

# EVALUACIÓN DE LA AGRESIVIDAD DE MEZCLAS 20% ETANOL-GASOLINA EN AUTOPARTES METÁLICAS BAJO AMBIENTES SIMULADOS

L. Baena <sup>(1)</sup>, J. A. Calderón <sup>(2)</sup>, M. Gómez <sup>(3)</sup>.

Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia.  
Medellín – Colombia

[libiaudea@gmail.com](mailto:libiaudea@gmail.com)

## RESUMEN

El etanol se ha convertido en uno de los principales componentes para reformular los combustibles del futuro y así poder cumplir con las regulaciones ambientales. Los biocombustibles poseen grandes ventajas gracias a sus características físico-químicas, las materias primas de origen y costos de producción. Sin embargo poseen algunas desventajas, principalmente desde el punto de vista de compatibilidad con materiales existentes. Los materiales que son normalmente compatibles con la gasolina pueden ser degradados por la presencia de etanol en el combustible ya que sus propiedades son diferentes a las de la gasolina. Para establecer el comportamiento y la resistencia a la corrosión y deterioro de las autopartes metálicas en estudio frente a la mezcla 20% etanol – gasolina (E20) se empleó en el laboratorio una cámara de inmersión continua según la norma SAE 1747 y técnicas electroquímicas. Se escogieron los siguientes materiales representativos de todo el conjunto de autopartes metálicas que permanecen en contacto con el combustible: aleación de aluminio con silicio, acero al cromo, acero al carbono, acero inoxidable, acero aluminizado, aluminio, cobre y estaño. En el ensayo de inmersión continua se evidenció una mayor pérdida de masa en la mezcla E20 en el acero al carbono. De acuerdo a los valores de resistencia dados por los diagramas de impedancia, a excepción del acero al carbono y el cobre, los metales evaluados presentan altas resistencias a la polarización, del orden de mega ohmios, por lo que podría decirse que tienen baja susceptibilidad a la corrosión en E20 a temperatura ambiente.

**Tópico 2:** Materiales metálicos

**Palabras Clave:** corrosión, degradación, electroquímica, biocombustibles, etanol, deterioro de materiales.

## 1. INTRODUCCIÓN

La crisis energética mundial que se inició en el año 1973 revive nuevamente con un preocupante panorama para todas las naciones; que son dependientes del uso e importación de hidrocarburos, al carecer de reservas naturales propias. Esta situación reabre nuevamente la discusión vinculada con la dependencia casi global del petróleo, la necesaria búsqueda de fuentes energéticas alternativas, el fuerte impacto asociado por los altos costos del petróleo sobre las economías, entre muchas otras. A todas esas alarmantes realidades, se agregan actualmente otras que empeoran aún más la situación entre las cuales se tienen la contaminación, la polución ambiental y el agotamiento de las reservas de petróleo [1]. La crisis energética ha traído consigo una revisión de las formas de obtención de los combustibles tradicionales, despertando un gran interés en los carbohidratos como fuentes potenciales de materia prima. Dentro de este alarmante panorama, emergen los biocombustibles como una posible solución para reducir las consecuentes preocupaciones energéticas [2]. Los biocombustibles son mezclas de alcohol y gasolina que ofrecen diversas ventajas como la disminución de la contaminación ambiental, generación de empleo, sustitución parcial de los hidrocarburos, entre otras. Sin embargo, pese a todas estas ventajas, estas mezclas de combustible oxigenadas poseen una gran desventaja asociada a la compatibilidad con varios materiales. Los materiales que son normalmente compatibles con la gasolina pueden ser degradados por la presencia de alcoholes en el combustible ya que por su composición química el etanol tiene efectos corrosivos y degradativos sobre algunas autopartes [2; 3]. El mecanismo por el cual se produce la corrosión de los componentes metálicos del sistema de combustible en los vehículos, se debe principalmente a la presencia agua y de algunos ácidos orgánicos que pueden estar presentes en los combustibles oxigenados comerciales [4]. El comportamiento corrosivo de los alcoholes se puede dividir en tres categorías: corrosión general y localizada, corrosión seca y corrosión húmeda [5; 6; 7]. La mayoría de la literatura consultada reporta que los tipos de corrosión que se presentan en piezas metálicas

