

PROBLEMÁTICAS VINCULADAS A LA PRESENCIA DE CONTAMINANTES EN COMBUSTIBLES

María Luján Collivadino, YPF, maria.collivadino@ypf.com

Sinopsis

El agua y el exceso de suciedad son los dos contaminantes más comunes del combustible. Ambos se introducen en el mismo durante el proceso de transporte, mezcla o almacenamiento.

Existen diversas causas que conducen a la contaminación acuosa en los combustibles, ya sea como agua disuelta, presente desde la obtención del combustible, o agua libre que puede ingresar a la cadena de distribución mediante filtraciones o condensación del vapor de agua en los sistemas de almacenamiento. El agua en contacto con el combustible produce problemas de corrosión e inestabilidad, pero además favorece el crecimiento microbiano que puede conducir al fallo o daño del motor como resultado de la obstrucción de los filtros e inyectores.

La presencia de sólidos, sedimentos y partículas de suciedad causan un efecto similar en los inyectores de combustibles, provocando el desgaste prematuro del inyector y produciendo fallas innecesarias.

El combustible limpio no sólo reduce los problemas sino que dentro de los beneficios adicionales se incluye una reducción del consumo de combustible y una mayor vida útil de los componentes.

En este trabajo comentaremos cuáles son las propiedades que se utilizan para determinar la limpieza de los combustibles y mostraremos las metodologías empleadas para evaluarla.

Además presentaremos un panorama general de las problemáticas asociadas al crecimiento de microorganismos en Gasoil contaminado con agua en condiciones que simulan el almacenamiento en tanques de combustible. Nuestros estudios verifican la formación de hongos en la interface agua/combustible y su crecimiento a lo largo del tiempo en un lapso de meses, concomitantemente con la disminución de la estabilidad del Gasoil frente a la oxidación.

Finalmente, mostraremos una serie de medidas tendientes a la prevención y tratamiento de este problema en la cadena de distribución y almacenamiento de combustibles líquidos.

Introducción

Los principales contaminantes de los combustibles son los contaminantes sólidos, el agua libre y los contaminantes microbiológicos. En el caso de los primeros, su aporte proviene fundamentalmente de limaduras y cascarillas metálicas de depósitos y tuberías, de trozos de juntas de bridas y equipos, así como del aporte directo de polvo del medio ambiente que entra por las chimeneas de ventilación de los tanques. La incorporación de agua al combustible se produce fundamentalmente por el cambio de temperatura día/noche: la humedad en el aire se condensa en las paredes de los tanques y cae al seno del combustible. Además el combustible libera agua disuelta por descenso de la temperatura. Por último, los contaminantes microbiológicos llegan al combustible en algún momento de la fabricación o del transporte y permanecen latentes hasta encontrar las condiciones propicias para su desarrollo. Dentro de este tipo de contaminantes encontramos a las bacterias, hongos y mohos.

Las bacterias generan gases de sulfuro de hidrógeno que corroen el acero directamente o que disueltos en el combustible lo vuelven corrosivo, empeoran las características de estabilidad térmica y de separación de agua y dañan sistemas de combustible, equipos de almacenamiento, etc.

Las bacterias, se dividen en anaeróbicas y aeróbicas. Las primeras, no necesitan oxígeno, viven en el agua y se alimentan de combustible, se encuentran en la interfase agua/combustible de los tanques de almacenamiento con poco movimiento y que no han sido purgados. Por otra parte, las bacterias aeróbicas necesitan oxígeno y viven en combustibles que se mueven con frecuencia, aprovechando moléculas de oxígeno disueltas en el mismo.

Los hongos y mohos son organismos capacitados para reproducirse con cantidades muy pequeñas de agua, crecen en forma de hebras ramificadas observables a simple vista, se desarrollan en la interfase agua/combustible y llegan a formar madejas muy consistentes que obstruyen los filtros, inyectores, válvulas de los sistemas de combustible.

Aunque se puede encontrar una amplia gama de microorganismos en los combustibles diésel, el microorganismo más frecuente es el hongo filamentoso H.res (Hormoconis Resinae), que está presente en alrededor del 70% de los casos de contaminación. El otro 30% de los casos lo constituyen únicamente bacterias y otros hongos, incluidas algunas levaduras. Sin embargo, el H.res es el más perjudicial de todos los contaminantes debido a un gran número de razones. En primer lugar, su tamaño y volumen. Si se comparan con levaduras y bacterias unicelulares, el H.res produce más biomasa y por eso es más probable que cause problemas de bloqueo. En segundo lugar, es por lejos la causa más común de corrosión por microbios en depósitos de combustible. En tercer lugar, debido al modo en que el H.res crece entre el combustible y el agua, normalmente se inicia en pequeñas gotas de agua. A continuación cubre la gota, ocupando su lugar, y sigue creciendo; de hecho genera más agua bajo su superficie debido a su metabolismo. Durante el proceso se adhiere firmemente al depósito.

Las bacterias y levaduras tienden a necesitar agua libre y se encuentran fundamentalmente flotando en la fase del agua. Esto significa que son menos propensas a adherirse a las superficies y por eso se reducirán significativamente cada vez que se expulse el agua. El H.res, una vez establecido, sigue multiplicándose *in situ*.

