



**GOBIERNO
FEDERAL**

SENER

gtz

Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E6), y la infraestructura para su manejo en México



Vivir Mejor

Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E6) y la infraestructura para su manejo en México

gtz

por encargo de



Ministerio Federal de
Cooperación Económica
y Desarrollo



México, D.F., Marzo del 2010

La Secretaría de Energía (SENER) agradece a la Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH (cooperación técnica alemana) por la colaboración y asistencia técnica en la elaboración del presente documento. Se agradece también la participación del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). La colaboración de la GTZ se realizó bajo el marco del “Programa de Energía Sustentable en México” el cual se implementa por encargo del Ministerio Federal Alemán de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ). Las opiniones expresadas en este documento son de exclusiva responsabilidad del/ de los autor/es y no necesariamente representan la opinión de la SENER, GTZ y/o del BMZ. Se autoriza la reproducción parcial o total, siempre y cuando sea sin fines de lucro y se cite la fuente de referencia. El presente estudio fue realizado antes de la modificación a la Norma Oficial Mexicana 086, y los resultados pueden diferir con las modificaciones realizadas.

SENER/ GTZ

Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E-6) y la infraestructura para su manejo en México. México, D.F., Marzo de 2010

Editores y Supervisión: Roberto de la Maza, André Eckermann, Valentina Barzalobre
Autora: Vânia Marcia Pasa Duarte, UFMG
Traductor (Portugués-Español): Santiago Mata

© Secretaría de Energía (SENER)
Insurgentes Sur #890, Col. Del Valle, Del. Benito Juárez,
C.P. 03100, México, D.F.
www.energia.gob.mx

© Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH
Cooperación Técnica Alemana
Dag-Hammerskjöld-Weg 1-5
65760 Eschborn/Alemania
www.gtz.de

Dirección en México:
Oficina de la GTZ en México
Insurgentes Sur 826
Col. Del Valle
C.P. 03100, México, D.F.
Tel. +52-55-5000 6000 ext. 1088
Fax. +52-55-5000 6000 ext. 2160
E-mail: andre.eckermann@gtz.de
www.gtz.de/mexico

Tabla de contenido

Resumen Ejecutivo	11
1 Introducción	13
1.1 Biocombustibles-Beneficios Ambientales	15
1.2 Impacto del Bioetanol en las Emisiones de Dióxido de Carbono	16
1.2.1 Impacto del etanol en las emisiones contaminantes de gases de escape	17
2 Tendencias Mundiales- Mercado del Bioetanol	19
2.1 Procesos de Producción de Etanol Combustible	22
2.2 Producción y usos del Bioetanol en América del Norte	24
2.3 Producción y Usos de Etanol en Europa	25
2.4 Producción y Usos de Etanol en Brasil	26
3 Información Técnica del Etanol Carburante	29
3.1 Importancia de cada Propiedad del Etanol	29
3.2 Impactos del bioetanol en las propiedades de la gasolina mezclada con etanol	31
3.3 Ajustes en los automóviles para el uso de la gasolina mezclada con etanol	42
3.3.1 Compatibilidad etanol-materiales	43
3.3.2 Efecto del uso del etanol en las emisiones automotrices	45
4 Estandarización del Bioetanol a Nivel Internacional	47
4.1 Descripción de las propiedades relevantes del Bioetanol	47
4.2 Estándares para el bioetanol y Métodos de Prueba, en los países clave	47
4.2.1 Propuesta para una estandarización internacional del bioetanol	48
4.2.2 Proceso Tripartita (Brasil-Estados Unidos-Unión Europea)	49
4.2.3 Aspecto y color del Bioetanol	50
4.2.4 Acidez	50
4.2.5 Conductividad eléctrica	51
4.2.6 pH	51
4.2.7 Residuos y Evaporación	51
4.2.8 Masa específica o densidad	51
4.2.9 Grado de alcohol	52
4.2.10 Contenido de hidrocarburos	52
4.2.11 Cloruro	52
4.2.12 Contenido de Etanol	52
4.2.13 Contenido de sulfato	53
4.2.14 Contenido de sodio y hierro	53

