentarse a diferentes escenarios de mayores costos de operación a corto y mediano plazo. La empresa Mateus Sendoya LTDA suministró la información necesaria para realizar el análisis actual de una EDS. A continuación, se darán a conocer los riesgos que pueden llegar a presentar las EDS tanto en los tanques de almacenamiento como en la calidad del combustible.

4.1.1 Costos operacionales actuales de las EDS. Para este análisis, se tuvo en cuenta los costos anuales de operación que normalmente realiza una estación de servicio en mantenimientos correctivos (drenajes, filtros, lavados) para tanques de almacenamiento de combustible con una capacidad de 12.000 galones, y así mismo, la pérdida y disposición del producto durante estos. Cabe mencionar que los costos operacionales pueden variar según la capacidad del tanque de almacenamiento.

Tabla 20. Costos anuales operacionales de la EDS.

Descripción	Frecuencia	Costo
Actividades de mantenimiento correctivo		\$ 7.100.000
Drenajes	3 meses	\$ 5.600.000
Cambio de filtros	Anual	\$ 1.500.000
Producto y Disposición		\$ 2.546.082
Perdida de producto por cambio de filtros	Anual	\$ 541.200
Perdida de producto por mantenimiento	Anual	\$ 1.853.200
Disposición de residuos	Anual	\$ 692.882
Costos actuales de operación		\$ 9.646.082

Fuente: elaboración propia

En la **Tabla 20** se puede observar los costos anuales de operación que implican las actividades correctivas que realiza una EDS. Los valores mencionados anteriormente incluyen los gastos de la mano de obra y el personal encargado de

realizar los mantenimientos correctivos (drenajes y cambios de filtros) pertinentes. En este caso, se realiza un drenaje de fondos cada tres meses y un cambio en promedio de 5 filtros mensualmente, lo cual genera una pérdida de producto de aproximadamente de 66 gal/año y 226 gal/año por efecto de mantenimientos, producto que debe disponerse posteriormente. Cabe mencionar que la pérdida anteriormente descrita está directamente relacionada con el costo total a la venta del producto puesto que incluye el margen de ingreso al productor del combustible, transporte, venta al distribuidor mayorista, entre otros.¹¹⁶

Para realizar el flujo de caja (Ver **tabla 21**), no se tuvo en cuenta los ingresos de la EDS ni el incremento del porcentaje anual de ventas de combustibles puesto que es una relación costo beneficio. Tampoco se consideraron los gastos referentes a impuestos, compra de producto, personal, entre otros, debido a que solamente se quiere evaluar los costos operacionales relacionados con la calidad del combustible; esto quiere decir que solamente se tomó en cuenta el 50% del margen minorista debido a que el porcentaje restante está destinado a lo anteriormente mencionado.

Es importante aclarar que para realizar un análisis de costos operacionales se debe incluir el personal encargado de realizar los mantenimientos, por ende, los costos evaluados incluyen los gastos de las personas requeridas para dicha actividad. El 50% del margen minorista que no se tomó en cuenta se relaciona el personal como las personas encargadas de la EDS más no de las necesarias para cumplir con los mantenimientos correctivos que se llevan a cabo en los tanques de almacenamiento.

Tabla 21. Flujo de caja con proyección a 5 años.

FLUJO DE CAJA	Actual				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversion	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 7.100.000	-\$ 7.174.550	-\$ 7.249.883	-\$ 7.326.007	-\$ 7.402.930
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Producto y disposicion	-\$ 2.546.082	-\$ 2.572.816	-\$ 2.599.831	-\$ 2.627.129	-\$ 2.654.714
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Actividades de control e inhibicion de contaminacion microbiologica	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 9.646.082	-\$ 9.747.366	-\$ 9.849.713	-\$ 9.953.135	-\$ 10.057.643

Fuente: elaboración propia

¹¹⁶ AES COLOMBIA. Estructura precios combustibles para Antioquia. Febrero 2019. Tomado de: <http://aescolombia.com.co/wp-content/uploads/2019/02/02-2019-ESTRUCTURA-PRECIOS-COMBUSTIBLES-PARA-ANTIOQUIA.pdf>

4.1.2 Sanciones. Según el artículo 25 de la ley 1753 de 2015, los agentes de distribución de combustibles que incumplan las órdenes preestablecidas por el Ministerio de Minas y Energía serán objeto de imposición de sanciones que van desde los 10 hasta los 2000 SMMLV con suspensión de 10 a 90 días calendario.¹¹⁷

A continuación, se muestran en la **tabla 22** los gastos anuales adicionales que debería asumir una EDS suponiendo una sanción de 10 SMMLV con 10 días hábiles (15 días calendario) de suspensión del servicio.

Tabla 22. Gastos EDS con una sanción.

Descripción	Costo
Sanciones	\$ 13.022.470
Multa (10 SMLV)	\$ 8.281.160
Perdida de venta (10 días hábiles)	\$ 4.741.310
Costo de la operación con sanción	\$ 22.668.552

Fuente: elaboración propia

Respecto al flujo de caja, se consideró una sanción en el año cuatro por transgresión de la norma que especifica las buenas prácticas de manejo de combustible, ya que se pretende que la EDS realice un lavado de tanque con entrada al espacio confinado en el año siguiente con el fin de evitar sanciones posteriores como se observa en la **tabla 23**.

Tabla 23. Flujo de caja con sanción.

FLUJO DE CAJA	Sanción				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversion	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 7.100.000	-\$ 7.174.550	-\$ 7.249.883	-\$ 7.326.007	-\$ 7.402.930
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Producto y disposición	-\$ 2.546.082	-\$ 2.572.816	-\$ 2.599.831	-\$ 2.627.129	-\$ 4.235.135
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	-\$ 22.668.552	\$ -
Actividades de control e inhibición de contaminación microbologica	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 9.646.082	-\$ 9.747.366	-\$ 9.849.713	-\$ 32.621.688	-\$ 11.638.064

Fuente: elaboración propia

¹¹⁷ COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPÚBLICA. Ley 1753 (09, junio, 2015). Por la cual se expide el Plan Nacional de Desarrollo 2014 – 2018 “Todos por un nuevo país”. Diario oficial. Bogotá D.C., 2015. No 49.358.

4.1.3 Riesgos por daño de tanque. Existen diversos riesgos que pueden presentar las EDS por deterioro del tanque de almacenamiento; este puede ser provocado por el crecimiento y desarrollo de microorganismos debido a las malas prácticas de control de calidad del producto. Según el grado de biodegradación que presenta el tanque, se realizan tres tipos de mantenimientos correctivos los cuales se muestran a continuación en el **tabla 24**.

Tabla 24. Gastos por mantenimiento correctivo.

Descripción	Costo
Recubrimiento de tanque (Retank)	\$ 31.241.310
Lavado	\$ 1.500.000
Operación	\$ 25.000.000
Perdida de ventas	\$ 4.741.310
Parches	\$ 13.712.611
Lavado	\$ 1.500.000
Operación	\$ 10.000.000
Perdida de ventas	\$ 2.212.611
Cambio de Tanque	\$ 127.902.184
Obra civil	\$ 65.000.000
Operación	\$ 55.000.000
Perdida de ventas	\$ 7.902.184

Fuente: elaboración propia

Para realizar el flujo de caja de cada escenario, se tuvieron en cuenta los costos de manufactura, así como el lavado con entrada al espacio confinado que se debe realizar previamente a la operación. La pérdida de ventas ocasionada por la suspensión de actividades de la EDS se relaciona directamente con el precio del margen minorista reducido al 50% debido a que el porcentaje restante va destinado a pago de nómina, inventario, entre otros gastos.

A continuación, la **tabla 25**, **tabla 26** y **tabla 27** muestran los diferentes flujos de caja por cada mantenimiento correctivo.

Tabla 25. Flujo de caja con revestimiento (retank).

FLUJO DE CAJA	Retank				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversión	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 7.100.000	-\$ 7.174.550	-\$7.249.883	-\$ 7.326.007	-\$ 1.502.691
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	-\$ 32.916.286
Producto y disposición	-\$ 2.546.082	-\$ 2.572.816	-\$2.599.831	-\$ 2.627.129	-\$ 1.162.314
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Actividades de control e inhibición de contaminación microbiológica	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 9.646.082	-\$ 9.747.366	-\$9.849.713	-\$ 9.953.135	-\$ 35.581.290

Fuente: elaboración propia

Tabla 26. Flujo de caja parche.