en contacto con combustibles mezclados con etanol son la corrosión general y la corrosión por picaduras donde el ataque aparece como una serie de agujeros en la superficie [6; 8; 9; 10]. La corrosión general es un ataque uniforme de toda la superficie y se refiere a los problemas causados por impurezas iónicas, principalmente iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). El  $\text{Cl}^-$  en el biocombustible puede proceder de diferentes fuentes: de la sal de las comidas en el proceso de fabricación del biocombustible [11]. En cuanto a corrosión seca se relaciona con la molécula del etanol y su polaridad [12]. Se tienen reportes de este tipo de problemas asociados con el ataque químico de magnesio, plomo y aluminio por parte del etanol, con formación de un alcóxido como productos de corrosión [12]. Dependiendo del contenido de compuestos aromáticos en el combustible, la temperatura, la presencia de alcohol y el contenido de agua, puede ocurrir una separación de fases en las mezclas de combustibles oxigenados [13]. Debe tenerse presente que el agua es un acompañante obligado de las mezclas gasolina-etanol, debido a la fuerte afinidad que existe entre ambas sustancias; el etanol es altamente higroscópico [11]. La fase acuosa experimenta un cambio en su estructura que depende de la temperatura del líquido, de la presión atmosférica y de la cantidad de componentes polares en la gasolina, como sustancias aromáticas [14]. Debido a una interacción exotérmica con el agua, el etanol se distribuye preferiblemente en la fase acuosa, disminuyendo el contenido de etanol en la gasolina. La corrosión húmeda o electroquímica se produce en la fase acuosa, y es causada por el agua azeotrópica que corroe la mayoría de los metales [5]. El etanol exhibe propiedades similares a las del agua y por lo tanto el comportamiento electroquímico de los metales en este medio puede ser similar al comportamiento en medios acuosos [8]. Uno de los problemas más significativos en compatibilidad de materiales con mezclas oxigenadas es la corrosión del latón y el cobre, ya que algunos de los componentes fabricados a partir de estos materiales normalmente hacen parte del sistema eléctrico del vehículo. Se han evidenciado conexiones eléctricas muy deterioradas mostrando de manera significativa aumento de corrosión al entrar en contacto con la mezcla E20 [10]. La corrosión en estos materiales son de gran preocupación, ya que puede cambiar el rendimiento de medición de combustible en los aviones, así como también puede provocar cambios en el rendimiento eléctrico de los componentes debido a cambios en la resistencia de las conexiones eléctricas en las bombas de gasolina que se encuentran sumergidas en los tanques de combustible en los vehículos [10]. Se ha evidenciado ataque corrosivo de algunos metales del sistema de combustible como el acero, aleaciones de zinc-aluminio y piezas de fundición, por ejemplo en la bomba de combustible y en el tanque de combustible [4]. Se han realizado estudios sobre los efectos corrosivos de los combustibles oxigenados con diferentes niveles de impurezas en Brasil. Se ha reportado que las tasas de corrosión y tendencias a la formación de picaduras en un acero 1005 en combustibles con etanol suelen ser mayores que las que se encuentran en el etanol convencional. Sin embargo las tasas de corrosión son bajas, siendo hasta 1,9 mpy en picaduras y sólo 0,006 - 0,36 mpy cuando se generalizan [15]. Estos antecedentes evidencian la importancia de considerar la corrosividad de la mezcla etanol-gasolina como un problema potencial que puede limitar el desempeño y la vida útil de las autopartes metálicas en un vehículo.

## **2. CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS METÁLICAS PARA EL ENSAYO DE INMERSIÓN.**

Las probetas metálicas en estudio fueron tomadas a partir de autopartes que permanecen en contacto directo con el combustible, y se prepararon de acuerdo a los procedimientos descritos por las normas ASTM G1-90 y ASTM G31-72. Se midieron las dimensiones, áreas y peso de cada espécimen antes de ser expuestos a los fluidos de prueba y así proporcionar un punto de referencia para la comparación. Se escogieron los siguientes materiales representativos de todo el conjunto de autopartes metálicas:

- Aleación de aluminio con silicio 4032
- Acero al cromo DIN X 45 CrSi 93
- Acero inoxidable DIN X 50 CrMnNiN 229.
- Acero al carbono 1005.
- Cobre.
- Aluminio.
- Estaño.

### **2.2 ELECTRODOS PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.**

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica en el tiempo se llevaron a cabo en una celda de dos electrodos de trabajo idénticos. Los dos electrodos de trabajo se realizaron con los metales constituyentes de las autopartes seleccionadas, entre ellos se encuentran: DIN X 50 CrMnNiN 22 9, acero al carbono 1005,

acero al carbono 1005 aluminizado, cobre, aluminio y estaño, con un área de  $1 \text{ cm}^2$ . La superficie de los electrodos fue pulida con papel de 600 grados.