Las bacterias anaeróbicas también son microorganismos corrosivos importantes y se los llama colectivamente SRB (Bacterias Sulfatos Reductoras) o, de forma más precisa, SGB (Bacterias Generadoras de Sulfuro). De hecho, una característica que permite evidenciar la presencia de contaminación bacteriana en el tanque es el olor azufrado del diésel; otra, es la formación de una capa negra sobre el combustible.

En resumen, para que se produzca el crecimiento microbiológico es necesaria la presencia de agua, de nutrientes (principalmente carbono y nitrógeno del combustible) y una temperatura comprendida entre los 25 y 35 °C, dado que las altas temperaturas aceleran el crecimiento microbiano.

Las fases del desarrollo microbiológico comprenden tres etapas, a saber:

1. En primer lugar, se forma una colonia en la interfase. Parte del carbono del combustible sirve de alimento y el resto se convierte en CO₂, ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres.
2. Los ácidos orgánicos de alto peso molecular que se generan, dificultan la decantación del agua y los alcoholes incrementan la solubilidad del agua en el combustible, con lo que la interfase crece y permite un desarrollo mayor de la colonia. Los ácidos convierten en corrosiva el agua de la interfase.

3. Se genera un caldo de cultivo que hace desarrollarse otras bacterias y hongos hasta ahora latentes, y se generaliza la contaminación.

El crecimiento microbiológico puede causar varios problemas: bloqueo de mangueras, válvulas y filtros, aumento del contenido de agua, formación de sedimento, producción de sólidos suspendidos, corrosión de tanques y cañerías, degradación de los hidrocarburos, comprometimiento del sistema de inyección, bloqueo de inyectores y aumento del contenido de azufre.

Para evitar el crecimiento microbiológico se recomienda drenar, periódicamente, el fondo de los tanques de almacenamiento a fin de remover el agua que podría haberse acumulado. Debido a la naturaleza higroscópica del biodiesel y sus mezclas con Gasoil, es muy difícil de remover el agua libre, en especial en aquellos tanques donde hay poca o ninguna inclinación. Se recomienda también, la inmersión de una sonda cubierta con una pasta higroscópica para el monitoreo del contenido de agua del fondo del tanque.

Para el tratamiento de los tanques de combustibles contaminados con microorganismos se pueden emplear controles físicos o químicos. Dentro de los primeros, se recurre al drenaje y la limpieza del tanque en forma periódica o bien a la filtración de los combustibles. En el caso de controles químicos, se pueden utilizar biocidas. Éstos son agentes antimicrobianos empleados para controlar el crecimiento microbiológico.

Los biocidas no deben presentar efectos sobre otros microorganismos, no deben afectar el material protegido ni el ambiente, deben ser eficientes en diferentes condiciones, ser baratos y estables, no deben causar alergias, irritaciones ni cualquier otra dolencia a los seres humano y deben matar todos los microorganismos (hongos, bacterias).

Tal como se expuso anteriormente, el agua junto con el exceso de suciedad son los dos contaminantes más comunes del combustible. La presencia de sólidos, sedimentos y partículas de suciedad puede conducir al fallo o daño del motor como resultado de la obstrucción de los filtros e inyectores, provocando el desgaste prematuro del inyector y produciendo fallas innecesarias.

El combustible limpio no sólo reduce los problemas sino que dentro de los beneficios adicionales se incluye una reducción del consumo de combustible y una mayor vida útil de los componentes.

En este trabajo se estudian los problemas de suciedad y crecimiento bacteriano para combustibles diésel con FAME (fatty acid methyl ester). Con el objetivo de evaluar la limpieza de los combustibles se emplearon diversas metodologías de análisis, las cuales se detallan a continuación.

Ensayo FBT (Filter Blocking Tendency): consiste en hacer pasar una muestra de combustible a través del filtro especificado en la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D2068, utilizando el equipamiento ilustrado en la Figura 1.



Figura 1: Equipo de FBT.

El resultado numérico es un valor adimensional que se calcula utilizando la presión o el volumen alcanzado al final del ensayo. Utilizar una u otra magnitud depende del resultado del mismo. Cuando al final del ensayo han filtrado 300 ml de combustible y no se han alcanzado 105 KPa de presión, el resultado se calcula en función de la presión y, en caso de que la presión final supere los 105 KPa antes de filtrar 300 ml, el resultado se calcula en función del volumen. Si el combustible está en buenas condiciones, todo o casi todo el volumen atraviesa el filtro antes de alcanzar los 105 KPa de presión, por lo que se obtienen valores bajos de FBT. Si por el contrario, el combustible tiene partículas no disueltas, la cantidad que atraviesa el filtro es pequeña y se obtienen altos valores de FBT.

El mejor valor que se obtiene es 1,01 e indica que han atravesado por el filtro los 300 ml sin alcanzar la presión límite. El peor valor que se obtiene es 30,02 e indica que se alcanza el máximo de presión al comenzar a pasar el combustible.

Si bien no existe un valor de especificación para esta propiedad, se consideran como valores aceptables 1,40 - 1,50 para B5 (Gasoil con 5% de FAME) y hasta 1,80 -2,00 para B10 (Gasoil con 10% de FAME).