FLUJO DE CAJA	Parche				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversión	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 7.100.000	-\$ 7.174.550	-\$7.249.883	-\$ 7.326.007	-\$ 1.502.691
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	-\$ 14.447.801
Producto y disposición	-\$ 2.546.082	-\$ 2.572.816	-\$2.599.831	-\$ 2.627.129	-\$ 1.162.314
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Actividades de control e inhibición de contaminación microbiológica	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 9.646.082	-\$ 9.747.366	-\$9.849.713	-\$ 9.953.135	-\$ 17.112.806

Fuente: elaboración propia

Tabla 27. Flujo de caja cambio de tanque.

FLUJO DE CAJA	Cambio de tanque				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversión	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 7.100.000	-\$ 7.174.550	-\$7.249.883	-\$ 7.326.007	-\$ 1.502.691
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	-\$ 134.759.549
Producto y disposición	-\$ 2.546.082	-\$ 2.572.816	-\$2.599.831	-\$ 2.627.129	-\$ 1.162.314
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Actividades de control e inhibición de contaminación microbiológica	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 9.646.082	-\$ 9.747.366	-\$9.849.713	-\$ 9.953.135	-\$ 137.424.553

Fuente: elaboración propia

Como se observa en los anteriores flujos de caja, los diferentes mantenimientos correctivos se contemplaron en el año 5 considerando que se pueden realizar a largo plazo debido a la reducción de la vida útil que puede experimentar un tanque de almacenamiento. Es importante resaltar que el mantenimiento preventivo y la

pérdida de producto de este mismo año se ve reducida, puesto que no se realizan drenajes de fondo a causa del lavado inicial que se efectúa en cada mantenimiento correctivo.

4.2 SITUACIÓN PROPUESTA

La propuesta de este proyecto se fundamenta en la implementación de agentes biocidas con el fin de obtener menores costos de operación y prevenir posibles riesgos a futuro.

4.2.1 Inversión. Con el fin de mejorar la situación actual de las EDS, es necesario realizar una inversión inicial que incluya procedimientos de lavado y dosificaciones de agentes biocidas, así como el acondicionamiento del tanque de almacenamiento de combustible para mantener una trazabilidad sobre la calidad del producto como se observa en la **tabla 28**.

Tabla 28. Inversión para uso de agentes biocidas.

Inversión	Costo
Lavado de tanque con ingreso	\$ 1.500.000
Tratamiento de choque	\$ 2.200.000
Tratamiento preventivo	\$ 3.456.660
Compra de equipos de control	\$ 1.850.000
Modificaciones del tanque	\$ 850.000
Día de parada de la EDS	\$ 316.087
Total	\$ 10.172.747

Fuente: elaboración propia

4.2.2 Costos operacionales situación propuesta. Debido a la eliminación de carga microbiológica por el efecto del uso de biocidas, la cantidad de drenajes que se realizan anualmente disminuyen por la reducción de borras, lodos y sedimentos que puede presentar el fondo del tanque de almacenamiento. Como consecuencia de lo anterior, los cambios de filtros se ven reducidos en un 50% por la mitigación de sólidos suspendidos. Si los drenajes de fondo se ven disminuidos, la pérdida de producto y disposición también lo hará.

A continuación, se muestra la **tabla 29** en donde se muestra el costo total de actividades de mantenimiento correctivo teniendo en cuenta la situación propuesta.

Tabla 29. Costos anuales operaciones de la situación propuesta.

Descripción	Frecuencia	Costo
Actividades de mantenimiento correctivo		\$ 2.150.000
Drenaje	Anual	\$ 1.400.000
Cambio de filtros	Anual	\$ 750.000
Producto y Disposición		\$ 867.690
Perdida de producto por mantenimiento	Anual	\$ 434.600
Disposición de residuos	Anual	\$ 162.490
Perdida de producto por cambio de filtros	Anual	\$ 270.600
Costos actuales de operación		\$ 3.017.690

Fuente: elaboración propia

4.2.3 Flujo de caja. Para la evaluación del flujo de caja con la implementación de la situación propuesta, se tuvo en cuenta la inversión inicial en el año 1 como se observa en la **tabla 30**:

Tabla 30. Caja de flujo de situación propuesta.

FLUJO DE CAJA	Situación propuesta				
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INGRESOS	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Inversion	-\$ 10.172.747	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
EGRESOS (Costos y gastos)					
Mantenimiento correctivo en combustible	-\$ 586.000	-\$ 2.172.575	-\$ 2.195.387	-\$ 3.734.189	-\$ 2.257.648
Mantenimiento correctivo en tanques de almacenamiento	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Producto y disposición	-\$ 703.690	-\$ 876.801	-\$ 886.007	-\$ 895.310	-\$ 904.711
Sanciones	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Actividades de control e inhibición de contaminación microbologica	\$ -	-\$ 3.779.492	-\$ 3.819.177	-\$ 3.859.278	-\$ 3.899.801
FLUJO DE CAJA (INGRESOS-EGRESOS)	-\$ 11.462.437	-\$ 6.828.868	-\$ 6.900.571	-\$ 8.488.777	-\$ 7.062.159

Fuente: elaboración propia

Dentro de los procedimientos de seguimiento de producto, se tuvo en cuenta las dosis de mantenimiento que se realizan cada tres meses y los análisis microbiológicos tres veces al año en caso de que la EDS presente inconvenientes. La reducción de drenajes se ven reflejados en la implementación de lavados de tanque en intervalos de dos años.

Pese a que los flujos de caja tienen un valor negativo, siguen siendo menores a las anteriores situaciones (situación actual y riesgos). Esto evidencia que las EDS obtendrán un beneficio económico por medio del ahorro de los costos anuales operacionales.

Para calcular las utilidades que tendrá la EDS, se tuvo en cuenta la disminución de costos con respecto a la situación propuesta. El valor del ahorro se traducirá como la utilidad neta por cada año como se muestra en la **tabla 31**:

Tabla 31. Beneficio anual con respecto a la situación propuesta.

Situación propuesta	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Beneficio Situación actual	-\$ 1.816.355	\$ 2.918.498	\$ 2.949.142	\$ 1.464.358	\$ 2.995.484
Beneficio Situación sancion	-\$ 1.816.355	\$ 2.918.498	\$ 2.949.142	\$ 24.132.911	\$ 4.575.905
Beneficio reparación (Retank)	-\$ 1.816.355	\$ 2.918.498	\$ 2.949.142	\$ 1.464.358	\$ 28.519.131
Beneficio reparación (Parches)	-\$ 1.816.355	\$ 2.918.498	\$ 2.949.142	\$ 1.464.358	\$ 10.050.646
Beneficio cambio de tanque	-\$ 1.816.355	\$ 2.918.498	\$ 2.949.142	\$ 1.464.358	\$ 130.362.394

Fuente: elaboración propia

Para evaluar la viabilidad del proyecto, se calculó el valor presente neto (VPN) para cada escenario y así mismo, la tasa interna de retorno (TIR) como se aprecia en la **tabla 32**.

Tabla 32. TIR Y VPN para cada escenario.

Situación propuesta	TIR	VPN
Beneficio Situación actual	149%	\$5.320.399,29
Beneficio Situación sanción	235%	\$20.295.192,73
Beneficio reparación (Retank)	190%	\$19.421.427,49
Beneficio reparación (Parches)	164%	\$9.218.158,96
Beneficio cambio de tanque	262%	\$75.686.690,38

Fuente: elaboración propia

Los resultados positivos tanto de la TIR como el VPN indican la viabilidad financiera de la situación propuesta. Para este caso, la tasa de interés seleccionada (12,6%) es inferior a los resultados obtenidos de la tasa interna de retorno y a su vez, el valor presente neto muestra un beneficio en cuanto a costos y gastos a través del tiempo estipulado.

El mayor beneficio obtenido se encuentra en el caso de la sanción y el cambio de tanque, pues muestran los porcentajes más altos respecto a las demás situaciones.