### **2.3. COMBUSTIBLES DE PRUEBA.**

Los medios de evaluación usados para las pruebas de inmersión en cámara fueron la gasolina extra (como medio de referencia), y la mezcla 20% etanol – 80% gasolina. La composición química del etanol usado fue: 99% etanol; 0,002% ácido acético; 0,5% humedad; 0,5% dietilftalato; 0,1% ciclohexano. (Contenido de azufre gasolina (ppm): 1000 área metropolitana 01 de Enero de 2009) [16].

### **2.4. ENSAYO DE INMERSIÓN.**

Se suspendieron las muestras dentro de reactores de vidrio, los cuales contenían los combustibles de prueba, de manera que las muestras quedaron totalmente sumergidas. Los reactores fueron tapados con tapas de vidrio con un agujero central donde se introdujeron condensadores que permiten recircular los vapores emitidos por la mezcla. Se colocaron los reactores de vidrio al baño de maría, el cual se mantiene a una temperatura controlada de  $45 \pm 2 \text{ °C}$  para lo cual se usó un baño termostataado capaz de mantener esta temperatura durante 2160 horas [8]. Se cambia el líquido de prueba semanalmente para reducir al mínimo cambios en la composición de la solución, el agotamiento de oxígeno, y para reponer los contaminantes iónicos. Se realizaron retiros de probetas metálicas al cabo de 1, 2 y 3 meses de exposición en la cámara de inmersión, para análisis.

#### **2.4.1. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA O GANANCIA DE MASA.**

Al finalizar el ensayo fueron tomados los pesos con el fin de registrar la variación de masa de las tres probetas expuestas en los combustibles. Para determinar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión se siguieron los procedimientos descritos en la norma ASTM G1 [17].

### **2.5. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.**

Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en un Potenciostato Autolab PGSTAT 302 controlado por un software NOVA 1.4 a potencial de circuito abierto (PCA), en modo potencioestático, con un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 0,5 mHz usando una amplitud de perturbación de 50 mV.

#### **2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL TIEMPO.**

En una celda de dos electrodos idénticos, se realizaron curvas de impedancia electroquímica a diferentes tiempos de inmersión: 0 horas, 2, 8, 15 y 30 días, a temperatura ambiente y con una separación de 1mm entre los electrodos de los diferentes materiales metálicos inmersos en E20.

### **2.6. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS).**

La morfología de la superficie de los productos de corrosión se observó por SEM y las composiciones elementales de los productos de corrosión fueron identificadas mediante una microsonda de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6490 LV, con detector de electrones secundarios y retrodispersos.

### **2.7. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

Para la caracterización estructural de los productos de corrosión de las muestras metálicas, se utilizó un espectrómetro Micro-Raman, marca Horiba Jovin Yvon, con una longitud de onda de 784 nm de la fuente de luz de un láser de argón. Para las muestras de acero se utilizó un intervalo de números de onda entre 100 y  $800 \text{ cm}^{-1}$  y para las de cobre y estaño se utilizó un intervalo de números de onda entre 0 y  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **3.1. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA.**

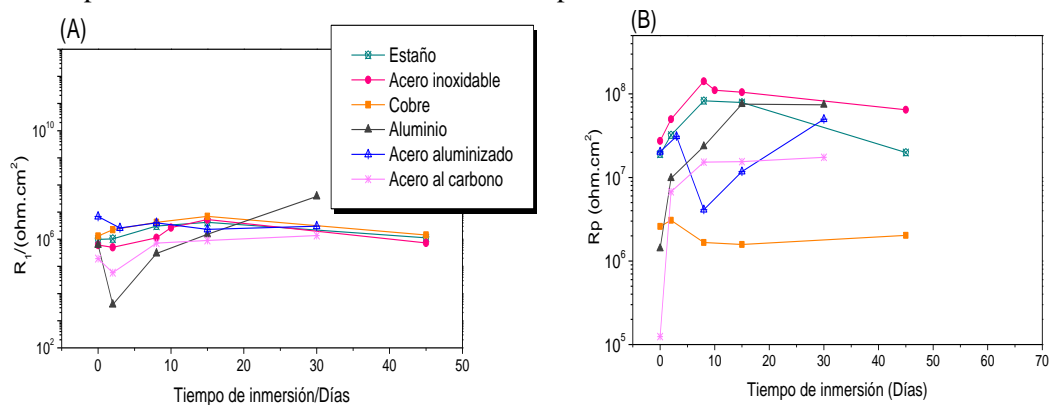
Los efectos de las diferentes mezclas de combustible sobre los materiales en relación con el tiempo pueden conllevar a la pérdida de masa del material. Esto puede ser utilizado para proyectar la cantidad de tiempo que un componente en particular puede funcionar correctamente antes de perder sus propiedades. El acero inoxidable y la aleación de aluminio con silicio, no exhibieron pérdidas de masa en ninguno de los combustibles ni en los diferentes tiempos de inmersión, por lo que no se calcularon velocidades de corrosión.