Código ISO: se utiliza para clasificar y cuantificar las partículas de acuerdo al tamaño de las mismas. Los resultados son expresados según norma ISO 4406 y se denotan como x/y/z, donde x, y y z son los recuentos acumulativos para los canales de tamaño de 4, 6 y 14 μm (micrómetros). Se entiende por recuento acumulativo al número total de partículas, contados por ml, en cada uno de los canales de tamaños de partículas predeterminados.

Existe diversidad de metodologías para el conteo de partículas. Se tiene el método visual que es el más antiguo, hasta el desarrollo de una variedad de instrumentos que utilizan una diversidad de mecanismos de medida, desde contadores ópticos tipo láser hasta monitores de bloqueo por tamaño de poro, los cuales se utilizan actualmente por la mayor confiabilidad de los resultados. La metodología empleada en el presente trabajo es dispersión de luz láser y el equipamiento es ilustrado en la Figura 2.



Figura 2: Equipo para la determinación del Código ISO.

No existe un valor límite para esta propiedad en las especificaciones internas y legales, aunque WWFC (Worldwide Fuel Charter) recomienda un código máximo 18/16/13 para las Categorías 2, 3 y 4 de diésel fuel.

Contaminación total: se determina según norma EN12662. Se entiende por contaminación a las sustancias no disueltas retenidas en el filtro después de la filtración en las condiciones del ensayo.

Una porción de muestra de 800 ml $\pm$ 25 ml se pesa y filtra a vacío a través de un filtro pesado con anterioridad. El filtro junto con el residuo, se lava, se seca y se pesa. Se calcula la contaminación a

partir de la diferencia de la masa del filtro y se expresa en mg/Kg en función de la masa de la muestra. Según WWFC, el valor máximo de especificación para esta propiedad es de 10 mg/Kg.



Figura 3: Equipo de filtración para la determinación de la Contaminación total.

Además de las partículas disueltas, se supone que el problema de filtrabilidad del biodiesel y sus mezclas es debido a la presencia de monoglicéridos saturados y esterolglucósidos. Estos últimos son sustancias que no se forman en la reacción de transesterificación, por lo tanto, aparecen en el biodiesel si el aceite de partida los tenía y si durante el proceso de producción no se han tomado medidas para eliminarlos. Los monoglicéridos saturados aparecerán en el biodiesel si la materia prima era rica en ácidos grasos saturados y, además, la cantidad en la que estén presentes dependerá del grado de avance de la reacción puesto que son intermedios de la reacción (a mayor grado de avance de reacción, menor contenido en monoglicéridos). Por lo tanto, la aparición o no de sustancias que obstruyan filtros, dependerá tanto de la materia prima como del proceso de producción del biodiesel.

Con la incorporación del FAME al Gasoil, también se incorporó una técnica específica de medición de estabilidad. Esta metodología, denominada Rancimat, se basa en la norma europea EN 15751. Según ésta, una corriente de aire purificado se pasa a través de la muestra calentada a 110 °C. Durante el proceso de oxidación se forman compuestos volátiles. Los vapores liberados en el proceso de oxidación, junto con el aire, pasan a un vaso de precipitado que contiene agua desmineralizada o destilada y un electrodo para la medida de la conductividad. El electrodo está conectado a un dispositivo de medida y registro, el cual indica el final del período de inducción cuando la conductividad comienza a aumentar rápidamente. El método se separa en dos fases. La primera de ellas, llamada período de inducción, está caracterizada por la reacción lenta del oxígeno a lo largo de la cual se forman los peróxidos; mientras que la segunda fase se caracteriza por una rápida reacción en la que no sólo se forman los peróxidos, sino que además se disocian por la acción de las altas temperaturas. Durante este proceso se forman productos tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos de cadena corta.

En la Figura 4 se ilustra el equipamiento utilizado para determinar la estabilidad a la oxidación de los combustibles.



Figura 4: *Equipo Rancimat para la determinación de la estabilidad a la oxidación.*

Por último, para determinar la acidez de las muestras analizadas se empleó el equipamiento que se observa en la Figura 5 utilizando como referencia la norma ASTM D664.

El método de ensayo consiste en disolver una porción de muestra en una mezcla de tolueno, 2-propanol y agua y titularla con una solución alcohólica diluida de hidróxido de potasio, utilizando un electrodo de vidrio combinado. Las mediciones del electrodo son trazadas automáticamente en función del volumen de la solución titulante. El punto final es alcanzado cuando se encuentra un punto de inflexión bien definido sobre la curva.



Figura 5: *Equipo para la determinación de la acidez.*

Desarrollo

Propiedades de limpieza de los combustibles

El objetivo de esta experiencia fue cuantificar las propiedades vinculadas a la limpieza de los Gasoil Grado 2. Con este propósito, se extrajo un total de 41 muestras, correspondientes a los surtidores de 41 EE.SS (estaciones de servicio) de distintas regiones, según el siguiente detalle:

Regiones	Cantidad de muestras extraídas
Buenos Aires	12
Mediterránea	10
Metropolitana	3
Noroeste	4
Pampeana	6
Patagónica	2
Cuyo	4

Tabla 1: Cantidad de muestras de surtidor extraídas por región.