5. CONCLUSIONES

- Según el diagnóstico realizado a 7 EDS, se pudo concluir que, tras el muestreo realizado en los tanques de almacenamiento, los análisis de calidad de combustible estaban fuera de los parámetros establecidos por la norma.
- A través de las encuestas realizadas, se comprobó el desconocimiento de la presencia de contaminación microbiológica en los tanques de almacenamiento y de igual forma, las malas prácticas de manejo de combustible por parte de las EDS.
- Por medio de las inspecciones con cámara realizadas a los tanques de almacenamiento que contienen Diésel (B10), se demostró la realidad que presentan las EDS frente a las consecuencias que provoca el crecimiento microbiológico en sus tanques subterráneos
- La caracterización mecánica de los materiales compuestos antes de ser expuestos a los medios de degradación, mostraron que los materiales POT tienen mejores propiedades mecánicas frente a los materiales POS, obteniendo mayores indicadores de resistencia a tracción, módulo de elasticidad y Dureza Barcol.
- Todos los medios de degradación utilizados en la inmersión de los materiales compuestos, provocaron pérdidas en las propiedades mecánicas con respecto al material de referencia, en el tiempo de exposición (720h). La degradación en polímeros reforzados con fibra de vidrio hace referencia a cambios irreversibles en las propiedades mecánicas del mismo.
- Las pérdidas de los materiales compuestos en términos de resistencia son inferiores a las de rigidez, indicando que los compuestos son menos sensibles a la variación en valores de resistencia a tracción que al módulo elástico.
- La matriz de resina basada en ácido Tereftálico (POT) presentó indicadores de pérdidas de propiedades de tracción y dureza inferiores a los de la resina basada en ácido isoftálico (POS), resistiendo mejor el efecto de la degradación, debido a su estructura química.
- Al evaluar el biocida 2, se encontró que fue totalmente efectivo en el control e inhibición de carga microbiológica, en la concentración y en el tiempo evaluado.
- Los medios Diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida con una concentración del 100%, provocaron mayor deterioro en los materiales compuestos, independientemente de la resina utilizada como matriz. Esto evidencia que este tipo de materiales son susceptibles a la biodegradación y a

las disoluciones con carácter alcalino, pues suponen un riesgo mayor al reducir de forma considerable su vida útil en tiempos de exposición cortos.

- Los materiales compuestos expuestos a los medios, diésel (B10) con carga microbiológica alta y dosificación de biocida y diésel (B10) con carga microbiológica baja, provocaron desgaste en menor proporción, esto demuestra que este tipo de materiales están diseñados para resistir medios orgánicos y dosificaciones preestablecidas de biocida.
- La temperatura de inicio y final de descomposición del material POT es superior que la del material POS, demostrando mejor estabilidad térmica frente a los diferentes medios de degradación.
- Mediante el análisis Termogravimétrico (TGA) se pudo demostrar que los medios de degradación más agresivos para los materiales compuestos fueron, Diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida con una concentración del 100%, puesto que las cenizas producidas después del proceso de descomposición contienen bajos porcentajes de masa del mismo.
- La respuesta térmica de los materiales compuestos expuestos a los diferentes medios de degradación se vio afectada a medida que avanza el tiempo de exposición, ya que la resina de poliéster se volatiliza con mayor rapidez.
- Mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se confirmó que los medios de degradación más agresivos fueron el diésel (B10) con carga microbiológica alta y biocida con concentración del 100%, esto se evidenció en la disminución del espectro asociado a la banda 1716 cm^{-1} , referente al rompimiento de los enlaces éster del polímero por medio de mecanismos de hidrólisis, generando cadenas alifáticas asociadas a la banda entre 2800 y 3100 cm^{-1} .
- Por medio del FTIR se demostró que la estructura química de los materiales compuestos sometidos a carga microbiológica baja y a carga alta con dosificación de biocida no se vio afectada por los medios de exposición, esto se comprueba con el comportamiento espectral similar del efecto que tienen los dos medios en los cuales se sometieron las probetas.
- El material POS tiende a absorber mayor cantidad del medio químico en el que está inmerso, esto se evidencia en la ganancia de masa de las probetas y además en las trazas de combustible y biocida que se encontraron en el FTIR.
- La viabilidad financiera (VPN y TIR) de la situación propuesta frente a la situación actual y a los diferentes escenarios de riesgo, comprueba que la inversión inicial que debe realizar la EDS para la implementación del uso de

biocidas reduce los costos y gastos adicionales correspondientes a mantenimientos correctivos, pago de sanciones y a su vez gastos anuales operacionales por control de calidad de combustible.

- La aplicación de agentes biocidas es el mejor método correctivo (dosificación de choque) y preventivo (dosificación preventiva) para el control microbiológico en tanques de almacenamiento de las EDS, debido a que los métodos utilizados actualmente como sistemas de filtración y drenajes, no son suficientes para combatir esta problemática de raíz, y por consiguiente generan mayores costos de operación.

6. RECOMENDACIONES

- En la caracterización mecánica de tracción, se recomienda utilizar un extensómetro como complemento para evitar errores de medición en el módulo elástico.
- Como complemento a los ensayos mecánicos, se recomienda realizar ensayos de flexión impacto con el fin de obtener mayor información sobre las propiedades y los cambios que puede sufrir el material.
- Se recomienda mayores tiempos de exposición en los diferentes medios de degradación para observar cambios morfológicos y estructurales más significativos.
- Dentro del tiempo de exposición, se recomienda realizar diferentes análisis de caracterización química, mecánica y térmica en intervalos de tiempo definidos para llevar una tendencia de la degradación del material en función del tiempo.
- Para conseguir menor desviación de los datos obtenidos, se recomienda mayor cantidad de replicas por cada medio de exposición.
- Considerando la agresividad de las soluciones alcalinas (biocida) en el material, se recomienda dosificar el producto siguiendo la ficha técnica del fabricante.
- Para evitar residuos del medio de exposición en el material, se recomienda un mayor tiempo de secado con el fin de contrastar correctamente los resultados de la degradación de la probeta en los diferentes análisis.
- Para llevar a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) se recomienda aumentar el rango de temperatura de descomposición entre 30 y 800°C con el fin observar mayor deterioro en las cenizas del polímero y la carga de fibra de vidrio.
- Se recomienda realizar el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) como complemento de los análisis posteriores a la inmersión con el objeto de observar cambios microestructurales.
- Después de la implementación de agentes biocidas en tanques de almacenamiento de combustible, se recomienda que las EDS lleven una trazabilidad de la calidad del producto por medio de constantes muestreos.

BIBLIOGRAFÍA

AES COLOMBIA. Estructura precios combustibles para Antioquia. Febrero 2019. Tomado de: <http://aescolombia.com.co/wp-content/uploads/2019/02/02-2019-ESTRUCTURA-PRECIOS-COMBUSTIBLES-PARA-ANTIOQUIA.pdf>

AGARWAL, B. D. & BROUTMAN, L. T. (1990). In Analysis and Performance of Fiber Composites (2nd edn). John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. pp. I-362.

AKAY, M., S. K. AH MUN, ET AL. (1997). "Influence of moisture on the thermal and mechanical properties of autoclaved and oven-cured Kevlar-49/epoxy laminates." Composites Science and Technology 57(5): 565-571.

AL-ASSAFI 2005 "Analysis of aged vinylester and polyester pultruded composites." Journal of Advanced Materials 37(4): 70-75.

ALCOCER-CAMPOS E. C, DOMÍNGUEZ-BENETTON X. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán. Influencia electroquímica de un consorcio microbiano durante la corrosión anaerobia del acero al carbón expuesto a electrolitos suplementados con gasolina.

ALVAREZ, V., E. RODRIGUEZ, ET AL. (2006). "Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

ASTM D130-18. Método de prueba estándar para la corrosividad de productos derivados del petróleo sobre el cobre mediante prueba con tira de cobre. Disponible en: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D130-18-SP.html>

ASTM D1796-04. Standard test method for water and sediment in fuel oils by the centrifuge method (Laboratory procedure).

ASTM D2709-16. Método de prueba estándar para agua y sedimentos en combustibles de destilación intermedia por centrifugador. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D2709-SP.htm>

ASTM D4176 - 04(2014). Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures). Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D4176.htm>

ASTM D4176. Standard test method for free water and particulate contamination in distillate fuels (visual inspection procedures).

ASTM D4928-12 (2018). Método de prueba estándar para determinación de agua en petróleo crudo mediante titulación coulombimétrica de Karl Fischer. Consultado

el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D4928-SP.htm>

ASTM D6469-17. Guía estándar de contaminación microbiana en combustibles y sistemas de combustibles. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D6469.html>

ASTM D7687. Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel and Fuel-associated Water with Sample Concentration by Filtration.

ASTM E1064. Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration.

ASTM International. Standard guide for microbial contamination in fuel and fuel systems. ASTM D6469-17 (2009). West Conshohocken, PA, 2017.