Estos materiales son compatibles con la mezcla E20 y no representan un problema potencial durante su ciclo de vida en autopartes. El acero al cromo, no presentó pérdidas de masa luego de su exposición en la gasolina, por tanto las velocidades de corrosión no fueron calculadas. Por otro lado, el acero al cromo en E20 presentó una velocidad de corrosión de 0,0002 mm/año en los 30 y 60 días de inmersión, para luego disminuir a valores no detectados. A pesar de que las pérdidas de masa de las muestras de acero al cromo permitieron calcular una velocidad de corrosión durante los primeros 60 días de exposición en el E20, estos valores son muy pequeños, comparados con la velocidad de corrosión de este tipo de material en agua potable (0.0025 mm/año), y por tanto es poco probable que este material presente problemas potenciales en un ciclo de vida, por lo que se considera compatible con la mezcla E20. El aluminio expuesto en gasolina muestra una velocidad de corrosión de 0.0014 mm/año a los 30 días de inmersión, y disminuye a un valor de 0.0006 mm/año a los 90 días de exposición, mostrando una probable pasivación de la superficie. El aluminio en E20 presenta una velocidad de corrosión de 0.0013 y de 0.0008 mm/año a los 30 y 90 días de inmersión respectivamente. Estos valores de velocidades de corrosión que el aluminio exhibe en E20 son muy similares a los presentados en gasolina, por tanto es de esperarse que este material desempeñe en la mezcla E20 el mismo comportamiento que en la gasolina. Es decir que el aluminio en presencia de E20 tiende a pasivarse y así disminuye su velocidad de corrosión en el tiempo. El acero al carbono (AC) al ser expuesto en la gasolina exhibió velocidades de corrosión de 0.0017, 0.0010 y 0.0005 mm/año a los 30, 60 y 90 días de exposición. Es decir la velocidad de corrosión de este material en gasolina tiende a disminuir. Por otro lado, el AC expuesto en E20 presentó inicialmente una morfología de corrosión tipo picadura y desprendimiento de productos de corrosión, con significativas pérdidas de masa comparadas con las presentadas por este mismo material en gasolina. La velocidad de corrosión del AC expuesto a E20 permaneció prácticamente constante en un valor cercano a 0.0020 mm/año durante el tiempo evaluado. Aunque la velocidad de corrosión del AC exhibido en E20 es inferior a la velocidad que típicamente este material presenta en agua potable (0.06 mm/año) [18], esta velocidad no puede considerarse despreciable dado que ocasiona liberación de productos de corrosión no adherentes y ataque localizado en el material. Adicionalmente esta velocidad de corrosión puede verse incrementada por el aumento eventual de la concentración de agua en la mezcla E20 dada su afinidad con el agua. El AC resulta ser incompatible con la mezcla E20, debido a que la corrosión por picaduras puede ocasionar perforaciones en el tanque de combustible y por consiguiente fugas de combustible y el desprendimiento de productos de corrosión que pueden obstruir los componentes del sistema de combustible.