Se evaluaron las siguientes propiedades:

- ✓ *Aspecto visual:* todas las muestras tomadas de los surtidores lucían C&B (claras y brillantes).
- ✓ *FBT:* los combustibles de los surtidores analizados registraron valores distribuidos en un rango que va desde 1,02 a 1,94; el 80% registró valores inferiores a 1,50. (Gráfico 1).

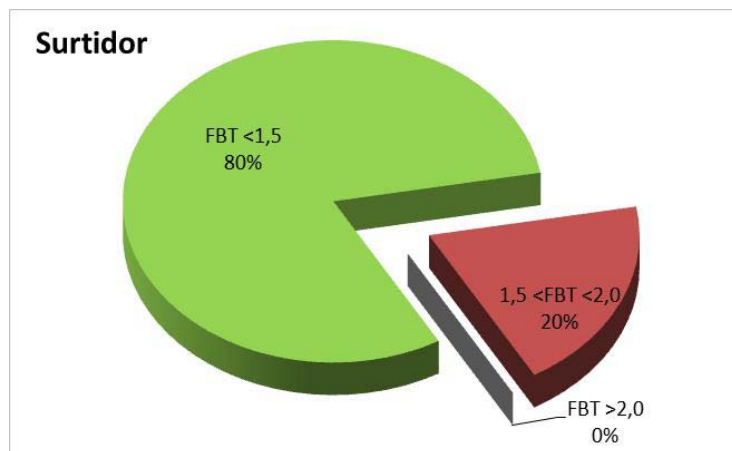


Gráfico 1: FBT de GO (Gasol) de surtidor de EE.SS.

- ✓ *Contaminación Total:* Se seleccionaron algunas muestras al azar para evaluar esta propiedad. Todas las muestras de los surtidores analizadas estuvieron por debajo del valor máximo de especificación de 10 mg/Kg, registrándose valores en el rango de 1,5 a 8,8 mg/Kg. El Gráfico 2 resume estos resultados.

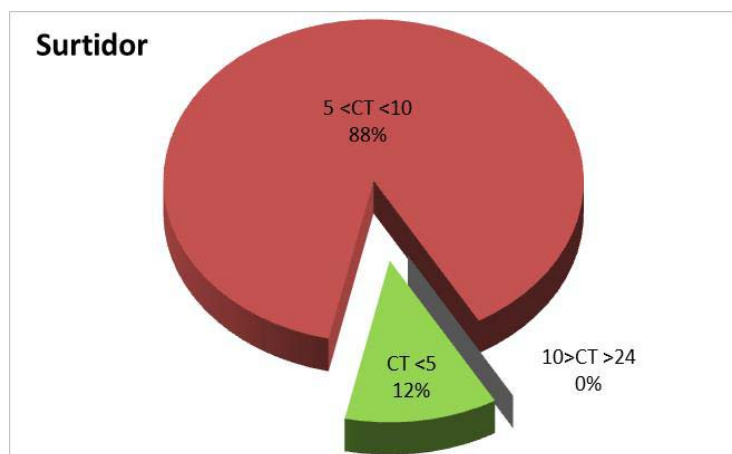


Gráfico 2: Contaminación Total de GO de surtidor de EE.SS.

A continuación, en el Gráfico 3, se comparan las propiedades de filtrabilidad para los combustibles Grado 2 de los surtidores a los cuales se les determinó ambas propiedades (FBT y Contaminación total).

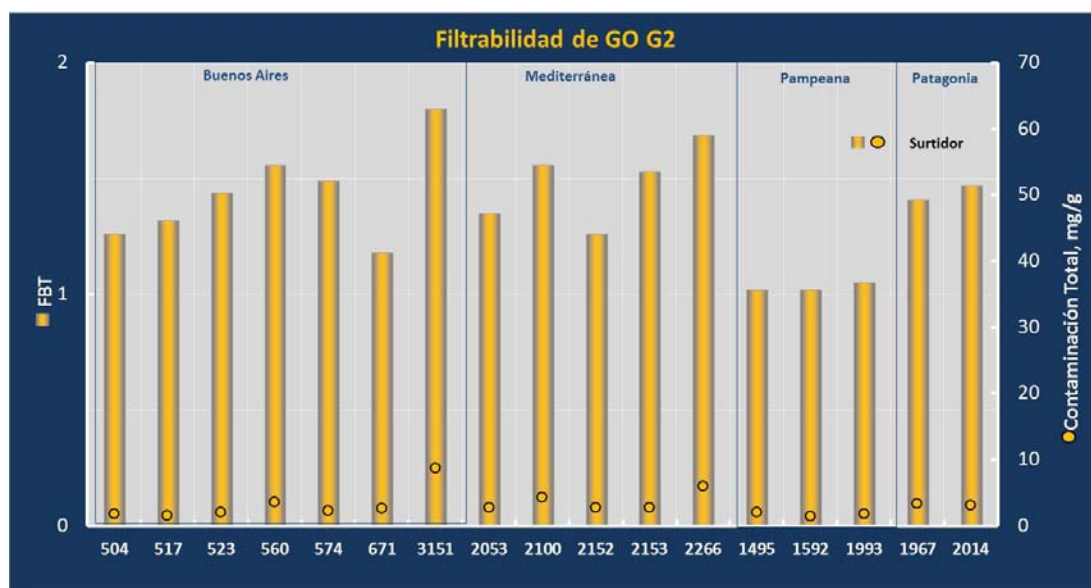


Gráfico 3: FBT y Contaminación de GO en surtidor de EE.SS.