BLASTINGNEWS TECNOLOGÍA NOTICIAS 24/7. Método por centrífuga de agua y sedimentos en el crudo. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: <https://es.blastingnews.com/tecnologia/2018/05/metodo-por-centrifugacion-de-agua-y-sedimento-en-el-crudo-002584969.html>

BR. CASTILLO CASTRO, EDWIN JOSÉ. Universidad Nacional de Trujillo. 2017. Influencia del porcentaje de adición en peso de fibra de cabuya y temperatura de curado sobre la resistencia al impacto de un compuesto de matriz poliéster – fibra de vidrio”. Disponible en: <http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/unitru/10134/castillo%20castro%2c%20edwin%20jose.pdf?sequence=1&isallowed=y>

CHIN, J. W., NGUYEN, T., AOUADI, K. (1999). "Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete Pore Solution in Composite Matrices." *Journal of Applied Polymer Science* 71: 483-492.

COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPÚBLICA. Ley 1753 (09, junio, 2015). Por la cual se expide el Plan Nacional de Desarrollo 2014 – 2018 “Todos por un nuevo país”. Diario oficial. Bogotá D.C., 2015. No 49.358.

DAVID ALEJANDRO GONZÁLEZ MARTÍNEZ. Estudio de la influencia de la concentración y tiempo de reacción en plastificación y biodegradación de polipropileno modificado con un aceite de soya. Universidad Autónoma del estado de México. [En línea]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/55519597.pdf>

DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS: LOS PLÁSTICOS. Generalidades. Factores ambientales de degradación. Biodegradación y foto

degradación. [En línea]. Disponible en: https://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/8/8915/Tema_8.pdf

DIBENEDETTO, A. T. (2001). "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review." *Materials Science and Engineering A* 302(1): 74-82
Disponible en: <https://www.doccity.com/pt/natureza-das-resinas-poliester/4718730/>

ENGINEERS, A.S.O.C. (2001). "Analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure." American Society Civil Engineers.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA [IR]. Técnicas a utilizar; categorías básicas.
Disponible en: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

ESTUDIO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS. [Anónimo]. Matriz Cerámica.
Consultado 25 julio de 2019. Disponible en: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html>

FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. 'BIOS' de talla mundial (Biocombustibles hoy) [En línea]. Consultado el 17 de mayo de 2019.
Disponible en: <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-1347.htm>.

FRIEDRICH WIDDEL AND RALF RABUS. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology* 2001, 12:259–276.
Disponible en: <http://bioinformatica.uab.es/biocomputacio/treballs02-03/RBurgos/dades/Articulos/Anarerobicdegradation.pdf>

FUNKE, W. (1983). "Formation of polymer networks with non-uniform distribution of crosslinks." *Plastic and Rubber Processing and Applications* 3(3): 243-247.

GAYLARDE CHRISTINE, BENTO FATIMA, KELLEY JOAN. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. En: *Revista de microbiología*. Febrero de 1999. Vol 30, no 1, p. 01-10. ISSN 0001-3714

GOPALAN, R., B.R. SOMASHEKAR, ET AL. (1989). "Environmental-Effects On Fiber Polymer Composites." *Polymer Degradation and Stability* 361-371.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN GEAM. Efecto de la degradación por inmersión en ácido nítrico sobre las propiedades de un poliéster reforzado con fibras de vidrio. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. [Consultado el 25 de octubre de 2019]. Disponible en: revistas.uptc.edu.co

GU, J.-D., 2003B. Microbial deterioration of synthetic and biological polymers used in engineering and construction. In: Steinbüchel, A.(Ed.), *Biopolymers: Special Applications and General Aspects*, Vol.10. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 97–138.

GU, J.-D., FORD, T.E., MITTON, D.B., MITCHELL, R., 2000B. Microbial degradation and deterioration of polymeric materials. In: Revie, W. (Ed.), The Uhlig Corrosion Handbook, 2nd Edition. Wiley, New York, pp. 439–460.

GU, J.-D., LU, C., THORP, K., CRASTO, A., MITCHELL, R., 1997B. Fiber-reinforced polymeric composite materials are susceptible to microbial degradation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 18, 364–369

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos NTC-1486. Bogotá D.C. El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

JANG, B. Z. (1994). *Advanced Polymer Composites: Principles and Applications*, ASM International.

JI-DONG GUA. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances; *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 (2003) 69 – 91

JI-DONG GUA;B. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 (2003) 69 – 91

JOSÉ MIGUEL ATEHORTUA. Corrosión influenciada por el crecimiento microbiano en tanques de combustible. Acumulación de agua y crecimiento microbiano {En línea}. Disponible en: <https://www.josemiguelatehortua.com/lecciones-aprendidas/crecimiento-microbiano-tanques-de-combustible/>. {18 de septiembre de 2018}.

KAWAGOE, M. (1999). "Microspectroscopic evaluations of the interfacial degradation by absorbed water in a model composite of an aramid fibre and unsaturated polyester." 1373-1380.

L. BAENA, F. JARAMILLO, J.A. CALDERÓN. Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts:II Behavior of polymeric materials. Corrosion and Protection Group, University of Antioquia, Calle 62, No. 52-59, Medellín, Colombia. [En línea]. [Consultado el 25 de octubre de 2019].

LENIS NATALIA, MONTES ANA. Manual de requerimientos para la construcción de estaciones de servicio en almacenes de cadena de grandes superficies en alguno de los municipios del valle de Abura (Medellín, Envigado y Bello). Trabajo de grado especialista en Gerencia en Construcción. Medellín. Universidad de Medellín. 2010. 83-85.p.

LU, X., M. Q. ZHANG, ET AL. (2003). "All-plant fiber composites. II: Water absorption behavior and biodegradability of unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood." *Polymer Composites* 24(3): 367-379.

MARAIS, S., M. METAYER, ET AL. (2000). "Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing." *European Polymer Journal* 36(3): 453-462.

MARÍA ALEJANDRA CORREA ESPINOSA. Evaluación del comportamiento de agentes biocidas en la eliminación de microorganismos en un tanque de almacenamiento de diésel. Fundación Universidad de América facultad de Ingenierías. Programa Ingeniería Química. Bogotá D.C. 2018

MARIANO. Tecnología de los plásticos. Materiales compuestos. Refuerzos. Fibra de vidrio. Consultado 1 de septiembre de 2019. En línea. Disponible en: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/materiales-ompuestos.html>

MCCONNELL, V. P. (2010). "Vinyl esters get radical in composite markets." *Reinforced Plastics* 54(6): 34-38.

MICHAELI, W., WEGENER, M. (1989). Tecnología de los composites/plásticos reforzados, Ed. Hanser.

MIRAVETE, A. (2000). *Materiales compuestos* Zaragoza.

MITCHELL, R., GU, J.-D., ROMAN, M., SOULKUP, S., 1996. Hazards to space missions from microbial biofilms. In: Sand, W. (Ed.), *Biodeterioration and Biodegradation*, DECHEMA Monographs, Vol. 133. VCH Verlagsgesellschaft, Frankfurt, Germany, pp. 3–16.

ODIAN, G., 1991. *Principles of Polymerization*, 3rd Edition. Wiley, New York.

PASSMAN FREDERICK. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 e a review. En: *International Biodeterioration & Biodegradation*. Julio de 2013. Vol 81, p. 88 – 104.

PETROLEUM TOTAL EQUIPMENT. Titulador volumétrico Karl Fischer. Aplicación y descripción de uso. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: http://www.pte.com.co/esp/aplicaciones/derivados-del-petroleo-y-biocombustibles/combustibles-para-aeronaves/titulador-volumetrico-karl-fischer_68

PLANTAS DE BIOMASA. Bioetanol, definición y características. Consultado 17 de mayo de 2019. Disponible en: <http://www.plantasdebiomasa.net/bioetan.html>.

RAKEL HERRERO, IÑAKI MAIZA. Influencia de los biocombustibles sobre materiales plásticos empleados en automoción. Cemitec fundación (15/05/2006). [En línea]. Disponible en: <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/13844-Influencia-de-los-biocombustibles-sobre-materiales-plasticos-empleados-en-automocion.html> {20 de septiembre de 2018}.

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. Costo [0]. [Consultado el 12 septiembre de 2019]. Disponible en: <https://dle.rae.es/?id=B7MbcqN|B7QOlcz|B7RFb89>

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. Toxicidad. [0]. [Consultado el 12 septiembre, 2019]. Disponible en: <https://dle.rae.es/?id=aAuV7pb>

REPUBLICA DE COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA Y MINISTERIO DE AMBIENTE DE DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 2629 de 2007. Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Administrativo de Minas y Energía. Diario Oficial. Bogotá D.C.