### **3.2. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL TIEMPO.**

Los diagramas de impedancia de los metales en estudio a diferentes tiempos de inmersión en E20, presentaron dos arcos capacitivos bien definidos. En general se observó que las frecuencias características del primer arco ( $R_1$ ) oscilaban entre los 30 y 10 kHz y las capacitancias son del orden de  $1 \times 10^{-11}$  faradios. Estos valores de capacitancia tan bajos no son típicos de una doble capa eléctrica, por lo que podrían estar asociados al comportamiento dieléctrico del electrolito o a moléculas del electrolito (E20) adsorbido en la superficie del metal. Por otro lado, la frecuencia característica del segundo arco en todos los metales evaluados está entre 5 y 0,5 mHz con capacitancias del orden de  $1 \times 10^{-5}$  faradios, valores que si son típicos de capacitancias de doble capa eléctrica. Lo que indica que el segundo arco está más asociado a los procesos superficiales y de corrosión que sufren los metales en el E20, mientras que el primer arco estaría asociado principalmente al movimiento de cargas eléctricas en un electrolito de muy baja conductividad como lo es el E20. Estos resultados confirman el hecho de que el valor de la resistencia del segundo arco estaría entonces asociada a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) de cada metal en el E20. Los valores de  $R_1$  y  $R_p$  se determinan mediante extrapolación del primer y segundo arco capacitivo respectivamente, a su límite de baja frecuencia en el intercepto con el eje de la abscisa. La Figura 1, ilustra la variación de las resistencias del primer arco ( $R_1$ ) y del segundo arco ( $R_p$ ) en función del tiempo de inmersión de todos los metales evaluados. Se pudo apreciar que los valores de  $R_1$  de todos los metales evaluados aumentan con el tiempo de inmersión, indicando la presencia de especies del electrolito adsorbidas sobre la superficie del metal. Se observó que para el acero inoxidable los valores de  $R_p$  aumentan significativamente durante los primeros 8 días de inmersión, de 27 a 142 Mohm, para luego disminuir a 64 Mohm a los 30 días de inmersión. Seguidamente, el estaño presentó un comportamiento similar al del acero inoxidable, con un aumento significativo de la  $R_p$  desde 18 a 82 Mohm durante los primeros días de inmersión para luego disminuir levemente a 19 Mohm a los 30 días. Por el contrario, el acero aluminizado presenta una leve disminución en la  $R_p$  en los primeros días de exposición, exhibiendo una  $R_p$  de 4 Mohm y aumenta a valores de 49 Mohm a los 30 días. Por otro lado, el aluminio y el acero al carbono, muestran un

pequeño incremento en la  $R_p$  hasta los 15 días de exposición y a partir de aquí se estabilizó alrededor de 72 y 17 Mohm respectivamente. El aluminio y el acero aluminizado presentaron valores de  $R_p$  prácticamente similares al final de la exposición, como era de esperarse. A diferencia de los anteriores, el cobre exhibe muy poca variación en las  $R_p$  durante los 30 días de inmersión, manteniéndose prácticamente constante hasta el final del ensayo. A diferencia del cobre todos los demás metales evaluados presentaron aumento de  $R_p$  durante el tiempo de exposición, este comportamiento es típico de metales que desarrollan capas de óxidos sobre su superficie al interactuar con el E20. De acuerdo a los resultados dados por los ensayos de impedancia en el tiempo, los seis metales evaluados presentan alta resistencia a la polarización, del orden de mega ohmios, sin embargo puede hacerse una clasificación de acuerdo a la susceptibilidad a la corrosión que presentan dichos metales en E20 en orden de mayor a menor, de la siguiente manera: cobre > acero al carbono > estaño > acero aluminizado > aluminio > acero inoxidable. El cobre y el acero al carbono son los metales con mayor tendencia a corroerse en E20, por lo que no son recomendables para ser utilizados en autopartes que estén en contacto con la mezcla E20. El caso del cobre podría ser menos crítico que el del acero al carbono, puesto que el cobre se utiliza para los contactos eléctricos más no es un metal estructural, como si lo es el acero al carbono. Sin embargo los contactos eléctricos podrían verse afectados y llevar a un mal funcionamiento de la bomba de gasolina. Los valores de capacitancia del primer arco de los metales evaluados en E20 a diferentes tiempos de inmersión son del orden de  $1 \times 10^{-11}$  y  $1 \times 10^{-12}$  faradios, valores que no corresponden a una doble capa eléctrica, por tanto pueden estar asociados a moléculas de la mezcla E20 adsorbidas en la superficie del metal. Estos valores de capacitancia para el acero inoxidable, el estaño, el cobre, el aluminio y el acero al carbono, disminuyen a partir de los 8 y 15 días de inmersión, conforme aumenta la  $R_1$ . Esta disminución de la capacitancia en el tiempo, sugiere la formación de una débil película a partir de especies presentes en el electrolito adsorbidas sobre la superficie del metal que reducen el área expuesta a la corrosión. Los valores de capacitancia del segundo arco son del orden de  $1 \times 10^{-5}$  faradios, correspondientes a la capacitancia de la doble capa eléctrica. Se puede observar que mientras los valores de  $R_p$  en los primeros días de inmersión, los valores de capacitancia de la doble capa para el cobre, el acero al carbono, el acero inoxidable y el estaño, disminuyeron levemente durante los primeros 8 días de inmersión, para luego mantener un comportamiento estable hasta el final del ensayo. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de películas protectoras sobre los metales evaluados [19]. Se ha reportado que el proceso de adsorción en la superficie del metal se caracteriza por una disminución de la capacitancia de la doble capa [20]. Mientras que el aluminio mantuvo un comportamiento estable durante todo el tiempo de inmersión.



