

Análisis de la calidad de los combustibles líquidos comercializados en Bogotá

A.M. Ruiz & E. Behrentz

Grupo de Estudios en Sostenibilidad Urbana y Regional (SUR), Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia.

-Bogotá, Junio de 2009-

RESUMEN: Se recolectaron muestras de gasolina oxigenada y aceite combustible para motores diésel (ACPM) en 108 estaciones de servicio (EDS) distribuidas en las 19 localidades urbanas de Bogotá, haciendo énfasis en EDS cuyo distribuidor mayorista no se encontraba claramente identificado (*banderas blancas*). Se analizaron parámetros de calidad establecidos en la normativa colombiana vigente (presión de vapor, plomo, contenido de aromáticos, contenido de azufre, densidad y destilación, entre otros). Se encontró que si bien no existe un problema generalizado de alteración de la calidad de los combustibles, se presentan casos puntuales de muestras, tanto de gasolina como de ACPM, con calidad adulterada. Las irregularidades en la calidad de este último combustible se presentaron de manera exclusiva en EDS de tipo *banderas blancas* por lo que el control a dichos establecimientos se puede considerar como una prioridad de acción para las autoridades.

ABSTRACT: Gasoline and diesel fuel samples were collected from 108 service stations at Bogotá city. The sampling procedure was emphasized in service stations with indistinguishable identification, of the main distributor (*white flags*). Fuel quality parameters (vapor pressure, lead in gasoline, aromatic content, sulfur content, distillation curves and density, among others) established by Colombian suitable legislation were analyzed. It was found that even though there is not a generalized fuel quality alteration issue, some samples exhibited adulterated quality. This situation was exclusive of the so called *white flags*. Control to this kind of establishments should be a priority for authorities.

Palabras clave: contaminación atmosférica, fuentes móviles, gasolina oxigenada, ACPM, estaciones de servicio

1 INTRODUCCIÓN

La ciudad de Bogotá cuenta en la actualidad con un parque automotor de aproximadamente 1.2 millones de vehículos que anualmente emiten a la atmósfera más de 4,800,000 toneladas de dióxido de carbono (CO_2); 450,000 toneladas de monóxido de carbono (CO); 30,000 toneladas de óxidos de nitrógeno (NO_x); 60,000 toneladas de hidrocarburos totales (THC) y 1,100 toneladas de material particulado ($\text{PM}_{2.5}$) (Rodríguez et al., 2008), siendo este último contaminante el de mayor importancia en términos del deterioro de la calidad del aire en la ciudad. Se encuentra ampliamente documentado que las emisiones de gases y partículas contaminantes del aire que son producidas por las fuentes vehiculares (fuentes móviles), además de estar influenciadas por factores tales como las tecnologías utilizadas y los ciclos de conducción, se relacionan de forma muy cercana con el tipo y la calidad de los combustibles empleados por las mismas. Esto se debe a que las características físicas y químicas de los combustibles afectan la forma en que se lleva a cabo la combustión al interior de los motores de los vehículos. Del mismo modo, dichas características suelen tener un

impacto en el tipo de tecnología de control de emisiones que puede ser utilizada. Por ejemplo, se sabe que elevados contenidos de azufre en el ACPM¹ imposibilitan el uso de sistemas de control tales como los filtros de partículas. Algo similar ocurre para el caso de los convertidores catalíticos y el contenido de plomo en la gasolina.

Asimismo, se ha identificado que el mejoramiento de la calidad de los combustibles constituye una de las estrategias más eficientes para la reducción de emisiones de contaminantes atmosféricos provenientes de las fuentes móviles (PCFV-PNUMA, 2007). Bello et al. (2000) evaluó el efecto que tiene la modificación de algunas de las propiedades del ACPM que se distribuye en Colombia (respecto a parámetros tales como el punto final de ebullición, la densidad y el contenido de azufre) sobre las emisiones de material particulado. Los resultados de este estudio muestran que reducciones en el punto final de ebullición y el contenido de azufre se encuentran asociados con disminuciones en el nivel de emisiones

¹ ACPM = Aceite combustible para motores diésel. Dado que en este trabajo las muestras fueron recolectadas en Bogotá, dicho combustible en realidad hace referencia al denominado ACEM (Aceite combustible ecológico para motores diésel, con menor contenido de azufre).

de material particulado. Dichas disminuciones, sin embargo, son también función de la tecnología del motor y de su tiempo de uso.

En Colombia, Ecopetrol S.A. (Empresa Colombiana de Petróleos) es la única empresa que se encarga del proceso de importación y transformación de hidrocarburos para satisfacer la demanda nacional de combustibles. Por esta razón, se esperaría que las cerca de 400 estaciones de servicio que existen en la ciudad de Bogotá sean surtidas, a través de los diferentes distribuidores mayoristas, con combustibles de calidad equiparable a la obtenida tras el proceso de refinación. Una variabilidad significativa de la calidad de los combustibles entre estaciones estaría entonces asociada con particularidades en el proceso de distribución y almacenamiento de los mismos.

2 RELEVANCIA AMBIENTAL DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD

Los diferentes procesos de refinación del petróleo dan lugar a fracciones de combustibles de diversas características, cada una de las cuales corresponde a propiedades particulares y distintivas. En el caso de la densidad, los valores obedecen fundamentalmente a las proporciones en que se encuentren los diferentes tipos de hidrocarburos que componen al combustible. Karonis et al. (1998) estableció que mayores densidades se encuentran asociadas con mayores emisiones de material particulado, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

En el combustible diésel uno de los parámetros de mayor relevancia es el número de cetano. İçingür et al. (2003) realizó un estudio sobre el efecto que éste y la presión de inyección tienen sobre el funcionamiento de un motor diésel y sus emisiones. En dicho estudio se determinó que al aumentar el número de cetano se logran disminuciones significativas en las emisiones de óxidos de nitrógeno y de azufre.

El contenido de azufre es uno de los parámetros más importantes al momento de considerar el impacto que la calidad de los combustibles tiene en las emisiones de los vehículos alimentados con ACPM. Blumberg et al. (2003) documentó la forma en que la reducción en el nivel de azufre genera disminuciones notables en las emisiones de material particulado. Adicionalmente, bajos niveles de azufre permiten el uso de tecnologías de control de emisiones en vehículos dotados con motores diésel. En estos casos, también resulta indispensable garantizar un bajo

contenido de cenizas en el combustible para facilitar el adecuado funcionamiento de dichas tecnologías (v.g., filtros de partículas).

En lo que se refiere a la curva de destilación de los combustibles (que refleja la volatilidad de los mismos), se ha identificado que, para el caso de la gasolina, una temperatura muy alta para el 50% de la destilación conlleva a deficiencias en el arranque en frío y en el funcionamiento a temperatura ambiente. Por estas razones, una elevada temperatura de destilación se encuentra relacionada con mayores emisiones de hidrocarburos (IFQC, 2008).