REVISTA CENIC. Ciencias Biológicas, Vol. 42, No. 3, pp. 119-123, septiembre-diciembre, 2011.

ROSSMOORE HAROLD, WIREMAN JOHN, ROSSMOORE LEONARD, RIHA VERONICA. Factors to consider in testing biocides for distillate fuels. En: American Society for testing and Materials. 1998, p. 95-104. Miracle, D. B., Donaldson, S.L., ASM International Handbook Committee (2001). ASM Handbook Composites Vol. 21, Materials Park: ASM International.

SAHUQUILLO NAVARRO, O. (2012). Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos. Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15191/tesisUPV3783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

SALVADOR, M. D., AMIGÓ, V., SAHUQUILLO, O., ANTOLINOS, C.M., SEGOVIA, F., VICENTE, A., SANZ, C. (2004D). "Modeling of long-term degradation of E-glass reinforced composites in organic environments." 11th European Conference on Composite Materials, Rodas - Grecia.

SALVADOR, M. D., AMIGÓ, V., SAHUQUILLO, O., ANTOLINOS, C.M., SEGOVIA, F., VICENTE, A., SANZ, C. (2005D). "Análisis de la degradación de materiales reforzados con fibra de vidrio de matriz polimérica en medios básicos." Materiales Compuestos 05 Valencia: 89-96.

SANCHEZ SEBASTIÁN, RODRIGUEZ FORTÚN, BARAHONA MARÍA. Riesgo toxicológico medioambiental de compuestos activos utilizados para la desinfección de torres de refrigeración. Editorial Complutense, 2002. Vol 14 de línea 300. P.1.

SANDERS P. F., STURMAN P. J. (2005). Biofouling in the oil industry, Petroleum microbiology, Olivier B. and Magot M., ASM Press, Washington, DC, pp. 171-198.

SCHINK B, PHILIPP B, MÜLLER J. 2000. Anaerobic Degradation of Phenolic Compounds. *Naturwissenschaften* 87(1):12-23.

SELLEY, J. AND J. KAMODY (1991). "Build A Durable Fgd System With Frp." *Chemical Engineering Progress* 87(9): 86-92.

SERGIO ALEJANDRO MORALES ORTUÑO. Fibra de vidrio, pruebas y aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2008.

SHEN, C. H. (1976). "Moisture absorption and desorption of composite-materials." *Journal of Composite Materials* 10(JAN): 2-20.

SOLDICOM. Sumario Estadístico. Censo de caracterización a Estaciones de Servicio. Mayo 2017.

SUYAMA, K., M. KUBOTA, ET AL. (2006). "Effect of alcohols on the degradation of crosslinked unsaturated polyester in sub-critical water." *Polymer Degradation and Stability* 91(4): 983-986.

SWAIN, R. E., REIFSNIDER, K.L., JAYARAMAN, K., EL-ZEIN, M. (1990). "Interface/Interphase Concepts in Composite Material Systems." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 3(1): 13-23.

TRIBOLOGIK. Boletín, corrosión al cobre: un método de análisis para lubricantes de turbinas, cajas de engranajes y sistemas hidráulicos. Consultado el 27 de agosto de 2018. Disponible en: http://www.tribologik.com/newsletters/nl_2013apr_es.pdf

UNE 53-029-82. "Plásticos de la acción de agentes químicos, incluido el agua, sobre los materiales plásticos UNE, Normalización Española.

UNE-ES ISO 175. Plastics – Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals (ISO 175:2010). Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047031>

USERCOM. Información TA: Interpretación de curvas TGA. Ejemplo 1: Poliamida PA 6 reforzada con fibra de vidrio. [Consultado el 25 de octubre de 2019]. Disponible en: https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom13_0240929710242401_files/tausc13s.pdf

VAN DEN ABEELE, K., K. VAN DE VELDE, ET AL. (2001). "Inferring the degradation of pultruded composites from dynamic nonlinear resonance measurements." *Polymer Composites* 22(4): 555-567

VISCO, A. M., L. CALABRESE, ET AL. (2008). "Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption." Tomado desde: <https://www.procana.org/new/quienes-somos/historia-de-alcohol-carburante.html>

YANG, Y. S. AND L. J. LEE (1988). "Microstructure Formation In The Cure Of Unsaturated Polyester Resins." *Polymer* 29(10): 1793-1800.

YILMAZ, V. T. (1992). "Chemical attack on alkali-resistant glass fibres in a hydrating cement matrix: characterization of corrosion products." *Journal of NonCrystalline Solids* 151(3): 236.

ANEXOS

ANEXO A
RESULTADOS DEL MUESTREO DE LAS SIETE EDS

Estación de Servicio 3

PRODUCTO	LUGAR	PUNTO	ALTURA	N° muestra
DIÉSEL	TANQUE DE ALMACENAMIENTO	DESCARGA	FONDO	1
			SUCCIÓN	2
			INTERMEDIA	3
			SUPERFICIE	4
		MANHOLE	FONDO	5
			SUCCIÓN	6
			INTERMEDIA	7
			SUPERFICIE	8

N° muestra	Apariencia	Agua y sedimentos (%)	Humedad KF (ppm)	Contaminación microbiológica (pg/ml)
1	3	0,05		
2	2		137	
3	2			
4	2		97	
5	5	0,05		623,43
6	2		123	
7	2			
8	2		117	

Estación de servicio 4

PRODUCTO	LUGAR	PUNTO	ALTURA	N° muestra
DIÉSEL	TANQUE DE ALMACENAMIENTO	DESCARGA	FONDO	1
			SUCCIÓN	2
			INTERMEDIA	3
			SUPERFICIE	4
		MANHOLE	FONDO	5
			SUCCIÓN	6
			INTERMEDIA	7
			SUPERFICIE	8

N° muestra	Apariencia	Agua y sedimentos (%)	Humedad KF (ppm)	Contaminación microbiológica (pg/ml)
1	3	0,05		
2	2		95	
3	2			
4	2		196	
5	3	0,45		485,94
6	2		79	
7	2			
8	2		64	

Estación de Servicio 5

PRODUCTO	LUGAR	PUNTO	ALTURA	N° muestra
DIÉSEL	TANQUE DE ALMACENAMIENTO	DESCARGA	FONDO	1
			SUCCIÓN	2
			INTERMEDIA	3
			SUPERFICIE	4
		MANHOLE	FONDO	5
			SUCCIÓN	6
			INTERMEDIA	7
			SUPERFICIE	8

N° muestra	Apariencia	Agua y sedimentos (%)	Humedad KF (ppm)	Contaminación microbiológica (pg/ml)
1	3	0,05		
2	2		146	
3	2			
4	2		117	
5	5	0,25		9,14
6	2		170	
7	2			
8	2		152	

Estación de Servicio 6

PRODUCTO	LUGAR	PUNTO	ALTURA	N° muestra
DIÉSEL	TANQUE DE ALMACENAMIENTO	DESCARGA	FONDO	1
			SUCCIÓN	2
			INTERMEDIA	3
			SUPERFICIE	4
		MANHOLE	FONDO	5
			SUCCIÓN	6
			INTERMEDIA	7
			SUPERFICIE	8

N° muestra	Apariencia	Agua y sedimentos (%)	Humedad KF (ppm)	Contaminación microbiológica (pg/ml)
1	4	0,25		
2	2		164	
3	2			
4	2		42	
5	3	0,45		712,60
6	2		123	
7	2			
8	2		189	

Estación de Servicio 7

PRODUCTO	LUGAR	PUNTO	ALTURA	N° muestra
DIÉSEL	TANQUE DE ALMACENAMIENTO	DESCARGA	FONDO	1
			SUCCIÓN	2
			INTERMEDIA	3
			SUPERFICIE	4
		MANHOLE	FONDO	5
			SUCCIÓN	6
			INTERMEDIA	7
			SUPERFICIE	8

N° muestra	Apariencia	Agua y sedimentos (%)	Humedad KF (ppm)	Contaminación microbiológica (pg/ml)
1	5	21		
2	2		133	
3	2			
4	2		125	
5	5	10		170,56
6	2		102	
7	2			
8	2		134	