4.2.15	Contenido de cobre.....	53
4.2.16	Contenido de azufre.....	53
4.2.17	Contenido de agua.....	54
4.2.18	Contenido de etanol y Contenido de alcohol superior	54
4.2.19	Resumen de las Especificaciones del Bioetanol en los Estados Unidos, Brasil y Europa.....	54
4.2.20	Worldwide Fuel Charter- Guía para el Bioetanol	59
4.3	Estándares para la gasolina mezclada con etanol y métodos de prueba, en los países clave	61
4.4	Lecciones aprendidas	64
5	Hacia un estándar técnico para etanol en México (E6).....	65
5.1	Propuesta para un estándar de etanol (E100).....	65
5.2	Propuesta para la modificación a la vigente para la introducción de etanol hasta un 6% (E6).....	66
5.3	Priorización de los métodos de prueba.....	69
5.4	Recomendaciones respecto a la creación de una infraestructura para la realización de pruebas y la introducción del bioetanol en México desde el punto de vista técnico.....	70
5.4.1	Etanol – Hidrofilicidad y Poder de Solubilidad	70
5.4.2	Materiales de los circuitos de Distribución y Almacenaje-compatibilidad y Control de la Corrosión	71
5.4.3	Transporte de Combustibles.....	76
5.4.4	Medidas de Seguridad – Manejo de fugas y derrames	77
5.4.5	Medidas de Seguridad – Combate a incendios de la mezcla gasolina/etanol o etanol	78
5.4.6	Medidas de Seguridad – Drenaje del Etanol y Tratamiento de aguas residuales conteniendo etanol	78
5.4.7	Directrices para una mezcla de etanol en la gasolina – Experiencia Brasileña.....	78
5.4.8	Directrices para Estaciones de Servicio	79
5.4.9	Control y Garantía de la Calidad de los Combustibles	79
6	Infraestructura Básica Necesaria para el Análisis de Combustibles.....	83
7	Recomendaciones	89
Anexo	91
	Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol (Ed75-Ed85)	92
	Standard Test Method for Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection	92

Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry	92
Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography	94
Bibliografía.....	97

Lista de Tablas

Tabla 1: Balance resumido de las emisiones de gas carbónico en la producción de bioetanol de caña de azúcar en el Centro-sur Brasileño (kg/1000 litros de bioetanol).....	17
Tabla 2: Comparación de los costos de producción de etanol (€/m ³) de etanol	20
Tabla 3: Comparación de los parámetros de producción de etanol obtenido por diferentes materias primas	21
Tabla 4: Durabilidad de los materiales plásticos en etanol	44
Tabla 5: Especificaciones para el bioetanol combustible.....	55
Tabla 6: Metodologías usadas en Brasil, Estados Unidos y Unión Europea	56
Tabla 7: Grupo A- Parámetros del bioetanol considerados compatibles (USA, Brasil, UE) por la Fuerza de Tarea de Bioetanol y valores recomendados	58
Tabla 8: Grupo B-Parámetros del bioetanol con diferencias que pueden ser compatibilizadas en el corto plazo y valores recomendados (USA, Brasil, UE)- Fuerza de Tarea de Bioetanol	59
Tabla 9: Especificación para el bioetanol anhidro según “Ethanol Guidelines from Worldwide Fuel Charter Committee”. ⁷⁶	60
Tabla 10: Especificación de gasolinas brasileñas – ANP- resolución 309/2001	62
Tabla 11: Especificación sugerida para el bioetanol anhidro a ser comercializado en México, bien como especificación sugerida por el “Ethanol Guidelines – Worldwide Fuel Charter Committee”	65
Tabla 12: Especificación sugerida para gasolinas mexicanas mezcladas con 6% de etanol anhidro (E6).....	66
Tabla 13: Materiales compatibles e incompatibles con etanol y con las mezclas de etanol/gasolina.....	72
Tabla 14: Compatibilidad del etanol con materiales comúnmente usados en el sistema de distribución.....	73
Tabla 15: Normas brasileñas para el manejo de combustibles.....	74
Tabla 16: Principales poliductos brasileños que transportan etanol	77
Tabla 17: Equipos, modelo/marca, proveedores y precios (en dólares americanos) para cumplir las normas de caracterización de combustibles	83
Tabla 18: Métodos de ensayo para caracterización del alcohol etílico anhidro combustible-AEAC	91
Tabla 19: Métodos ASTM de ensayo para caracterización del gasohol.	93
Tabla 20: Normas Brasileñas expedidas por la ANBT - Asociación Brasileña de Normas Técnicas para análisis de gasolina automotriz.	95