Otros parámetros como el contenido de agua y el contenido de gomas (este último es exclusivo para la gasolina) presentan una relación indirecta en la generación de emisiones atmosféricas. Un elevado contenido de agua en los combustibles causa problemas de corrosión y desgaste de los componentes del motor y del sistema de alimentación de combustible (Bello et al., 2000), comprometiendo el desempeño del vehículo y por ende causando mayores emisiones de los diversos contaminantes asociados con los procesos de combustión interna.

Una de las principales estrategias que se han implementado a nivel internacional para mejorar la calidad de la gasolina consiste en la eliminación del contenido de plomo. Además de los efectos nocivos sobre la salud humana, este componente se encuentra asociado con el “envenenamiento” del convertidor catalítico, proceso que anula por completo la operatividad de dicho dispositivo de control de emisiones. Por esta razón, este parámetro de calidad de combustible se asocia con emisiones de CO, THC y NO_x (Walsh, 2007). De manera similar, se ha detectado que elevados contenidos de azufre en la gasolina se encuentran relacionados con interferencias en el adecuado funcionamiento de los catalizadores de tres vías, acortando la vida útil de los mismos y favoreciendo por lo tanto las emisiones de dichos contaminantes (De Lasa et al., 2006)

Otra estrategia que se ha venido desarrollando a escala global para reducir las emisiones asociadas con fuentes móviles consiste en la adición de oxigenantes como el alcohol a la gasolina. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), la mezcla gasolina-etanol se caracteriza por un mejor nivel de combustión y por lo mismo, por menores emisiones de especies tales como el monóxido de carbono. Graham et al., (2008) confirmó esta condición a

través de la medición de emisiones para múltiples vehículos operando con distintas mezclas de gasolina y el biocombustible en referencia.

Otro importante aspecto sobre la calidad de los combustibles radica en el hecho de que sus características y propiedades al ser comercializado y distribuido al usuario final, no sólo dependen del proceso de refinación y transporte previo a dicha comercialización, sino de los protocolos de almacenamiento y de eventuales casos de adulteración.

Kalligeros et al. (2005) evaluó el impacto que el ACPM adulterado con combustóleo tiene sobre el funcionamiento de un motor diésel. De estos resultados se logró determinar que las mezclas con combustóleo afectan de forma indeseable al ACPM para el caso de los siguientes parámetros: densidad, contenido de azufre, contenido de cenizas, índice de cetano y temperaturas finales de destilación. Por esta razón, el ACPM adulterado se encuentra asociado con mayores emisiones de NO_x , HC y PM.

3 METODOLOGÍA

Durante el desarrollo del proyecto se llevó a cabo una caracterización de los principales parámetros de calidad de combustibles líquidos (diésel y gasolina²) distribuidos en el perímetro urbano de Bogotá. Para esto se realizaron diversas actividades en el marco de las siguientes etapas: **1)** Con el fin de contextualizar los resultados del estudio, así como para definir los parámetros a incluir durante la fase analítica del trabajo, se adelantó una revisión bibliográfica de la literatura pertinente y de la normativa vigente de carácter nacional e internacional; **2)** Se adelantó una masiva campaña de campo en la que se realizaron más de 100 visitas a estaciones de servicio de la ciudad con el fin de recolectar las muestras de combustible; **3)** Las muestras recolectadas fueron sometidas a múltiples análisis en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad de los Andes haciendo uso de las técnicas y equipos estándar que han sido aprobados para cada uno de los parámetros de interés; **4)** La etapa final estuvo compuesta por un análisis de los resultados obtenidos en las fases previas.

3.1 Diseño muestral

El primer paso del diseño muestral consistió en la determinación del universo poblacional referente al

número total de estaciones de servicio (EDS) ubicadas al interior del perímetro urbano del Distrito Capital de Bogotá. En este análisis se tuvo en cuenta la forma en que dichas estaciones se distribuyen en las diferentes localidades que conforman la ciudad. Esta información fue obtenida de registros oficiales de la Secretaría Distrital de Ambiente (SDA) y de la Secretaría Distrital de Salud (SDS).

Posteriormente, se seleccionó el tamaño de la muestra para un nivel de confianza del 90% y un error asociado del 10%. Bajo estos parámetros de diseño se logró establecer de manera formal que para un universo poblacional de 400 EDS, una muestra de tamaño 108 cumplía con el requisito de representatividad estadística. Asimismo, se tuvo en cuenta que el número de EDS a seleccionar en cada localidad debería ser representativo del número total de estaciones al interior de las mismas. Finalmente, durante el diseño de la muestra se asignó especial importancia a las estaciones que han sido identificadas como “Banderas Blancas”³ por parte de la SDA.

A partir de estas consideraciones, se determinó que durante la fase de campo se deberían recolectar un mínimo de 60 muestras de ACPM y 60 muestras de gasolina. Dado que algunas de las EDS fueron objeto de muestreo tanto de ACPM como de gasolina, el número total de EDS fue de 108. Con el fin de entender la variabilidad de la información así como para documentar el efecto asociado con el lote de procedencia del combustible en los parámetros de calidad del mismo, cada una de las muestras contó con un duplicado que fue recolectado varias semanas después del primer muestreo. De esta forma, el número total de muestras recolectadas en el estudio fue de 240 (ver Tabla 1).

3.2 Desarrollo de la campaña de campo

La primera actividad desarrollada en la campaña de campo tuvo que ver con una serie de pre-visitas a las estaciones de servicio que habían sido seleccionadas durante el diseño muestral. En estas visitas no sólo se verificaba la existencia y la exactitud de la información de ubicación de las EDS sino también la viabilidad de la toma de muestra en dichas estaciones. Del mismo modo, la visita fue utilizada para el registro de la localización geográfica de cada EDS (ver Figura 1) por medio de un Sistema de Posicionamiento Global (GPS por sus siglas en inglés).

² Todas las muestras evaluadas corresponden a gasolina corriente oxigenada (con un contenido de etanol del 10% en volumen).

³ Las banderas blancas corresponden a estaciones de servicio que no se encuentran claramente asociadas con un distribuidor mayorista. Muchas de dichas estaciones se encargan de alimentar flotas privadas y se encuentran en el interior de predios que no son accesibles para el público en general.