ANEXO B
RESPUESTAS DE LA ENCUESTA REALIZADA A LAS PERSONAS ENCARGADAS DE LAS EDS

1. Indique la empresa que le suministró el tanque de almacenamiento de combustible y la fecha de fabricación	FIBRATANK 30/04/2003 Y 05/06/2003	ABRIL DEL 2002	Fibratank	Fibratank, año 2011	Fibratank 2008	BOTERO IBÁÑEZ - OCTUBRE 2018	No sé
2. ¿Qué tipo de combustible maneja la EDS?	Corriente	Corriente, Diésel	Corriente, Diésel	Corriente, Diésel	Corriente, Diésel	Corriente, Extra, Diésel	Corriente, Diésel
3. Seleccione el volumen de rotación de combustible líquido que maneja la EDS	25000 – 50000 gal/mes	50000 – 75000 gal/mes	Más de 100000 gal/mes	50000 – 75000 gal/mes	25000 – 50000 gal/mes	50000 – 75000 gal/mes	50000 – 75000 gal/mes
4. ¿Tiene conocimiento sobre el material del cual están elaborados los tanques de almacenamiento de combustible de la EDS?	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio	Fibra de Vidrio
5. Los tanques de almacenamiento pertenecen a:	Mayorista	EDS	EDS	EDS	EDS	EDS	EDS
6. ¿Qué tipo de mantenimiento correctivo les hacen a los tanques y con qué frecuencia lo realizan?	Drenaje de fondos – diálisis	Drenaje de fondos – diálisis	Lavado con ingreso	Drenaje de fondos – diálisis	Otro	Drenaje de fondos – diálisis	Tratamiento microbiológico

<p>7. ¿Qué tipo de control de calidad de producto realizan al combustible y con qué frecuencia lo hacen? ¿Qué costo tienen cuando las ejecuta?</p>	<p>POR MUESTRAS CUANDO LLEGA EL PRODUCTO</p>	<p>Pruebas de laboratorio: agua, apariencia, color, API, alcohol, índice antidetonante, índice de cetano, prueba de espuma, marcación ECP.</p>	<p>El control lo hace directamente la esso con el programa cantidad y calidad</p>	<p>Lo realiza icontec, con el programa gasolina garantizada</p>	<p>Inspección de fugas semanal; el producto se revisa en planta</p>	<p>PROGRAMA CALIDAD Y CANTIDAD ESSOMOBIL - CADA 4 MESES</p>	<p>-----</p>
<p>8. ¿Considera usted que, al día de hoy, pueda tener algún problema con el combustible en sus tanques de almacenamiento que quisiera resolver? Explique el tipo de problemas con los tanques de almacenamiento.</p>	<p>NO SE</p>	<p>NINGUNO</p>	<p>Ninguno</p>	<p>No existe ninguna preventivo</p>	<p>Ninguno</p>	<p>NO TENEMOS PROBLEMAS</p>	<p>Ninguno</p>
<p>9. ¿Qué tipo de mantenimiento de parada ha tenido que realizar a los tanques de almacenamiento de combustible después de haber manifestado inconvenientes?</p>	<p>Revestimiento</p>	<p>Revestimiento</p>	<p>Cambio de Tanque</p>	<p>Cambio de Tanque</p>	<p>Parche</p>	<p>Revestimiento</p>	<p>Revestimiento</p>

9.1 De haber realizado algún tipo de mantenimiento de parada, indique qué costo tuvo y después de cuánto tiempo lo ejecutó.	NO TENGO CONOCIMIENTO	\$1500000 24 HORAS	\$400.000.000 más o menos y la duración fue un mes	Ninguno	Ningún mantenimiento de parada	CAMBIO DE TANQUES METÁLICOS DESPUÉS DE 27 AÑOS DE USO	No tengo conocimiento
10. Por favor indique que tipo de problemas manifiesta el combustible y el tanque después del almacenamiento.	Ninguno	QUEDA TURBIO POR 10 MINUTOS	Dura menos el combustible y los carros pierden fuerza	Ninguna	El aforo varía	BORRAS Y OPACIDAD EN EL FONDO DEL TANQUE DE BIODISEL	Ninguno
11. ¿Considera que el uso de mezclas (Biocombustibles, Gasolina – Etanol E10) ha generado algún efecto en el producto?	SI	NO	SI	Mas evaporación	NO	SI	NO

ANEXO C RESULTADOS DE ANÁLISIS MECÁNICOS

Indicadores de resistencia a tracción y módulo elástico de los materiales compuestos de partida.

POT		POS	
Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
80,425	3682,56	96,8584	2596,1
113,895	3745,82	89,6284	3559,96
106,79493	4514,47	75,704	2709,55
89,2776	4165,75	58,975	1934,42
80,5748	2946,93	95,8	3709,84

Propiedades de tracción de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta.

Compuesto	Probeta	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
POS	1	80,398	2843,15
	2	78,2976	2632,96
POT	1	92,0158	3898,5
	2	88,9213	3352,03

Propiedades de tracción de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica baja.

Compuesto	Probeta	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
POS	1	85,355	3056,923
	2	77,1906	2535,323
POT	1	91,0092	3575,34
	2	93,754	3812,09

Propiedades de tracción de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.

Compuesto	Probeta	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
POS	1	81,79	2912,42
	2	79,8785	2638,47
POT	1	94,34500	3789,78
	2	89,2004	3540,23

Propiedades de tracción de los materiales compuestos expuestos a biocida con una concentración del 100%.

Compuesto	Probeta	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
POS	1	77,845	2810,3
	2	79,899	2612,77
POT	1	90,331	3649,1
	2	88,556	3492,2

Indicadores de dureza tipo Shore D de los materiales compuestos de partida.

Dureza Shore D	
POT	POS
84,3333333	77,6666667
85,6666667	72,6666667
87,3333333	86
86,6666667	79
82,3333333	70,6666667
85,6666667	72
85	79
86	75,6666667
82,3333333	79
85,3333333	84,3333333
85,6666667	82
81,6666667	80,6666667

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta.

Compuesto	Probeta	Dureza Shore D
POS	1	70,75
	2	70,25
POT	1	76
	2	78,6666667

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica baja.

Compuesto	Probeta	Dureza Shore D
POS	1	73
	2	73,75
POT	1	78,5
	2	82

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.

Compuesto	Probeta	Dureza Shore D
POS	1	71,75
	2	75,75
POT	1	78,75
	2	81,25

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en biocida con una concentración del 100%.

Compuesto	Probeta	Dureza Shore D
POS	1	64,25
	2	70,5
POT	1	77,5
	2	75,75

Indicadores de dureza Barcol de los materiales compuestos de partida.

Dureza Barcol	
POT	POS
44,3333333	33,3333333
44,3333333	32
40	35,3333333
41,3333333	31,6666667
42	29
44	36,3333333
46	29,6666667
39,6666667	34,6666667
40	30,6666667
44,6666667	27,3333333
45	37,6666667
43,3333333	32,6666667

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta.

Compuesto	Probeta	Dureza Barcol
POS	1	29
	2	26,6666667
POT	1	38,3333333
	2	38,6666667

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica baja.

Compuesto	Probeta	Dureza Barcol
POS	1	30
	2	29,3333333
POT	1	39,6666667
	2	40,3333333

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.

Compuesto	Probeta	Dureza Barcol
POS	1	28,3333333
	2	29
POT	1	38,3333333
	2	39,6666667

Indicadores de dureza de los materiales compuestos expuestos en biocida con una concentración del 100%

Compuesto	Probeta	Dureza Barcol
POS	1	26,6666667
	2	27,6666667
POT	1	36,3333333
	2	39

ANEXO D

ANÁLISIS CORROSIÓN A LA LÁMINA DE COBRE

Permite realizar pruebas para estimar el grado relativo de corrosión en productos como: diésel, aceite combustible, gasolina para automóviles, aceites lubricantes, biodiésel entre otros.¹¹⁸ Este análisis consiste en sumergir una lámina de cobre en la muestra a analizar, la cual, se encuentra contenida en un tubo de ensayo a temperatura elevada. Después de transcurrido un tiempo, la lámina de cobre es examinada por comparación contra una tabla de estándares ASTM¹¹⁹.