**Figura 1.** Variación de la resistencia de los metales inmersos en E20 a diferentes tiempos de inmersión. (A). Primer arco. (B). Segundo arco.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES METÁLICOS EXPUESTOS EN LA MEZCLA E20.

#### 3.3.1. ANÁLISIS SEM Y EDS

Se realizaron análisis de la morfología de la superficie del acero al carbono corroído mediante SEM. En la morfología de la superficie del acero al carbono a los 90 días de exposición en E20 a 45 °C, se pudieron observar pozos ricos en óxidos de hierro como consecuencia de la corrosión por picadura. También se observaron algunas burbujas en la superficie del metal, posiblemente formadas por la condensación donde la presión se acumula dentro de las burbujas causando su erupción, lo que conduce a la formación de un óxido amorfo. Estas burbujas crecen debido a la presión ejercida por los gases provocando un aumento en el

tamaño hasta que la tensión superficial rompe la capa de las burbujas, lo que permite airear el interior de las mismas y por tanto el desarrollo de nuevas fases [21]. Se puede ver en el centro del pozo un “cráter” lo que indica claramente que la nucleación de los productos de corrosión comenzó preferentemente en los lugares donde se presentó la corrosión por picadura. Estos productos formados se presentan como aglomerados de partículas diferentes íntimamente mezcladas, con una variedad de formas y tamaños, predominando una morfología globular. Esta variedad de formas es debida a la presencia de la mezcla de varias especies en los productos de corrosión. Se ha reportado que los óxidos de hierro depositados en una superficie de acero corroída suelen ser una mezcla de diferentes óxidos [22]. Las imágenes SEM confirmaron la presencia de una capa de óxido porosa posiblemente asociada a los principales productos de corrosión que se presentan en los aceros, como son los oxihidróxidos de hierro goetita y lepidocrocita. Esta porosidad puede ser el resultado de una desordenada agregación de partículas de estos compuestos sobre la superficie corroída del acero al carbono inmerso en un medio neutro como lo son las mezclas de gasolina con etanol. Basándose en las características morfológicas de los oxihidróxidos formados con este tipo de textura, se puede inferir que la presencia de alta porosidad facilitará la difusión de aniones y especies corrosivas a través del óxido hasta el metal, provocando mayores velocidades de corrosión [23]. Es evidente que las capas de óxido formadas en los aceros al carbono proporcionan poca o ninguna protección al sustrato. Los ensayos SEM de los productos de corrosión formados en el cobre están asociados principalmente a la cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El análisis de los productos de corrosión en la superficie del acero y del cobre por EDS, se llevaron a cabo para investigar la composición y la cantidad de los elementos presentes. Este análisis indicó que los principales elementos presentes en los productos de corrosión del acero son el O, el C y el Fe, y en el cobre se encontraron el O y el Cu. La presencia de oxígeno en el acero y en el cobre confirma la existencia de óxidos sobre la superficie de estos metales, en el caso del acero estos óxidos son asociados a la goetita y lepidocrocita, y en el caso del cobre a la cuprita.

### 3.3.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Los espectros Raman fueron interpretados por comparación con las bandas reportadas en varias bases de datos o en la literatura para la identificación de las especies presentes en los productos de corrosión. El espectro Raman para las muestras de acero al carbono a los 60 días de exposición en E20 a 45 °C mostró las bandas correspondientes a la presencia de una o más especies, posiblemente asociadas a la goethita, la lepidocrocita y la magemita, corroborando lo visto en los análisis SEM. Se pueden apreciar dos bandas fuertes en 447 y 577  $\text{cm}^{-1}$  y otras bandas débiles alrededor de 237, 286, 319 y 366  $\text{cm}^{-1}$ , valores cercanos a los esperados para la goethita [24; 25; 26; 27]. También se encontró una banda fuerte en 237  $\text{cm}^{-1}$ , y otras bandas en 319, 349, 366 y 648  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la existencia de la lepidocrocita [24; 25; 26]. Cabe señalar que es muy difícil encontrar esta especie en forma de micro-cristales aislados dentro de los productos de corrosión de hierro húmedos, donde por lo general se forma junto con la goethita [28]. Se encontraron bandas asociadas a la magemita en 648, 715, 349, 366 y 508  $\text{cm}^{-1}$  [24; 25; 29]. La formación de la especie magemita puede estar relacionada a la deshidratación de la lepidocrocita producida por los efectos térmicos que induce el láser, ya que la estabilidad de la superficie respecto al láser depende de su morfología, por lo tanto se pueden presentar daños en la superficie de la muestra independientemente de la intensidad del láser usada [25; 30; 31]. En el espectro Raman para las muestras de cobre a los 30 días de inmersión en E20 a 25 °C solo se pueden observar las bandas características para la cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$  alrededor de 532 y 632  $\text{cm}^{-1}$  [32; 33; 34]. Por tanto, la cuprita es el principal producto de la corrosión del cobre en E20 durante todo el tiempo de exposición, corroborando lo obtenido por SEM. Cabe destacar que la cuprita se forma frecuentemente mediante reacciones electroquímicas entre el cobre y el agua [35; 36], que como ya se ha mencionado en apartados anteriores, el agua es un acompañante obligado de las mezclas gasolina-etanol, debido a que etanol es altamente higroscópico [11]. En el espectro Raman para las muestras de estaño a los 30 días de inmersión en E20 a 25 °C solo se pueden observar las bandas características para el óxido de estaño  $\text{SnO}$  alrededor de 95 y 132  $\text{cm}^{-1}$  [37].