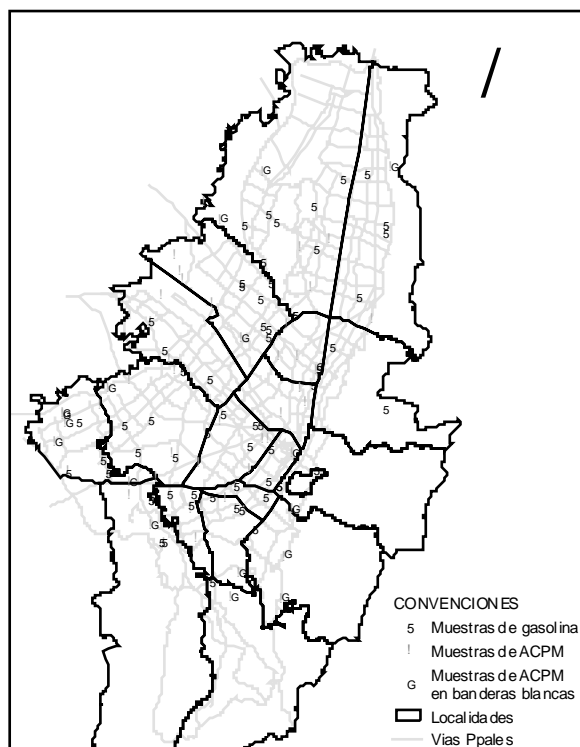


Figura 1. Distribución espacial de las EDS monitoreadas en el estudio.

En esta fase del proyecto fue posible identificar que la mayoría de las Banderas Blancas corresponden a estaciones ubicadas en la periferia de la ciudad, en zonas de difícil acceso y provistas de una infraestructura bastante limitada. Adicionalmente se detectó que dichas estaciones suelen ofrecer el servicio exclusivo de distribución de ACPM a vehículos que pertenecen a las flotas de transporte público colectivo y de carga.

Tal y como fue mencionado anteriormente, la parte central de este proyecto estuvo compuesta por una masiva campaña de campo en la que durante los meses de julio, agosto y septiembre de 2008 se recolectaron un total de 240 muestras de combustible líquido en 108 EDS ubicadas en el perímetro urbano de Bogotá (ver Tabla 1).

La campaña de campo estuvo a su vez dividida en cuatro fases, referentes al momento y el tipo de combustible objeto del muestreo. De esta forma, la primera fase consistió en la recolección del primer lote de muestras de gasolina mientras que la segunda fase tuvo que ver con la recolección del primer lote de muestras de ACPM. En la tercera fase se recolectaron los duplicados para gasolina (en las mismas EDS correspondientes al primer lote) y en la cuarta los duplicados para ACPM. La Tabla 1 ilustra la ma-

triz experimental utilizada durante la campaña de campo.

El cronograma seguido en campo permitió que diariamente se recolectaran entre 10 y 15 muestras de combustible líquido, las cuales eran transportadas a las instalaciones del laboratorio de la Universidad al final de cada jornada.

Todas las muestras fueron recolectadas en recipientes de polietileno de alta densidad, los cuales se encontraban debidamente marcados y contaban con tapa y contratapa. Dichos recipientes fueron dispuestos en neveras de poliestireno expandido con hielo. Durante el transporte de las muestras, en vehículos en donde éstas se encontraban aisladas físicamente de las personas abordo, las neveras se encontraban sujetadas y aseguradas para evitar derrames accidentales de combustible. Del mismo modo, en el compartimento en donde viajaban las muestras se contaba con un extintor multipropósito.

Dado que el objetivo del estudio consistía en documentar las propiedades de los combustibles utilizados por el usuario final, las muestras fueron recolectadas directamente de los surtidores de combustible (los envases recibieron las muestras de combustible directamente de las mangueras de dichos surtidores).

Tabla 1. Matriz experimental

	COMBUSTIBLE	FECHA DE TOMA DE MUESTRAS	NO. DE MUESTRAS
Primer Lote	Gasolina	2-12 de Julio de 2008	60
	ACPM	11-23 de Agosto de 2008	60
Segundo Lote	Gasolina	11-17 de Septiembre de 2008	60
(duplicado)	ACPM	22-25 de Septiembre de 2008	60
TOTAL			240

3.3 Técnicas Analíticas e Instrumentación

Una vez determinada la importancia ambiental de los parámetros de calidad de los combustibles se procedió a seleccionar para el análisis los que se consideraron de mayor relevancia. En este proceso se dio prioridad a aquéllos que se encuentran regulados por la normativa ambiental colombiana. En total se evaluaron 12 parámetros, algunos de los cuales fueron analizados tanto para muestras de gasolina como para muestras de ACPM. Las técnicas analíticas utilizadas durante el desarrollo de este proyecto

corresponden a métodos estándar ASTM⁴ desarrollados por la American Society for Testing and Materials (ver Tabla 2).

Tabla 2. Métodos estándar utilizados

PARÁMETRO	MÉTODO ESTÁNDAR	
	GASOLINA	ACPM
Densidad	ASTM-D287 Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products	
Contenido de azufre	ASTM-D2622 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry	
Contenido de agua	ASTM-D6304 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration	
Destilación	ASTM-D86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure	
Contenido energético	ASTM-D4809 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter	
Contenido de aromáticos	N/A	ASTM-D1319 Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
Cenizas	N/A	ASTM-D482 Standard Test Method for Ash from Petroleum Products
Índice de cetano	N/A	ASTM-D4737 Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation
Pbmo	ASTM-D3237 Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy	N/A
Presión de vapor	ASTM-D323 Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products	N/A
Contenido de gomas	ASTM-D381 Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation	N/A

Todos los resultados obtenidos para muestras de gasolina fueron evaluados con respecto a la Resolución 1180 de 2006, expedida por el Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) y el Ministerio de Minas y Energía (MINMINAS). A su vez, los resultados de muestras

⁴ La técnica utilizada para determinar el contenido de etanol representa la única excepción a esta regla. Este parámetro fue determinado según el procedimiento indicado en la Resolución 181069 de 2005 (Artículo 8, Parágrafo 1) del Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia.

de ACPM fueron analizados con respecto a la Resolución 182087 de 2007 (MAVDT y MINMINAS) así como con respecto a la Ley 1205 de 2008. En estas normativas se establecen los requisitos de calidad aplicables a cada tipo de combustible.

4 RESULTADOS

4.1 Gasolina

4.1.1 Etanol

Para el caso del etanol la técnica analítica utilizada corresponde a una evaluación cualitativa que no permite una determinación precisa de las cantidades de dicha sustancia en las muestras de gasolina analizadas. Sin embargo, los resultados obtenidos sí permiten observar que una porción significativa de la gasolina que se comercializa en Bogotá no cumple con lo establecido en la normativa vigente. En particular, más del 20% de las muestras analizadas presentaron contenidos de etanol inferiores al nivel reglamentado (10% en volumen).

La situación antes descrita se encuentra particularmente asociada con algunos de los mayoristas que comercializan combustibles en Bogotá. De esta forma, podría suponerse que este problema tiene que ver con los procedimientos de preparación de la mezcla gasolina-etanol (proceso del que cada mayorista se encarga antes de proceder a la distribución del combustible).