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Principales productores de bioetanol y sus respectivos porcentajes en relación a la producción mundial – Base 2007.....	19
Gráfico 2: Productividad (1000lts/hectárea) de etanol producido a partir de diferentes materias primas, en diferentes países.....	20
Gráfico 3: Principales países productores mundiales de caña – zafra 2006/2007	21
Gráfico 4: Metas de consumo de etanol en los Estados Unidos, establecidas por el Renewable Fuel Standards (RFS).....	25
Gráfico 5: Porcentaje de los principales productores de etanol de Europa –base 2007.....	26
Gráfico 6: Variación de la conductividad de etanol con el contenido de iones	30
Gráfico 7: Efecto del grado de alcohol en la densidad de la gasolina regular y de la gasolina regular envejecida	33
Gráfico 8: Efecto del contenido de etanol en la presión de Vapor Reid (37.8 °C) de la gasolina mezclada con etanol (gasohol).	34
Gráfico 9 : Efecto del grado de alcohol en la curva de destilación de la gasolina brasileña (48% saturados, 27% olefínicos y 25% de aromáticos)	36
Gráfico 10: Efecto del grado de alcohol en el octanaje para diferentes gasolinas base.....	37
Gráfico 11: Efecto del grado del etanol en la goma de mezclas de gasolina brasileña y etanol.....	39
Gráfico 12: Efecto del grado de cobre (0.1 a 2.0 mg/kg) en el grado de goma de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol	40
Gráfico 13: Efecto del Grado de Etanol en el Periodo de Inducción de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol	41
Gráfico 14: Diagrama etanol/gasolina/agua indicando la curva de solubilidad del agua en mezclas gasolina/etanol.	42
Gráfico 15: Emisiones para automóviles (a) sin catalizador y (b) con catalizador, utilizando gasolina pura, gasolina+22% de etanol y etanol puro.....	45

Lista de Figuras

Figura 1: Reacciones de fermentación por levadura (invertasa y zimasa son enzimas producidas por las levaduras que actúan como catalizadores).....	22
Figura 2: Rutas tecnológicas para producción de bioetanol	23
Figura 3: Producción de bioetanol vía caña de azúcar	24
Figura 4: Exigencias de las modificaciones en vehículos para diferentes contenidos de etanol en el gasohol.....	43
Figura 5: Tanque de pared doble para estación de servicio	74
Figura 6: Sistema de distribución de etanol y gasolina en Brasil y presentación de los procesos de mezclado.....	79
Figura 7: Agentes del sector de combustibles en el mercado brasileño	80

Lista de Abreviaturas

ANBT	Asociación Brasileña de Normas Técnicas
AEAC	Alcohol etílico anhidro combustible
AEHC	Alcohol etílico hidratado combustible
ANFAVEA	Asociación Nacional de Fabricantes de Vehículos Automotrices (BR)
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (BR)
ASTM	Sociedad Americana para Prueba en Materiales
BR	Brasil
CEN	Comité Europeo de Normalización
E5, E6, E10, E25, E85	Gasolina mezclada con etanol, por ejemplo E6 significa gasolina con 6% de v/v de etanol anhidro
E100	Etanol puro hidratado, sin gasolina
EN	Norma Europea
EUA	Estados Unidos de América
IAD	Índice antidetonante
MON	Índice de octano del motor (Motor Octane Number)
MTBE	Éter metil tert-butílico
NBR	Norma Brasileña
RON	Índice de Octano (Research Octane Number)
SINDICOM	Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustibles y Lubricantes (Brasil)
UNICA	Unión de la Industria de Caña de Azúcar (BR)
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
v/v	Porcentaje de volumen/volumen
WWFC	Carta Mundial del Combustible (Worldwide Fuel Charter)

Resumen Ejecutivo

Este documento describe la importancia y los beneficios del uso de la mezcla bioetanol-gasolina como sustituto de la gasolina pura. Presenta datos del mercado mundial de etanol, así como de los principales productores, procesos involucrados para diferentes materias primas e indicadores de productividad. Discute las principales propiedades a ser monitoreadas en el etanol y la importancia de cada una. También revisa el impacto de la adición de etanol en las gasolinas automotrices y la influencia de cada propiedad en el funcionamiento de los automóviles y el medio ambiente. Presenta un diagnóstico de las especificaciones internacionales del etanol anhidro usadas en los Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea, así como sugerencias de armonización para los límites de los principales parámetros y para las metodologías, a partir de estudios publicados recientemente (“White Paper- Bioetahnol Task Force” y “ Guidelines to Ethanol from Worldwide Fuel Charter Committee”). Incluye la especificación de las gasolinas brasileñas, adicionadas con un 25% de etanol (E25). Sugiere una especificación de etanol anhidro, así como una especificación para mezclas gasolina/etanol E6 para su implementación en México. Presenta una priorización de los métodos de prueba de laboratorio para el etanol y la gasolina mezclada con etanol en tres categorías, indicando las pruebas más adecuadas para ser usados en diferentes puntos de la cadena de distribución de los productos. Discute el impacto del etanol en las instalaciones de distribución de los combustibles, acciones para el control de posibles problemas, selección de materiales y equipamiento, presenta procedimientos de seguridad y el proceso de mezcla gasolina/etanol. Describe también el sistema brasileño de producción/distribución de combustibles y la experiencia de este país en el control de calidad de los combustibles a partir de la legislación vigente. Se incluye un cuadro con los principales equipos, sus costos, los proveedores brasileños y una lista de las normas brasileñas para almacenamiento y transporte de combustibles. Finalmente, se presentan algunas sugerencias que pueden ser importantes para garantizar la evolución de las especificaciones del etanol y gasolina mezclada con etanol en el curso de los próximos años en México.