✓ *Distribución del tamaño de partículas:* se analizaron 41 muestras de surtidores, con un 61% de cumplimiento del máximo de referencia antes mencionado. Los códigos ISO registrados abarcaron un amplio rango, desde 13/11/08 a 22/20/16.

A continuación se adjuntan las tablas (Tablas 2-10) con los valores obtenidos para las muestras correspondientes a los surtidores de cada región.

Identificación	Buenos Aires					
	504	517	523	525	560	574
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,26	1,32	1,44	1,64	1,56	1,49
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg	1,8	1,6	2,1		3,6	2,3
Distribución tamaño partículas ISO 4406	18/16/11	19/17/13	19/17/12	19/16/12	18/17/13	17/15/12
$\geq 4 \mu m$	2383,5	3184,6	3128,8	3274,9	2448,3	1267,2
$\geq 6 \mu m$	417,7	930,0	660,1	510,7	678,3	271,1
$\geq 14 \mu m$	14,8	79,8	33,4	27,8	73,1	25,5
$\geq 21 \mu m$	4,2	18,2	9,8	6,6	19,9	6,6
$\geq 25 \mu m$	2,4	9,3	6,3	2,9	8,5	2,9
$\geq 30 \mu m$	1,7	4,3	4,3	1,0	3,7	1,3

Tabla 2: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Buenos Aires para muestras de surtidor.

Identificación	Buenos Aires					
	590	671	1677	3008	3151	30273
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,09	1,18	1,03	1,03	1,80	1,07
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg		2,6			8,8	
Distribución tamaño partículas ISO 4406	17/15/10	18/16/12	17/14/09	16/13/08	20/18/16	19/17/13
$\geq 4 \mu m$	1268,8	2348,6	721,7	333,6	6669,7	4186,1
$\geq 6 \mu m$	238,8	353,8	123,9	63,2	2044,9	985,9
$\geq 14 \mu m$	9,3	26,8	2,7	1,9	327,6	47,2
$\geq 21 \mu m$	2,8	7,5	0,1	0,3	154,3	10,9
$\geq 25 \mu m$	1,6	3,8	0,1	0,2	104,3	5,3
$\geq 30 \mu m$	0,7	1,6	0,1	0,1	65,6	2,2

Tabla 3: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Buenos Aires para muestras de surtidor.

Identificación	Mediterránea			
	2053	2100	2152	2153
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,35	1,56	1,26	1,53
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg	2,8	4,3	2,8	2,8
Distribución tamaño partículas ISO 4406	19/16/10	19/18/16	18/14/08	18/16/14
$\geq 4 \mu m$	4445,8	4448,0	2468,3	2202,6
$\geq 6 \mu m$	477,5	1509,4	128,6	503,6
$\geq 14 \mu m$	6,0	339,5	1,5	80,1
$\geq 21 \mu m$	1,3	149,8	0,3	35,0
$\geq 25 \mu m$	0,7	85,1	0,3	21,2
$\geq 30 \mu m$	0,4	38,5	0,2	10,8

Tabla 4: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Mediterránea para muestras de surtidor.

Identificación	Mediterránea					
	2266	2337	2391	2901	2933	3243
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,32	1,04	1,03	1,11	1,07	1,04
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg	1,3					
Distribución tamaño partículas ISO 4406	18/16/11	18/16/12	18/16/13	17/14/10	18/16/13	17/15/10
$\geq 4 \mu m$	1862,5	1877,2	2316,1	806,2	2152,9	996,5
$\geq 6 \mu m$	344,0	432,0	557,2	132,8	551,9	181,2
$\geq 14 \mu m$	12,0	35,3	40,7	7,3	52,1	10,0
$\geq 21 \mu m$	2,6	8,8	9,2	2,0	19,2	3,4
$\geq 25 \mu m$	1,6	3,8	3,4	0,9	12,0	2,2
$\geq 30 \mu m$	0,5	1,5	1,2	0,4	6,6	1,3

Tabla 5: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Mediterránea para muestras de surtidor.

Identificación	Metropolitana		
	44	67	2604
Aspecto	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,87	1,94	1,69
Distribución tamaño partículas ISO 4406	19/17/13	18/16/12	17/15/13
$\geq 4 \mu m$	2700,6	1828,9	1068,4
$\geq 6 \mu m$	665,7	375,7	276,1
$\geq 14 \mu m$	73,5	31,5	43,1
$\geq 21 \mu m$	25,8	9,5	19,4
$\geq 25 \mu m$	14,4	4,6	11,1
$\geq 30 \mu m$	6,6	2,0	5,8

Tabla 6: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Metropolitana para muestras de surtidor.