4.1.2 Contenido de Azufre

Los análisis correspondientes al contenido de azufre en gasolina permiten determinar una diferencia significativa entre los valores correspondientes al primer y segundo lote de muestras (ver Figura 2).

Estos resultados se encuentran relacionados con los procedimientos adelantados para generar combustibles de mejor calidad en el país (e.d., con menor contenido de azufre), los cuales fueron implementados durante el desarrollo de este proyecto (Julio 1 de 2008⁵). Si bien dichos procesos se encuentran más relacionados con la cadena de refina-

⁵ Esta fecha corresponde al momento en que fue introducido de forma oficial el ACPM con menos de 500 ppm de azufre. Sin embargo, se debe aclarar que desde meses anteriores Ecopetrol se encontraba en un proceso de disminución paulatina de los niveles de azufre en los combustibles comercializados en Bogotá. Según datos de la empresa, durante la primera semana del mes de junio la refinería de Barrancabermeja entregó ACPM con 700 ppm de azufre para la ciudad.

ción del ACPM, los mismos tienen una influencia positiva en lo que se refiere al contenido de azufre en la gasolina.

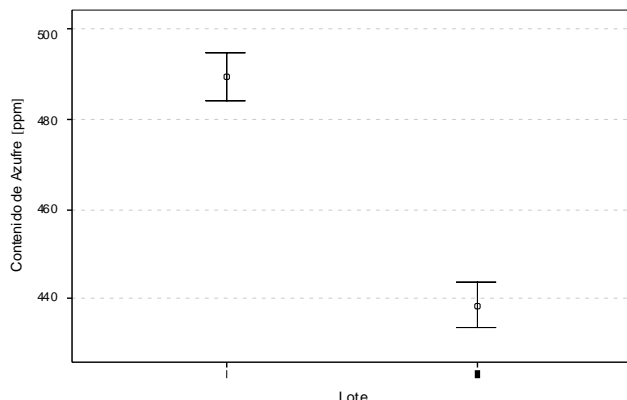


Figura 2. Intervalo de confianza del 95% para los resultados del contenido de azufre en gasolina.

Si bien todas las muestras de gasolina provenientes del primer y segundo lote cumplen con el límite máximo establecido en la normativa colombiana, este valor se encuentra muy distante de los estándares internacionales (ver Figura 3).

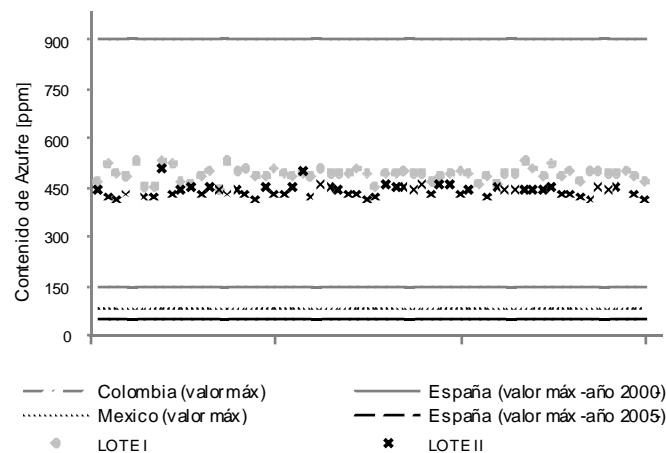


Figura 3. Resultados del análisis del contenido de azufre en gasolina.

La Resolución 1180 de 2006 determina un contenido máximo de azufre de 900 ppm en la gasolina oxigenada (y propone que a partir del año 2011 el límite se baje a 270 ppm), mientras que regiones como la Zona Metropolitana del Valle de México exigen (al año 2009) un contenido de azufre máximo de 80 ppm en su gasolina (ver Figura 3). Dadas las interferencias causadas por un elevado contenido de azufre en la gasolina sobre el adecuado funcionamiento de los convertidores catalíticos, resulta aconsejable la revisión de los requisitos de calidad exigidos

por la norma colombiana en lo que se refiere al parámetro en mención. Este hecho resulta ser de especial importancia si se tiene en cuenta que, dentro de las estrategias de descontaminación atmosférica para la ciudad de Bogotá, debe considerarse la introducción de tecnologías avanzadas de control de emisiones. Dichas tecnologías requieren bajos contenidos de azufre en el combustible para garantizar una adecuada operación.

4.1.3 Destilación

Para la evaluación de este parámetro se tuvieron en consideración los puntos exigidos en la norma colombiana correspondientes al 10, 50, y 90% de la destilación, así como el punto final de la misma y el residuo generado. Se encontró que un número significativo de muestras (alrededor del 40%) exhibieron valores para la temperatura del 50% de la destilación (T50) fuera del rango establecido por la normativa colombiana (ver Figura 4). Este hecho conllevó a un análisis de la misma en el cual se encontró que los límites fijados para todos los puntos de la destilación son los mismos tanto para las gasolinas básicas como para las gasolinas oxigenadas.

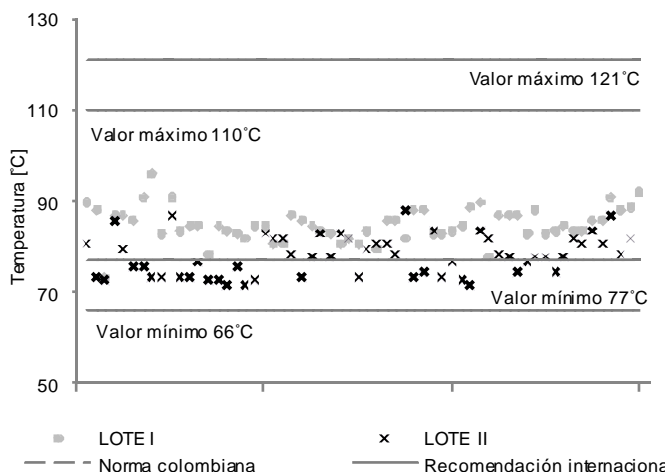


Figura 4. Resultados del análisis de la temperatura para el punto del 50% de la destilación en gasolina

En este sentido, se encuentra ampliamente documentado que la adición de etanol a la gasolina, en un valor inferior o igual al 10% en volumen, constituye una mezcla cuya temperatura para el 50% de la destilación es inferior a la de la gasolina básica. De esta forma, sería oportuno evaluar una modificación al valor inferior del rango correspondiente al parámetro en referencia para la gasolina oxigenada (e incluso considerar la eliminación de dicha cota inferior).