1 Introducción

Actualmente el mundo está viviendo la era de la biomasa (la bioenergía); con la generación de un nuevo modelo de agricultura no alimenticia, responsable de la producción de materias primas energéticas renovables que deberán sustituir gradualmente el uso del carbón mineral y del petróleo, que además de su agotamiento progresivo, generan graves problemas ambientales.

Como consecuencia de esta amenaza de agotamiento del petróleo y de las crisis económicas, hemos experimentado una creciente fluctuación de los precios del petróleo (alcanzando valores superiores a los US\$130.00/barril) y de sus derivados, lo que ha estimulado la búsqueda de energías alternativas como la energía solar, nuclear, eólica, celdas de combustible, energía de la biomasa, entre otras.

En el corto plazo, la agro energía es la opción más viable ya que está en una fase más avanzada de madurez tecnológica. Los biocombustibles son renovables y de bajo impacto ambiental (ciclo cerrado del carbono) y son especialmente viables en países que disponen de tierras para su cultivo, que poseen disponibilidad de mano de obra rural y en aquellos en los que históricamente la biomasa tiene representación en su matriz energética.

Como la energía es un aspecto estratégico para el desarrollo y la autosuficiencia de cualquier país, la idea de cultivar y cosechar fuentes energéticas que permitan el abasto de las demandas reales de una nación parece ser el modelo ideal, garantizando una seguridad energética extremadamente importante.

Si estas energías renovables pueden ser usadas en sustitución de los combustibles derivados del petróleo, sin ninguna o con pequeñas modificaciones en los motores y en las infraestructuras de distribución preexistentes, podrán obtenerse beneficios significativos en relación con sus costos de producción. Se destacan también el crecimiento de la economía agrícola regional, la reducción de emisiones atmosféricas y el desarrollo social. Por todo esto, los combustibles alternativos derivados de la biomasa, con ciclo cerrado de carbono y exentos de azufre como el etanol (y sus mezclas con gasolinas base) y el biodiesel han mostrado ser alternativas viables.

La producción de etanol combustible a partir de diferentes fuentes ha crecido significativamente en los últimos años, no sólo para reducir la dependencia internacional del abasto de petróleo como una medida para preservar las reservas existentes, sino como una medida para mitigar problemas ambientales como el calentamiento global. Los principales productores de etanol combustible del mundo son los Estados Unidos y Brasil, con una producción total en 2007 de, aproximadamente, 50 billones de litros.

El mayor productor mundial de etanol, es Estados Unidos, con una producción a partir de maíz. El programa de este país es reciente y encuentra su justificación en el hecho de representar una alternativa para la producción de bioetanol para su uso como aditivo oxigenante, en sustitución de los esteres derivados del petróleo, y que contribuye también a la reducción de gases de efecto invernadero.

El segundo mayor productor mundial de etanol es Brasil. El etanol brasileño es producido a partir de caña de azúcar y ha sido usado desde hace más de treinta años en ese país, como sustituto de gasolina automotriz derivada del petróleo. Actualmente, el consumo de bioetanol en Brasil es equivalente al de la gasolina (en correspondencia 1:1), su costo es competitivo aún sin los subsidios (los cuales existieron al inicio del *Proalcool*, programa que fue lanzado a mediados de la década del 70 por el gobierno brasileño, buscando reducir las importaciones de petróleo).

Los automóviles producidos en Brasil en 2008, fueron 90% Flex fuel, capaces de operar con combustibles de las más variadas composiciones, desde etanol hidratado (E100) hasta gasolina con un 20% de etanol (E20). Esto se debe a que en Brasil tienen dos maneras de usar etanol: i) como etanol hidratado y, ii) como etanol anhidro, para mezclarlo con gasolina. Así mismo, Brasil tiene una gran disponibilidad de tierras para la expansión de la producción de etanol de caña de azúcar y se coloca como un potencial exportador de este combustible.