Identificación	Noroeste			
	1294	1296	1309	1335
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,07	1,04	1,03	1,02
Distribución tamaño partículas ISO 4406	19/16/12	18/17/14	18/16/10	16/12/07
$\geq 4 \mu m$	3666,4	2005,3	2041,9	604,2
$\geq 6 \mu m$	573,7	732,5	374,8	36,8
$\geq 14 \mu m$	21,7	85,5	5,3	0,9
$\geq 21 \mu m$	7,6	20,6	1,0	0,3
$\geq 25 \mu m$	4,3	8,3	0,5	0,2
$\geq 30 \mu m$	2,2	2,6	0,2	0,1

Tabla 7: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Noroeste para muestras de surtidor.

Identificación	Pampeana					
	594	1495	1592	1993	3011	3237
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,44	1,02	1,02	1,05	1,03	1,02
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg		2,1	1,5	1,8		
Distribución tamaño partículas ISO 4406	19/17/14	19/16/14	18/16/12	19/17/13	17/14/09	18/15/10
≥4 μm	4131,9	2714,1	1782,5	3148,8	1093,0	1360,8
≥6 μm	1065,0	604,7	375,8	761,0	94,8	224,2
≥14 μm	108,2	89,2	23,0	71,9	3,2	7,0
≥21 μm	34,2	41,9	6,2	21,5	0,8	1,4
≥25 μm	18,2	29,3	3,2	11,0	0,4	0,6
≥30 μm	8,1	18,1	1,6	4,7	0,3	0,2

Tabla 8: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Pampeana para muestras de surtidor.

Identificación	Patagonia	
	1967	2014
Aspecto	C&B	C&B
FBT IP 387-07	1,41	1,47
Contaminación Total EN12662-08, mg/Kg	3,4	3,1
Distribución tamaño partículas ISO 4406	18/16/12	19/16/11
≥4 μm	1380,7	2956,3
≥6 μm	380,9	442,8
≥14 μm	39,5	11,1
≥21 μm	10,6	3,4
≥25 μm	5,6	1,6
≥30 μm	2,7	0,9

Tabla 9: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Patagonia para muestras de surtidor.

Identificación	Cuyo			
	2701	2734	2738	2982
Aspecto	C&B	C&B	C&B	C&B
FBT, IP 387-07	1,03	1,09	1,05	1,07
Distribución tamaño partículas ISO 4406	16/14/11	14/13/10	13/11/08	13/11/08
≥4 μm	345,7	132,9	70,4	56,1
≥6 μm	115,0	50,2	15,6	19,0
≥14 μm	13,8	7,4	2,2	2,5
≥21 μm	3,3	2,4	0,5	0,7
≥25 μm	1,9	1,5	0,3	0,3
≥30 μm	0,8	0,8	0,1	0,2

Tabla 10: Resultados de las propiedades de limpieza obtenidos para la región Cuyo para muestras de surtidor.

En la Tabla 11 se resume lo expuesto anteriormente.

Requerimiento	Especificación / Recomendación	Regiones						
		Buenos Aires	Mediterránea	Metropolitana	NE	Pampeana	Patagónica	Cuyo
Aspecto visual	C&B	CUMPLEN						
FBT	<2,00	CUMPLEN						
Código ISO	18/16/13	El 61% de los combustibles cumple; el restante está muy próximo a cumplir						
Contaminación Total	< 10 mg/Kg	CUMPLEN						

Tabla 11: Tabla resumen de las propiedades de limpieza obtenidos para cada región para muestras de surtidor.

Formación de microorganismos en combustibles contaminados con agua

El objetivo de esta experiencia de laboratorio fue evaluar la estabilidad de los Gasoil Grado 2 y Gasoil Grado 3 contaminados con 10% de agua y verificar la formación de microorganismos a lo largo del tiempo.

El agregado de esta importante cantidad de agua a las muestras de combustible surge de una necesidad de aumento de severidad para poder evaluar estos efectos dado que las muestras de combustible, per se, no presentaban crecimiento microbiológico. Sabemos que es una problemática que existe y para poder observar la formación de microorganismos en el laboratorio lo hemos severizado.

Cabe aclarar que una de las diferencias entre el Gasoil Grado 2 y el Gasoil Grado 3 es el contenido de azufre que contienen ambos combustibles. En el caso del primero, la cantidad de azufre es inferior a 500 ppm (partes por millón) mientras que en el Gasoil Grado 3 el contenido de azufre no supera las 10 ppm.

Con este propósito, se almacenaron 800 ml de combustible contaminados con 10% de agua en botellas de 1 litro con tapa y mantenidos en un lugar oscuro, cubiertas con bolsas oscuras y a temperatura del laboratorio (aproximadamente 23°C), manteniendo una cámara de aire suficiente para el eventual desarrollo de las reacciones de oxidación. Cada 7 días se procedió a inspeccionar el contenido del frasco, se lo fotografió y se determinó la estabilidad Rancimat según norma EN15751 y la acidez por norma ASTM D664.

✓ *Inspección ocular:* se observó el crecimiento de microorganismos en ambos combustibles contaminados con agua. Para el Gasoil Grado 2, el tiempo de formación de microorganismos fue inferior a dos semanas luego de iniciada la experiencia (Figura 6), mientras que para el combustible Grado 3 la aparición se vio retrasada (Figura 7).