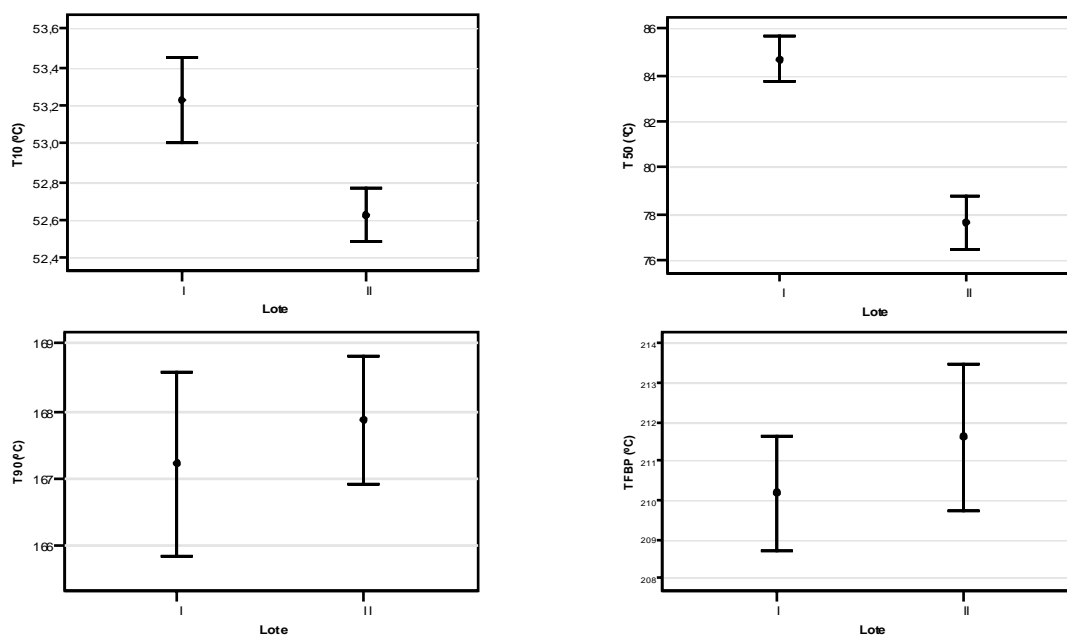


Figura 5. Intervalos de confianza del 95% para los resultados de la destilación en gasolina.

Esto último es común en las normas de algunos países de América Latina (incluyendo Chile y Brasil) y del continente europeo. Más aun, a nivel internacional se recomienda que, en caso de querer fijar un rango para la temperatura del 50% de la destilación en gasolina oxigenada, se deje una banda de temperatura entre 66-110°C (Duarte, 2006), tal y como se ilustra en la Figura 4.

Por otra parte, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre el primer y el segundo lote para los puntos del 10 y 50% de la destilación pero no así para el 90% ni para la temperatura final, tal y como muestra la Figura 5. Estos resultados son coherentes con la disminución del contenido de azufre observada entre los dos lotes de muestras de gasolina (ver Figura 2) y confirman la discusión presentada en la sección anterior. Esto puede estar asociado a que, por ejemplo, una dieta de crudos más liviana tiene incidencia únicamente en los puntos iniciales de la destilación.

En lo que corresponde al análisis de la temperatura del punto final de la destilación, se observó que tres de las muestras exhibieron valores superiores al máximo permitido por la normativa colombiana (225 °C). Dos de estas muestras presentaron además, en el análisis de densidad, valores superiores y fuera de tendencia respecto a la gran mayoría de los resultados. Estos hechos indican que es posible que las muestras en cuestión correspondan a gasolinas adulteradas con fracciones más pesadas, como es el caso del ACPM y el querosene,

combustibles que en el mercado local se venden a un menor precio. Si bien esta situación se presenta de manera particular en tan solo dos de las sesenta EDS en las cuales se evaluó la calidad de la gasolina, se evidencia la importancia de mantener un permanente control sobre la operación de dichos establecimientos, por parte de las autoridades correspondientes, de manera que se garantice la calidad de los combustibles expendidos.

4.1.4 Otros parámetros

Los análisis para la evaluación de plomo indicaron que todas las muestras analizadas corresponden a “gasolina sin plomo”. En todos los casos los resultados fueron inferiores al límite de detección de la técnica utilizada (1.1 mg l^{-1}). Dicho valor es a su vez bastante más pequeño que el estándar fijado por la normativa colombiana (13 mg l^{-1}). Estos resultados son de gran importancia pues el cumplimiento en este sentido es una garantía de que los convertidores catalíticos de los que se encuentran provistos los vehículos de gasolina en la ciudad de Bogotá no presentan problemas de envenenamiento y pueden, por lo mismo, reducir de forma importante las emisiones de CO, HC, y NO_x asociadas a estas fuentes vehiculares.

La presión de vapor fue evaluada para todas las muestras del primer lote de gasolina observándose que los resultados se encontraban dentro del límite fijado por la normativa colombiana correspondiente. Este resultado permite identificar que dicho

parámetro no es de particular importancia en lo que se refiere a la generación de contaminantes atmosféricos en Bogotá.

La evaluación del contenido de gomas en la gasolina muestra que, con excepción de un par de casos, el cumplimiento de la normativa para este parámetro se presenta de forma generalizada en las estaciones de servicio de Bogotá. Aquellos casos en los que se exceden los límites establecidos, muy seguramente corresponden a estaciones con baja rotación de combustible y por ende con excesivos tiempos de almacenamiento en los tanques.

El valor promedio para el poder calorífico de la gasolina distribuida en Bogotá es de 40 MJ/Kg. Este valor se ajusta a lo esperado, dado que una gasolina básica cuenta con un poder calorífico de aproximadamente 43 MJ/Kg. El menor valor medio para el caso de las muestras recolectadas en Bogotá se puede explicar por la adición de etanol, cuyo poder calorífico es aproximadamente un 30% menor que el de la gasolina convencional.

Finalmente, las muestras de gasolina analizadas presentaron bajos contenidos de agua tanto en el primer lote como en el segundo lote. La Figura 6 permite observar que con excepción de un único caso, la evaluación de este parámetro en todas las muestras es satisfactoria frente a la normativa colombiana. Al igual que en el caso de la presión de vapor, los resultados obtenidos en la evaluación de este parámetro, sumados a la escasa variabilidad que presentan los datos, indican que el contenido de agua no es una variable que se pueda relacionar de manera significativa con las emisiones de contaminantes atmosféricos por fuentes móviles operando con gasolina.