## 4. CONCLUSIONES.

A excepción del acero al carbono, los demás materiales metálicos evaluados: aluminio, acero inoxidable, acero al cromo, presentaron nula o bajas velocidades de corrosión, calculadas por pérdida de masa. Esto indica que dichos materiales son compatibles con la mezcla E20. El acero al carbono presenta una velocidad de corrosión en E20 superior a la obtenida en gasolina pura. Dicha velocidad de corrosión no es despreciable dadas las condiciones de desempeño del material en autopartes. Por otro lado la velocidad de corrosión es constante y no disminuye en el tiempo como si ocurre con otros materiales metálicos, como se evidenció

mediante las medidas de impedancia electroquímica. Este material no es compatible con la mezcla E20. La susceptibilidad a la corrosión que presentan los metales evaluados en E20 pueden clasificarse en orden de mayor a menor, de la siguiente manera: cobre > acero al carbono > aluminio > acero aluminizado > acero inoxidable > estaño. El cobre y el acero al carbono son los metales con mayor tendencia a corroerse en E20, por lo que no son recomendables para ser utilizados en autopartes que estén en contacto con la mezcla E20. El caso del cobre podría ser menos crítico que el del acero, puesto que el cobre se utiliza para los contactos eléctricos más no es un metal estructural, como si lo es el acero al carbono. Sin embargo los contactos eléctricos podrían verse afectados y llevar a un mal funcionamiento de la bomba de gasolina. Los principales productos de corrosión formados en el acero expuesto a E20 son la goetita y la lepidocrocita, estos son oxihidróxidos de hierro típicos de herrumbres poco protectoras. Es decir que no confieren ninguna protección anticorrosiva al metal. El principal producto de corrosión formado en el cobre es la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido de cobre que se forma normalmente por exposición del cobre a atmósferas poco agresivas. Este tipo de óxido es de carácter protector, confiriéndole al cobre una protección anticorrosiva una vez formados.

### **AGRADECIMIENTOS.**

Los autores agradecen al Ministerio de Agricultura contrato 003-2007D3608-67-07, a SOFASA y a la Universidad de Antioquia por el apoyo recibido para realizar este proyecto.

### **REFERENCIAS.**

- [1] M. Solera, Etanol: Un Biocombustible Para el Futuro. Memorias Seminario “Antecedentes y Capacidad Potencial de Cogenerar Energía y Producir Etanol por Parte del Sector Azucarero Costarricense.” Hotel Best Western Irazú, San José 30 (2004).
- [2] M. Solera, Etanol: Un Biocombustible Para el Futuro. Memorias Seminario “Antecedentes y Capacidad Potencial de Cogenerar Energía y Producir Etanol por Parte del Sector Azucarero Costarricense.” Hotel Best Western Irazú, San José 30 (2004).
- [3] P. Poulsen, S. Hansen, and K. Jenser, La viabilidad de la producción de etanol para carburante en España. *Ingeniería Química* 14 (1982) 25-30.
- [4] K. Owen, and T. Coley, *Automotive fuels handbook*”, Warrendale, PA (USA); Society of Automotive Engineers, 1990.
- [5] A. Brink, C.F.P. Jordaan, J.H. Le Roux, and N.H. Loubser, *Carburetor corrosion: the effect of alcohol-petrol blends*, 1986.
- [6] P. Westbrook, *Compatibility and Permeability of Oxygenated Fuels to Materials in Underground Storage and Dispensing Equipment*, January, 1999.
- [7] R. Lash, *The Corrosion Behavior of Metals, Plated Metals, and Metal Coatings in Methanol/Gasoline Fuel Mixtures*. (1993).
- [8] R. Kane, and J. Maldonado, *Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol: Review and Survey*. Publication 939D (Washington, DC: American Petroleum Institute, 2003).
- [9] J.P. De Souza, O.R. Mattos, L. Sathler, and H. Takenouti, Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. *Corrosion Science* 27 (1987) 1351-1364.
- [10] O.E. Company, *A Testing Based Assessment to Determine Impacts of a 20% Ethanol Gasoline Fuel Blend on the Australian Passenger Vehicle Fleet-2000 hrs Material Compatibility Testing*, Report to Environment Australia, 2003, pp. 30.
- [11] M.C. Solera, Etanol: Un combustible para el futuro.
- [12] E.R. de la Harpe, *Ignition-improved ethanol as a diesel tractor fuel*. Unpublished MSc. Eng. Thesis, Department of Agricultural Engineering, University of Natal, Pietermaritzburg, South Africa (1988).
- [13] R. Thring, Another look at alternative fuels. *Automot. Eng* 92 (1984).
- [14] Y. Yahagi, and Y. Mizutani, Corrosive wear of steel in gasoline-ethanol-water mixtures. *Wear* 97 (1984) 17-25.
- [15] D.K.a.W. Tanaka, “Corrosao de Metais Pelos Alcools: REivsao Bibliografica,” Conference proceedings (obtaining official details).
- [16] [www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=148&conID=41038&pagID=130146](http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=148&conID=41038&pagID=130146), 2010.