Equipo y tabla de comparación para ensayo de corrosión a la lámina de Cobre



Los resultados se miden comparando las manchas en la lámina con la escala de colores de 1A a 4C de la **ASTM D130-18**. La clasificación 1A está dada por la apariencia de la lámina de cobre recién pulida con una ligera decoloración, pero casi imperceptible; 1B indica un ligero deslustrado, y las clasificaciones siguen descendiendo en la escala a medida que la mancha de corrosión de la prueba aumenta. 4C es la peor y está caracterizada por una lámina corroída, ennegrecida y picada.¹²⁰

¹¹⁸ TRIBOLOGIK. Boletín, corrosión al cobre: un método de análisis para lubricantes de turbinas, cajas de engranajes y sistemas hidráulicos. Consultado el 27 de agosto de 2018. Disponible en: http://www.tribologik.com/newsletters/nl_2013apr_es.pdf

¹¹⁹ ASTM D130-18. Método de prueba estándar para la corrosividad de productos derivados del petróleo sobre el cobre mediante prueba con tira de cobre. Disponible en: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D130-18-SP.htm>

¹²⁰ TRIBOLOGIK. Boletín, corrosión al cobre: un método de análisis para lubricantes de turbinas, cajas de engranajes y sistemas hidráulicos. Consultado el 27 de agosto de 2019. Disponible en: http://www.tribologik.com/newsletters/nl_2013apr_es.pdf

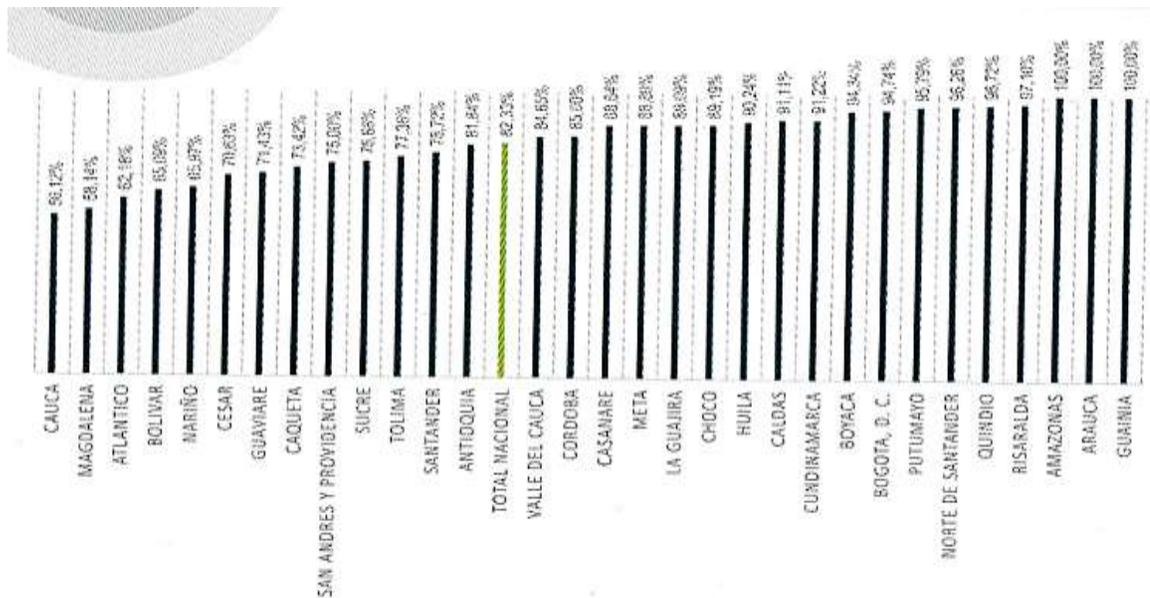
Los resultados después de sumergir la lámina de cobre en diésel contaminado:



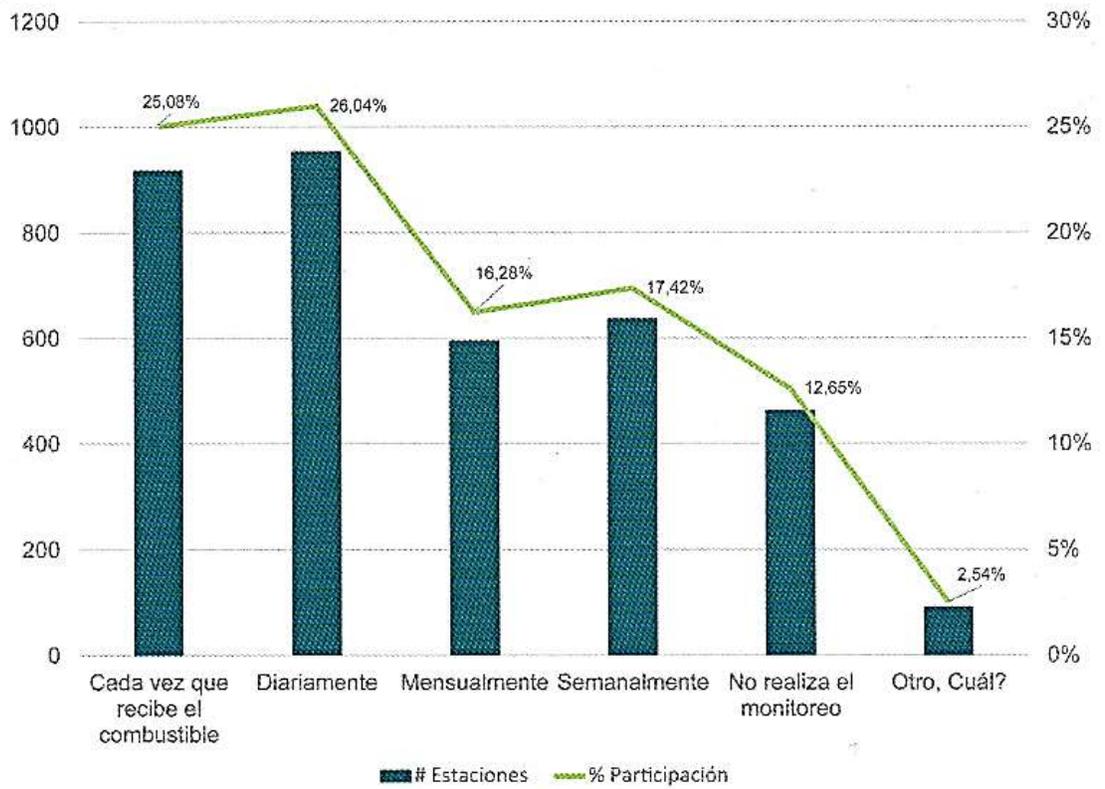
ANEXO E ENCUESTAS REALIZADAS POR EL FONDO SOLDICOM

En cuanto al aparte técnico de almacenamiento, se determina el porcentaje de EDS por departamento, que realizan pruebas de hermeticidad que favorecen la detección de fugas, la prevención de accidentes y la preservación de un ambiente seguro.

Para este proyecto, las muestras que van a ser tomadas provienen de Estaciones de Servicio de la ciudad de Bogotá, en donde se expone un porcentaje de 94,74% en la realización de dicha prueba, esto demuestra un buen gestionamiento en el control de calidad de producto.

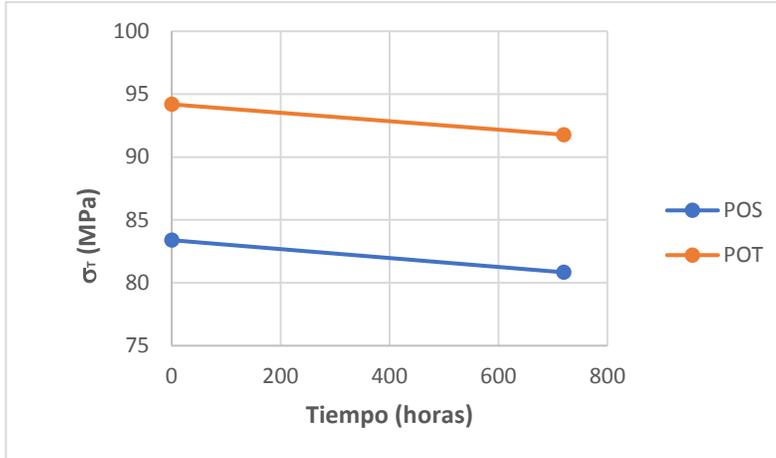


Otro punto a tener en cuenta es la frecuencia de monitoreo de nivel de agua. En la siguiente gráfica se observa que el 26,04% de las estaciones monitorean los tanques diariamente; cabe destacar que uno de los porcentajes más altos de monitoreo se efectúa cada vez que recibe combustible la EDS, sin embargo, y en contraposición, un 12,65% de las estaciones declararon no realizar este procedimiento. Esto muestra que este tipo de mantenimiento de parada no se está llevando a cabo de manera regular como lo indican los lineamientos de calidad.