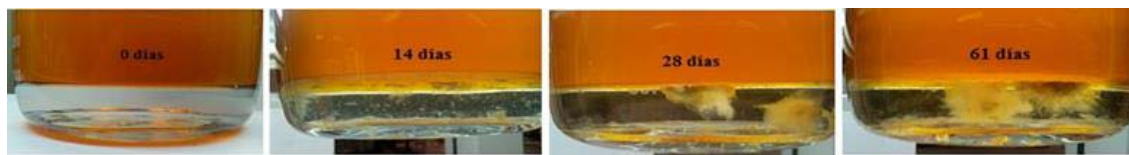


Figura 6: Inspección ocular para el Gasoil Grado 2 contaminado con 10% de agua.



Figura 7: Inspección ocular para el Gasoil Grado 3 contaminado con 10% de agua.

✓ *Estabilidad Rancimat:* en ambos combustibles se observó pérdida de estabilidad, siendo significativamente más pronunciada en el Gasoil Grado 2 que en el Gasoil Grado 3. El Gasoil Grado 2 comenzó la experiencia con un valor de 131,0 horas y al finalizar la prueba alcanzó las 45,7 horas. El Gasoil Grado 3 inicialmente tenía una estabilidad Rancimat de 15,7 horas y al concluir la experiencia obtuvo 12,1 horas (Gráfico 4). No existe aún algún valor de especificación que haya sido aceptado por los actores involucrados, lo cual demandará muchos estudios y tiempo.

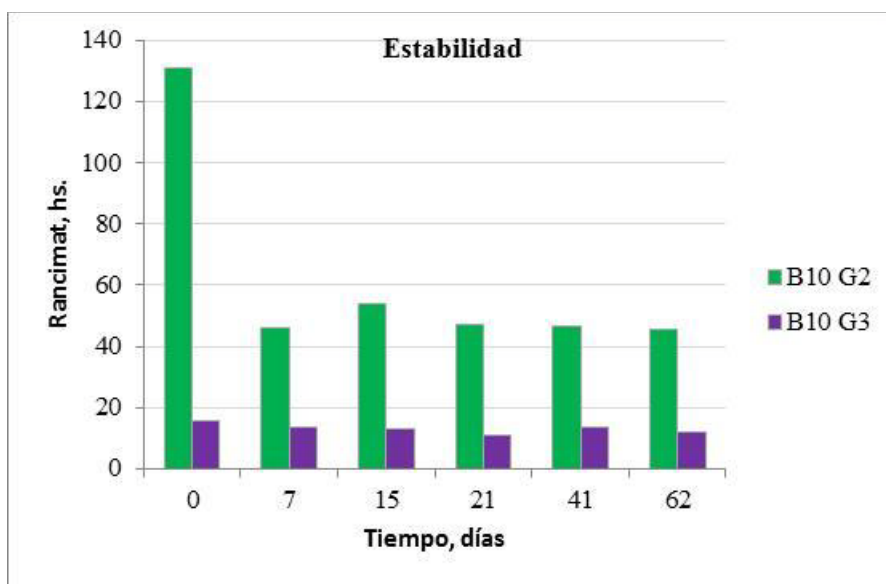


Gráfico 4: Variación de la estabilidad Rancimat a lo largo del tiempo para B10 Grado 2 y B10 Grado 3 contaminados con 10% agua.

✓ *Acidez:* tanto para los Gasoil Grado 2 como para los Gasoil Grado 3, esta propiedad se mantuvo prácticamente inalterada en el tiempo, registrándose valores que oscilaron entre 0,171 y 0,217 mg KOH/g y valores comprendidos entre 0,109 y 0,160 mg KOH/g, respectivamente (Gráfico 5).

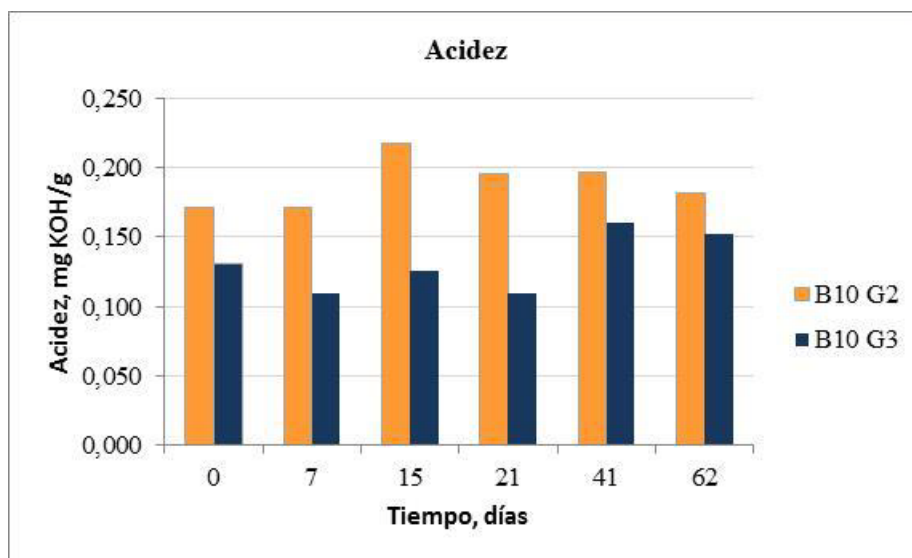


Gráfico 5: Variación de la acidez a lo largo del tiempo para B10 Grado 2 y B10 Grado 3 contaminados con 10% agua.