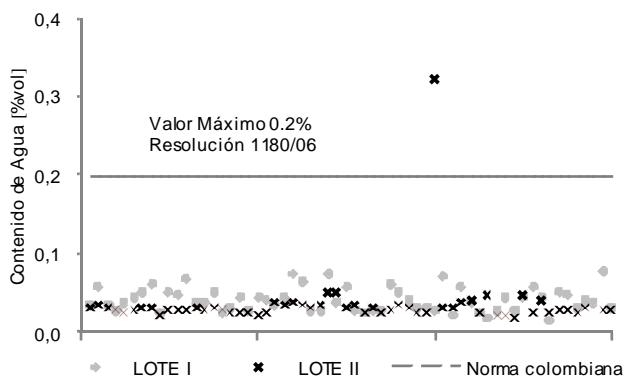


Figura 6. Resultados del análisis de contenido de agua en muestras de gasolina

4.2 ACPM

4.2.1 Contenido de Azufre

Al igual que en el caso de las muestras de gasolina, es pertinente resaltar que la recolección de los dos lotes de muestras de ACPM fue realizada de forma posterior a la introducción oficial del ACPM de bajo contenido de azufre (500 ppm). En este caso, el primer lote fue recolectado un mes después de dicha fecha mientras que el segundo lote fue recolectado dos meses después de la misma.

Los resultados ilustrados en las figuras 7 y 8 permiten comprobar el cumplimiento mayoritario de la norma vigente en lo que se refiere al contenido de azufre en el ACPM. Estos resultados también muestran la forma en que los combustibles almacenados en los tanques de las estaciones de servicio se han venido homogenizando a medida que pasa el tiempo (es decir, a medida que las corrientes con bajos contenidos de azufre van reemplazando el combustible presente en los tanques de almacenamiento).

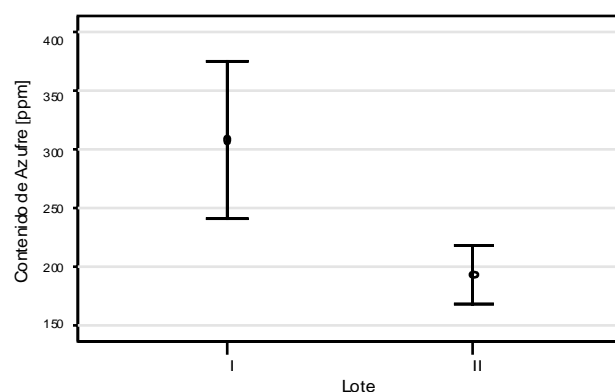


Figura 7. Intervalos de confianza del 95% para los resultados del contenido de azufre en el ACPM.

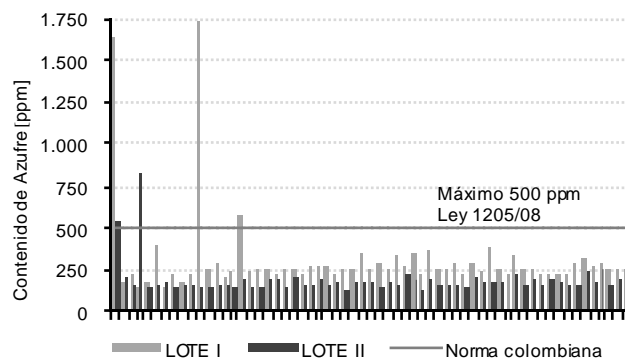


Figura 8. Resultados del análisis de contenido de azufre en muestras de ACPM.

La Figura 8 indica que existen algunas muestras en las que no se cumple con el valor máximo de 500 ppm de azufre en el ACPM. Estos casos corresponden a muestras tomadas en estaciones tipo Banderas Blancas localizadas en la periferia de la ciudad y en donde se observaron valores incluso superiores a 1,200 ppm de azufre. Un análisis más detallado de estas muestras permitió identificar que tres las mismas presentaron además incumplimiento en otros parámetros tales como el contenido de aromáticos, la temperatura del punto del 95% de la destilación y el índice de cetano.

4.2.2 Contenido de Aromáticos

Como se puede observar en la Figura 9, el contenido de aromáticos en ACPM presentó una disminución estadísticamente significativa para las muestras del segundo lote en comparación con las muestras correspondientes al primer lote. Para el caso del primer lote, más del 50% de las muestras presentaron valores iguales o superiores a la norma colombiana mientras que para las muestras provenientes del segundo lote tan sólo una de éstas exhibió tal comportamiento.

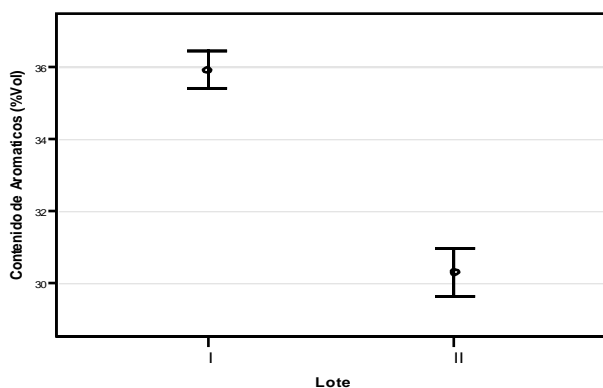


Figura 9. Intervalos de confianza del 95% para el contenido de aromáticos en ACPM

Esta mejoría para las muestras del segundo lote podría ser una consecuencia de los procesos de refinación así como de las características propias de un combustible diésel con menor contenido de azufre. Por ejemplo, se sabe que dada la adición de hidrógeno durante la implementación del hidrotratamiento, se pueden romper las cadenas de aromáticos presentes en el combustible. Esto último es particularmente cierto si se trata de procesos llevados a cabo en condiciones de alta presión.

La evolución positiva del contenido de aromáticos en el ACPM es un buen indicativo de la mejora en la calidad de dicho combustible. Las reduccio-

nes evidenciadas del contenido de aromáticos y del contenido de azufre en el ACPM garantizan unas condiciones más apropiadas para reducir las emisiones de material particulado por parte de las fuentes móviles en la ciudad de Bogotá.

4.2.3 Destilación

La Resolución 182087 de 2007 únicamente establece como requisito de calidad para el ACPM distribuido en la ciudad de Bogotá un rango de temperatura para el punto del 95% de la destilación (280-360°C). Tan solo una de las muestras evaluadas para este parámetro presentó una temperatura superior al valor máximo permitido en esta norma.

Sin embargo, para todas las muestras de ACPM se realizaron análisis de las curvas de destilación, considerando los puntos para el 5, 10, 50, 90 y 95% del volumen recuperado, así como también los puntos inicial y final de la destilación. Mediante este análisis fue posible identificar tres muestras (dos del primer lote y una muestra del segundo) que presentaron comportamientos atípicos, como se ilustra en la Figura 10. Estos casos coinciden con las muestras que presentaron los más elevados contenidos de azufre.

A partir de estos resultados es posible señalar que las dos muestras del primer lote, que exhiben curvas de destilación con valores superiores al promedio, probablemente correspondan a casos de adulteraciones del ACPM con fracciones más pesadas como lo son el crudo y el aceite quemado. Mientras tanto, la curva de destilación que presenta valores inferiores al promedio podría corresponder a un caso de adulteración del combustible con fracciones más livianas como por ejemplo, el querosene.