- [17] ASTM G1-90. "Standard Procedure for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1999.
- [18] S. Bradford, Practical self-study guide to corrosion control, Casti Publ. Inc., 1998.
- [19] J. Shim, and J. Kim, Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior. *Materials Letters* 58 (2004) 2002-2006.
- [20] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El Nabey, I. Sidahmed, M. Saadawy, and A. El-Zayady, Effect of Temperature on Inhibitive Action of Damsissa Extract on the Corrosion of Steel in Acidic Media. *Corrosion* 62 (2006).
- [21] S.J. Klimas, K. Fruzzetti, C.W. Turner, P.V. Balakrishnan, G.L. Strati, and R.L. Tapping, Identification and testing of amines for steam generator corrosion and fouling control, 2004.
- [22] O.d.R. A. Rincón, C. Haces, N. Furet, and F. Corvo., Evaluation of steel corrosion products in tropical climates. *Corrosion* 53 (1997).
- [23] K. Xiao, Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel. *Journal of Iron and Steel Research, International* 15 (2008) 42-48.
- [24] S.J. Oh, D.C. Cook, and H.E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *hyperfine interactions* 112 (1998) 59-66.
- [25] M. Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and(oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177 (2009) 941-948.
- [26] R. Balasubramaniam, A.V.R. Kumar, and P. Dillmann, Characterization of rust on ancient Indian iron. *Current Science* 58 (2003) 1546-1555.
- [27] H.G.M. Edwards, E.M. Newton, and J. Russ, Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal of Molecular Structure* 550 (2000) 245-256.
- [28] M. Carbuicchio, R. Ciprian, F. Ospitali, and G. Palombarini, Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel. *Corrosion Science* 50 (2008) 2605-2613.
- [29] S. Kaul, R.C. Saxena, A. Kumar, M.S. Negi, A.K. Bhatnagar, H.B. Goyal, and A.K. Gupta, Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 303-307.
- [30] T.S. Gendler, V.P. Shcherbakov, M.J. Dekkers, A.K. Gapeev, S.K. Gribov, and E. McClelland, The lepidocrocite-maghemite-haematite reaction chain-I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability. *Geophysical Journal International* 160 (2005) 815-832.
- [31] D.L.A. De Faria, S. Venancio Silva, and M.T. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (1997).
- [32] Z.H. Gan, G.Q. Yu, B.K. Tay, C.M. Tan, Z.W. Zhao, and Y.Q. Fu, Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 81-85.
- [33] M.R.D.c.J. 23], and A.f.  
<https://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php?plot=Cuprite1&submit=Go>.
- [34] M.C. Bernard, and S. Joiret, Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5199-5205.
- [35] G.E. Lagos, C.A. Cuadrado, and M.V. Letelier, Aging of copper pipes by drinking water. *Journal American Water Works Association* 93 (2001) 94-103.
- [36] G. Lagos, Corrosion of Copper Plumbing Tubes and the Liberation of Copper By-Products to Drinking Water.
- [37] K. Mcguire, Z. Pan, Z. Wang, D. Milkie, J. Menendez, and A. Rao, Raman studies of semiconducting oxide nanobelts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2002) 499-502.