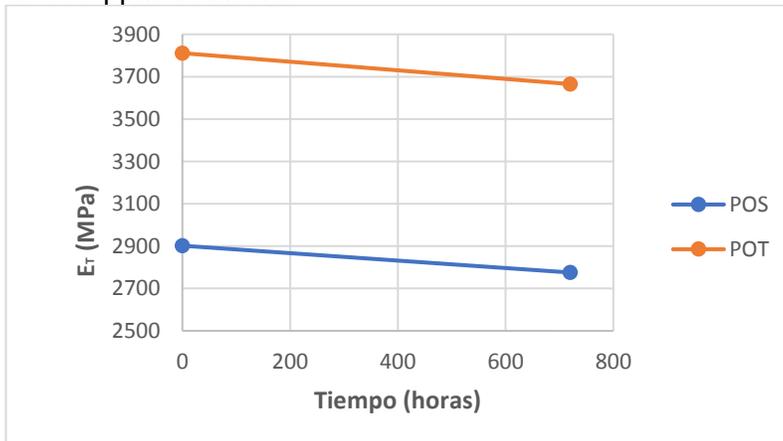


ANEXO F EVOLUCIÓN DE LOS INDICADORES MECÁNICOS EN LOS DIFERENTES MEDIOS DE EXPOSICIÓN

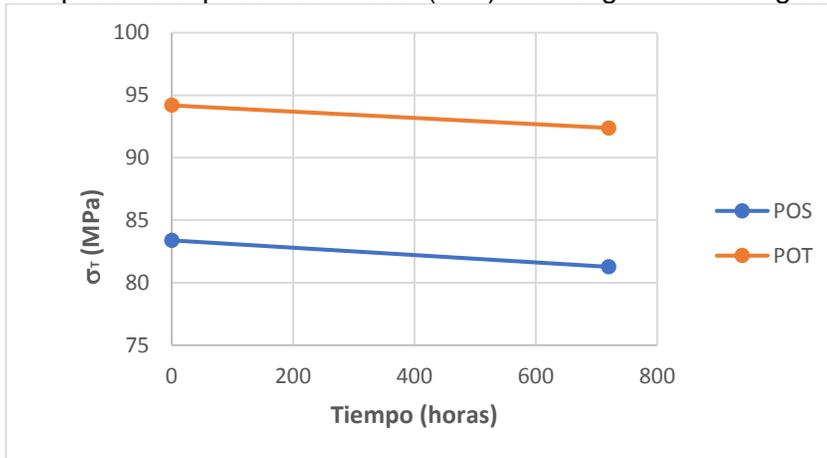
Evolución del comportamiento de Resistencia a tracción de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida.



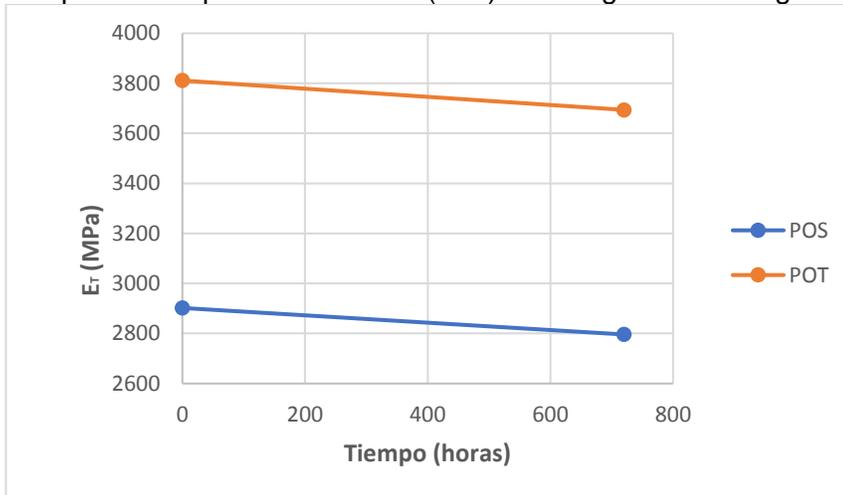
Evolución del comportamiento de Modulo de Elasticidad de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiológica alta con dosificación de 500 ppm de biocida



Evolución del comportamiento de Resistencia a Tracción de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiana baja



Evolución del comportamiento de Modulo de elasticidad de los materiales compuestos expuestos a Diésel (B10) con carga microbiana baja



ANEXO G
MATRIZ DE ANALISIS DE RIESGOS PARA LAVADO DE TANQUES CON
INGRESO AL ESPACIO CONFINADO

N°	Tarea	Riesgos	Controles	Responsable	Consecuencia	Frecuencia	Nivel de Riesgo
1	Encerramiento y señalización de la zona	Caidas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp	Personal EDS, Personal Mateus Sendoya, personal encargado del lavado de tanques	1	3	3
		Atropellamiento	Verificar que no hayan vehículos transitando en el lugar, usar materiales reflectivos		3	3	9
2	Desconexión de los sistemas eléctricos y neumáticos	Electrocutarse	Usar epp, asegurar que los equipos estén apagados	Personal encargado del lavado de tanques	3	2	6
		Machucón	Usar epp, revisar procedimientos antes de realizar la tarea		1	3	3
		Caidas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp		1	3	3
3	Apertura y retiro de las tapas del tanque	Machucón	Usar epp, revisar procedimientos antes de realizar la tarea	Personal EDS, Personal Mateus Sendoya, personal encargado del lavado de tanques	1	3	3
		Caída al tanque	Usar amés y eslingas		3	2	6
		Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los combustibles previamente		1	3	3
4	Desgasificación del tanque	Explosión	No usar equipos electrónicos cerca al sitio, usar epp	Personal encargado del lavado de tanques	5	2	10
		Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los combustibles previamente		2	3	6
		Caída al tanque	Usar amés y eslingas		3	2	6
5	Bombeo y succión del combustible almacenado	Explosión	No usar equipos electrónicos cerca al sitio, usar epp	Personal encargado del lavado de tanques	5	2	10
		Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los combustibles previamente, evitar derrames		2	3	6
6	verificación de gases inflamables con explosímetro	Explosión	No usar equipos electrónicos cerca al sitio, usar epp	Personal encargado del lavado de tanques	5	2	10
		Caída al tanque	Usar amés y eslingas		3	2	6
7	Hacer el ingreso al tanque	Caída al tanque	Usar tripode, amés y epp	Personal encargado del	3	2	6

N°	Tarea	Riesgos	Controles	Responsable	Consecuencia	Frecuencia	Nivel de Riesgo
				lavado de tanques			
8	Lavado de las paredes del tanque	Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los productos usados previamente	Personal encargado del lavado de tanques	2	3	6
		Caídas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp		1	3	3
		Biológico	Usar epp, disponer adecuadamente los residuos		3	3	9
9	Secado del tanque	Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los productos usados previamente	Personal encargado del lavado de tanques	2	3	6
		Caídas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp		1	3	3
2	Conexión de los sistemas eléctricos y neumáticos	Electrocutarse	Usar epp, asegurar que los equipos estén apagados	Personal encargado del lavado de tanques	3	2	6
		Machucón	Usar epp, revisar procedimientos antes de realizar la tarea		1	3	3
		Caídas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp		1	3	3
10	Llenado del tanque	Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los productos usados previamente	Personal encargado del lavado de tanques	2	3	6
		Caídas, tropezones	Revisar la zona, retirar elementos que puedan causar accidentes, usar epp		1	3	6
		Explosión	No usar equipos electrónicos cerca al sitio, usar epp		5	2	3
11	Cierre de y ajuste las tapas del tanque	Machucón	Usar epp, revisar procedimientos antes de realizar la tarea	Personal EDS, Personal Mateus Sendoya, personal encargado del lavado de tanques	1	3	3
		Caída al tanque	Usar amés y eslingas		3	2	6
		Químico	Usar epp, leer las fichas de seguridad de los combustibles previamente		1	3	3

ANEXO H
INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL LUMINÓMETRO SEGÚN SU
USO U APLICACIÓN

Aplicación/Us	Normal (pg cATP/mL)	Acción preventiva (pg cATP/mL)	Acción correctiva (pg cATP/mL)
Combustibles, lubricantes convencionales	<10	10 a 100	>100
Polímeros, aditivos, productos de cuidado personal y del hogar	<100	100 a 1000	>1000
Petróleo crudo, combustible asociado, agua, salmueras oleosas, productos químicos, aguas petrolíferas.	<100	100 a 1000	>1000
Fluidos para trabajar metales, lubricantes.	<1000	1000 a 10000	>10000