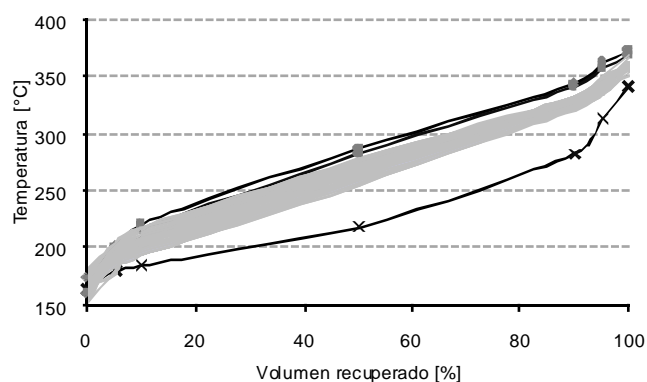


Figura 10. Curvas de destilación para las muestras de ACPM.

4.2.4 Densidad

Dado que la normativa colombiana se limita a exigir el reporte de este parámetro, los resultados del análisis de densidad para muestras de ACPM fueron comparados con el valor establecido por la Directiva 98/70 de la Unión Europea. Los resultados ilustrados en la Figura 11 muestran que, usando este marco de referencia, todas las muestras del primer lote incumplen con el valor indicado mientras que la mayoría de las muestras provenientes del segundo lote se ajustan a dicho estándar.

Estas diferencias en favor de la calidad de las muestras provenientes del segundo lote, de nuevo se relacionan con los procesos de disminución del contenido de azufre en el ACPM. Estos dos parámetros (densidad y contenido de azufre) se encuentran correlacionados pues a mayor contenido de azufre en el combustible diésel mayor es la densidad del mismo.

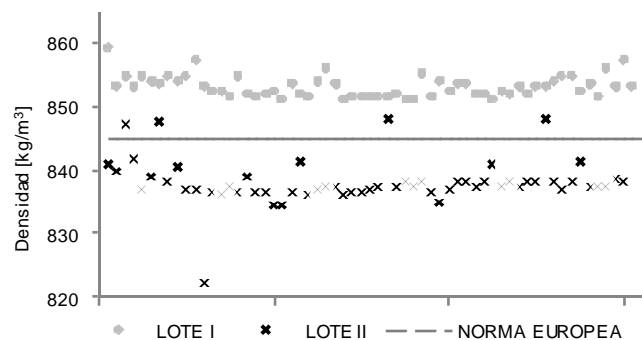


Figura 11. Resultados del análisis para densidad en muestras de ACPM.

La evaluación de este parámetro permitió detectar también que la muestra aparentemente adulterada con combustibles más livianos que el ACPM exhibe una densidad muy inferior al promedio, mientras que las dos muestras posiblemente adulteradas con fracciones más pesadas presentan las mayores densidades.

4.2.5 Otros Parámetros

Los resultados obtenidos para contenido de agua en el segundo lote de muestras de ACPM recolectadas durante el desarrollo de este trabajo presentan una gran variabilidad. Cerca del 15% de las mismas exhiben valores que superan los límites establecidos por la normativa vigente. Este comportamiento no logró ser identificado como un patrón común en alguna zona de la ciudad o para algún distribuidor mayorista.

De esta forma, parece necesario realizar esfuerzos adicionales para entender de mejor manera la situación relacionada con el contenido de agua en el ACPM que se vende en la ciudad. Este parámetro se puede ver modificado por inconvenientes en el transporte y almacenamiento del combustible y puede afectar de forma significativa el desempeño de los motores diésel (con las respectivas consecuencias en las emisiones de contaminantes).

El análisis del poder calorífico en las muestras de ACPM indica que este parámetro se comporta de acuerdo a lo esperado y sus valores son acordes al poder calorífico típico para el combustible en referencia (entre 44 y 45 MJ kg⁻¹). En términos generales, al evaluar este parámetro se obtuvieron resultados de escasa variabilidad dentro de los cuales los valores fuera de tendencia no presentaron relación con otros aspectos de calidad del combustible.

La determinación del índice de cetano permitió identificar que la muestra de ACPM aparentemente adulterada con fracciones más livianas, presentó también un comportamiento atípico en este parámetro, exhibiendo un índice de cetano muy inferior al valor promedio de las muestras del mismo lote. Este último resultado corrobora la existencia de una irregularidad en dicha muestra.

Finalmente, la Figura 12 muestra que con una sola excepción, el contenido de cenizas en las muestras de ACPM recolectadas se ajusta al valor establecido por la normativa colombiana de calidad de combustibles líquidos. Esto significa que el contenido de cenizas no parece ser merecedor de una atención especial por parte de las autoridades ambientales de la ciudad.

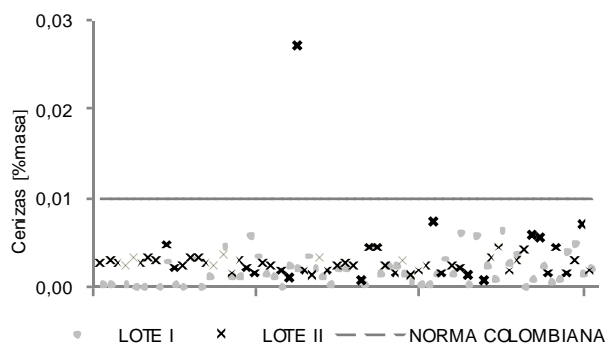


Figura 12. Resultados del análisis para contenido de cenizas en muestras de ACPM.

5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para el análisis de calidad de la gasolina sugieren que las inversiones realizadas por parte de Ecopetrol para mejorar la calidad del ACPM en lo que se refiere a su contenido de azufre, han generado co-beneficios y mejoras también para la calidad de las gasolinas, disminuyendo el contenido de azufre en este último combustible. Sin embargo, se debe resaltar que el valor promedio del contenido de azufre en la gasolina encontrado mediante la evaluación de este parámetro, si bien se encuentra en total cumplimiento de la normativa colombiana, dista mucho de los estándares de calidad fijados a nivel internacional.

Este hecho resulta de especial importancia si se tiene en cuenta que el funcionamiento adecuado de los catalizadores de tres vías puede verse afectado de manera negativa por elevados contenidos de azufre en la gasolina. En este sentido, una reducción del contenido de azufre en dicho combustible podría favorecer el funcionamiento de las tecnologías de control de emisiones y por lo tanto generar beneficios ambientales como una reducción más efectiva de las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Estas dos últimas especies contaminantes son precursoras del ozono troposférico, el segundo contaminante atmosférico de mayor importancia en la ciudad de Bogotá (después del material particulado).