En la Tabla 12 adjunta se detallan los resultados obtenidos para ambos combustibles con respecto a las propiedades analizadas y el tiempo de análisis.

Tiempo, días	Rancimat, hs.		Acidez, mg KOH/g	
	B10 G2	B10 G3	B10 G2	B10 G3
0	131,05	15,75	0,171	0,131
7	45,86	13,67	0,171	0,109
15	54,01	13,14	0,217	0,125
21	47,04	10,87	0,195	0,109
41	46,6	13,72	0,197	0,16
62	45,73	12,12	0,182	0,152

Tabla 12: Tabla resumen de las propiedades de estabilidad y acidez para ambos combustibles a lo largo del tiempo.

Conclusiones

Propiedades de limpieza de combustibles

- ✓ Se observaron adecuadas características de limpieza de los combustibles extraídos de los surtidores de las EE.SS..
- ✓ La totalidad de las muestras de surtidor fueron C&B y cumplieron con el valor máximo de Contaminación Total.
- ✓ El 80% de los combustibles dio valores de FBT menores a 1,50 y las restantes fueron menores a 2,00.

- ✓ El 61% de las muestras cumplió con el código ISO máximo 18/16/13 de WWFC, mientras que aquellas muestras que incumplieron con esta especificación, estuvieron muy próxima a cumplirla.

Formación de microorganismos en combustibles contaminados con agua

- ✓ Tanto en el Gasoil Grado 2 como en el Gasoil Grado 3 se verificó la presencia de microorganismos luego del agregado de 10 % de agua.
- ✓ Para el Gasoil Grado 2 el tiempo de formación de microorganismos fue mucho menor que para el Gasoil Grado 3.
- ✓ Dado que el azufre es un constituyente de los biocidas, se ha sugerido que los combustibles de mayor contenido de azufre serían más resistentes al crecimiento microbiano; sin embargo, en nuestro estudio se observa lo contrario. La causa de esto aún no está resuelta, pero es un fenómeno que ha sido observado en una gran cantidad de publicaciones.
- ✓ Se observa una disminución en la estabilidad Rancimat conforme avanza el tiempo, mucho más significativo en el Gasoil Grado 2 que en el Gasoil Grado 3.
- ✓ Las condiciones de producción del FAME, su distribución, almacenamiento y blending con Gasoil, son aún motivo de estudio y de implementación de nuevas técnicas de análisis y de procedimientos de “housekeeping” estrictos en toda la cadena de distribución. De acuerdo con esto, se recomienda drenar, periódicamente, el fondo de los tanques de almacenamiento a fin de remover el agua que se podría haber acumulado. Debido a la naturaleza higroscópica del biodiesel y sus mezclas con Gasoil, es muy difícil de remover el agua libre en especial en aquellos tanques donde hay poca o ninguna inclinación. Se recomienda, también, la inmersión de una sonda cubierta con una pasta higroscópica para el monitoreo del contenido de agua del fondo del tanque.

Bibliografía

- Implications of Biofuels on microbial spoilage and corrosion within the fuel distribution chain and end use.
- Nelson, R. 2007, Select Technical Aspects of Biodiesel for Fleet managers, Distributors and Users, Presentation to the Southeast Diesel Collaborative, Atlanta, Georgia.
- Chelossi E. and Faimali M. 2006, Comparative Assesment of Antimicrobial Efficacy of New Potencial Biocides for Treatment and Cooling of Ballast Waters, Science of the Total Environment 356 1-10.
- Norma ASTM D2068. Standard Test Method for Determining Filter Blocking Tendency
- Norma EN 15751. Rancimat Modificado.
- Norma EN 12662. Contaminación Total en destilados medios
- Norma ISO 4406. Determinación del Código ISO.
- Norma ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- Guidelines for the investigation of the microbial content of petroleum fuels and for the implementation of avoidance and remedial strategies.
- Contaminacao microbiana do combustível diésel: causas, impactos e prevencao. Profesora Dr. Fátima Menezes Bento. Universidade Federal do Rio Grande do Soul.

- Crecimiento microbiano en tanques de combustible. Problema. Morales Cabrero Jennifer, Cruz Claro Alberto, Pascual Caamaño Beatriz, Álvarez Sáez Jesús Lorenzo, De Miguel Rubio Nicolás, Muro Gamero Bernabé.
- Guidelines for handling and blending FAME. Concawe. November 2009.
- Guía de Buenas Prácticas de Manejo para el biodiesel y las mezclas diésel-biodiesel en la cadena de distribución de combustibles líquidos derivados de petróleo en Colombia. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia.
- Norma ASTM D6469. Standard Guide for Microbial Contamination in Fuel.

Breve CV, según modelo:

Título y lugar de estudio: Licenciada en Química (2007). Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Diferentes empresas en las que hizo su carrera: ingresé como pasante para YPF S.A. en el CTA (Centro de Tecnología Argentino) para el Laboratorio de Analítica en el año 2006, luego me contrató la empresa LMA para desempeñar las mismas funciones en el mismo sector y en el año 2008 ingresé como personal propio de YPF S.A. al Laboratorio de Desarrollo de Combustibles.

Cargo actual en la empresa que está: Analista Laboratorio de Combustibles.