La revisión específica de la Resolución 1180 de 2006 permitió identificar que los límites fijados para todos los puntos de la destilación son los mismos tanto para las gasolinas básicas como para las gasolinas oxigenadas, a pesar de que la adición de etanol a la gasolina, en un valor inferior o igual al 10% en volumen, constituye una mezcla cuya temperatura para el 50% de la destilación es inferior a la de la gasolina básica. Por esta razón, dado que en la ciudad solamente se distribuye gasolina oxigenada, sería recomendable evaluar la posibilidad de eliminar la cota inferior para la evaluación de dicho parámetro.

La mejora de la calidad del ACPM, reflejada en la evolución positiva de parámetros tales como el contenido de azufre, el contenido de aromáticos y el número de cetano, aportan significativamente en pro de la solución del principal problema de contaminación atmosférica de la ciudad de Bogotá: las altas concentraciones de material particulado.

En cuanto se refiere a la cadena de distribución del ACPM de menor contenido de azufre en la ciudad, es posible constatar que los actores involucrados en el proceso (gran productor, distribuidores mayoristas y distribuidores minoristas) han facilitado una rápida y homogénea introducción del combustible en el mercado, facilitando el acceso al mismo por parte los usuarios finales. Para el primer lote de muestras tomadas, a un mes de la fecha oficial de introducción del ACPM con un contenido máximo de 500 ppm, se observó que este parámetro presentaba valores promedio alrededor de las 250 ppm en toda la ciudad (con excepción de algunas Banderas Blancas).

En términos de la normativa colombiana vigente para el ACPM los resultados obtenidos permiten asegurar que, con excepción de algunos casos particulares, existe un cumplimiento generalizado de los estándares de calidad exigidos para el combustible distribuido en Bogotá.

Si bien es claro que no hay un problema generalizado de adulteración o manejo inapropiado de combustibles líquidos en Bogotá, fue posible identificar casos específicos de muestras de gasolina en las que los resultados de los análisis de destilación y densidad evidenciaron alteraciones en la calidad de dicho combustible. De manera similar, las muestras de ACPM en las que se presentaron irregularidades para más de un parámetro indican que, aunque de manera aislada, podrían existir en la ciudad casos de adulteración del ACPM con fracciones más pesadas (como crudo o aceites quemados) o más livianas (como querosene).

Los casos en que se identificaron irregularidades en la calidad del ACPM se presentaron de manera exclusiva en EDS catalogadas como Banderas Blancas, estaciones que se encuentran ubicadas en la periferia de la ciudad y que por lo general carecen de la infraestructura adecuada para el servicio que ofrecen. Esto sugiere que el control a dichos establecimientos se puede considerar como una prioridad de acción para las autoridades ambientales dadas las implicaciones negativas que tiene la adulteración de este combustible sobre las emisiones de contaminantes atmosféricos.

En este sentido, las autoridades ambientales deben mantener la vigilancia y el control sobre el funcionamiento de las estaciones de servicio, de manera que se garantice que el esfuerzo realizado

por Ecopetrol para mejorar la calidad del ACPM, se vea reflejado en la calidad del combustible entregado al usuario final y de esta manera se pueda traducir en mejoras de la calidad del aire de la ciudad.

6 AGRADECIMIENTOS

La realización de este proyecto fue posible gracias al apoyo y la financiación por parte de la Secretaría Distrital de Ambiente, a través del convenio 081 de 2007. Así mismo fue valiosa la información suministrada por la Secretaría Distrital de Salud y la participación de los laboratorios de Ingeniería Ambiental de la Universidad de los Andes, el Instituto Colombiano del Petróleo y el Laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Nacional de Medellín, en el análisis de las muestras. Se agradecen los aportes realizados por los integrantes del Grupo de Estudios en Sostenibilidad Urbana y Regional (SUR) de la Universidad de los Andes.

7 REFERENCIAS

Al-Hasan M. 2002. Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission. *Energy Conversion and Management* **44**: 1547–1561.

Baral B., 2007. Effects of fuel adulteration on the performance and emissions of spark ignition engines. Energy and Fuels Research Unit. University of Auckland.

Bello A., Torres J., Herrera J., Samiento J., 2000. The effect of diesel properties on the emissions of particulate matter. *Ciencia, Tecnología y Futuro* **2**: 31-46.

Bermúdez V., Martínez S., 2003. Efectos de la composición del gas-oil sobre las emisiones contaminantes. *Ingenierías* **21**: 18-24.

Blumberg K., Walsh M., Pera C., 2003. Gasolina y diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares. The International Council on Clean Transportation.

Congreso de Colombia 2008. Ley 1205 del 14 de julio de 2008.

De Lasa H., Hernández R., Tonetto G., 2006. Catalytic desulfurization of gasoline via dehydro-sulfidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45**: 1291-1299.

Duarte P., 2006. Especificaciones de la calidad del etanol carburante y del gasohol (mezcla de gasolina y etanol) y normas técnicas para la infraestructura. Naciones Unidas, Comisión Económica para América Latina y el Caribe -CEPAL-.

EPA, 2007. Reformulated gasoline—RFG Properties Survey Data. [En línea]

Graham L., Belisle S., Baas C.L., 2008. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. *Atmospheric Environment* **42**: 4498–4516.

Içingür Y., Altıparmak D., 2003. Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions. *Energy Conversion and Management* **44**: 389–397.

International Fuel Quality Center (2008). Fuel Types & Fuel Life Cycle. International Sustainable Energy Exchange.

Kalligeros S., Zannikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., 2005. Impact of using automotive diesel fuel adulterated with heating diesel on the performance of a stationary diesel engine. *Energy Conversion and Management* **46**: 677–686

Karonis D., Lois E., Stournas S., Zannikos F., 1998. Correlations of exhaust emissions from a diesel engine with diesel fuel properties. *Energy & Fuels* **12**: 230-238.

Kalligeros S., Zannikos F., Stournas S., Lois E., 2003. Fuel adulteration issues in Greece. *Energy* **28**: 15–26.

Lim M., Ayoko G., Morawska L., Ristovski Z., Jayaratne E., 2007. The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses. *Fuel* **86**: 1831–1839

Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial – Ministerio de Minas y Energía. 2006. Resolución 1180 del 21 de junio de 2006.

Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial – Ministerio de Minas y Energía. 2007. Resolución 182087 del 17 de diciembre de 2007.

Ministerio de Minas y Energía. 2005. Resolución 181069 del 18 de agosto de 2005.

Pereira R.C.C., Pasa V.M.D., 2006. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. *Fuel* **85**: 1860–1865

Rodríguez P., Behrentz E., 2009. Actualización del inventario de emisiones de fuentes móviles para la ciudad de Bogotá a través de mediciones directas. Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Universidad de los Andes.

Walsh M., 2004. The impact of fuel parameters on vehicle emissions (for presentation at the 5th China/Asia Clean Fuels International Conference).