En Europa Occidental el etanol también es producido, pero en menor escala, a partir de remolacha y de trigo. El costo de este combustible es más elevado (dos a cuatro veces el costo del etanol brasileño). Otros países productores de caña de azúcar que también utilizan el bioetanol combustible son Colombia, Venezuela, Mozambique y las Islas Mauricio¹.

Países de América Central también están mezclando etanol con gasolina, como los países de América del Norte, siendo que México está en fase inicial, considerando el uso de E-6 en zonas de gran concentración poblacional (Zonas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey).

Existe un gran cuestionamiento referente al modelo energético basado en biocombustibles, en lo que se refiere a la competencia con los alimentos y el consecuente peligro que estos representan en su abasto para la humanidad. Este cuestionamiento no parece lógico si consideramos que los 50 billones de litros de etanol producidos en el mundo en 2008, utilizaron 15 millones de hectáreas, o sea, apenas el 1% del área cultivada para productos alimenticios.

Una alternativa que está siendo considerada como una gran solución para la producción de etanol sin conflictos con la producción de alimentos, es el etanol de segunda generación; en el que la celulosa de residuos agrícolas y de residuos diversos podrá ser convertida en etanol combustible.

Las tecnologías de producción de este combustible de segunda generación aún está en desarrollo, y hay un gran camino que recorrer para la viabilidad de esta alternativa, lo que está permitiendo sociedades entre universidades e industrias de diferentes países, con inversiones de millones de dólares.

Existen en el mundo más de cien países productores de caña de azúcar que podrían producir un etanol más competitivo que el etanol de maíz y que ciertamente podría sustituir parcialmente a la gasolina de origen fósil. Para que el etanol tenga un mercado bien establecido, es preciso que se transforme en un *commodity* mundial, con características fisicoquímicas universales, independientes del proceso productivo utilizado.

Esfuerzos en este sentido han sido realizados por Brasil, Estados Unidos y la Comunidad Europea, quienes crearon un grupo de armonización de las especificaciones y metodologías analíticas para el etanol y también para el biodiesel, o sea, la Fuerza de Tarea de Bioetanol y Biodiesel².

En este documento serán abordados los primeros resultados del diagnóstico hecho por la Fuerza de Tarea de Bioetanol y sus recomendaciones en busca de una especificación armonizada.

¹ Goldemberg, J. " Prefacio", Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Ed. Horta Nogueira. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. p.14. 02 mai. 2009 <<http://www.bioetanoldecana.org>

² White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards-Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America- Bioethanol Task Force Report, 2007. 02 Feb.2009 < <http://www.anp.gov.br> >

En marzo del 2009 fue publicada una especificación para el etanol, como consecuencia de un consenso hecho entre los fabricantes automotrices de diferentes países del mundo, la cual se encuentra descrita en el reporte “*Ethanol Guidelines From Worldwide Fuel Charter Committee*”³.

Varios países han utilizado el etanol en diferentes proporciones (3, 5, 6, 10, 20-25%), como oxigenante, y como componente principal como en el caso del E85 (en los Estados Unidos y Europa) y E100 (en Brasil). El etanol modifica algunas de las propiedades de la gasolina mezclada con dicho bioenergético, y la intensidad de estas modificaciones, depende del contenido de etanol empleado y de la composición de la gasolina base.

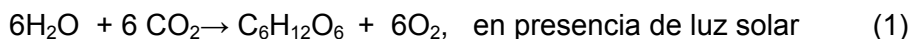
Por lo tanto, debe ser propuesta una especificación adecuada para cada caso, lo que será objeto de discusión en este documento, direccionando las gasolinas comercializadas en México, que sufrirán una mezcla del 6% v/v de bioetanol.

Cabe señalar que la calidad del bioetanol adicionado, interfiere en la calidad de la mezcla de gasolina con etanol, siendo importante proponer una especificación para el etanol a ser utilizado en México, lo que deberá estar en concordancia con lo propuesto por la Fuerza de Tarea de Bioetanol² y por los fabricantes de automóviles (*Ethanol Guidelines from Worldwide Fuel Charter*)³, de modo que garantice la inserción de este país en el mercado internacional, ya sea como importador o exportador de etanol combustible. La especificación del etanol para México también es objeto de este documento.

Además de las especificaciones del etanol y de gasolina mezclada con etanol E6, este informe presenta una visión del escenario mundial, dando un enfoque del aprendizaje brasileño a lo largo de los treinta años de uso de este biocombustible, que ha permitido que Brasil sea el mayor productor mundial de caña, con el menor costo de producción en el mundo. Además de esto, se realizará una recomendación para la infraestructura requerida para la manipulación, transporte y almacenaje del etanol y de la mezcla de gasolina con etanol.

1.1 Biocombustibles-Beneficios Ambientales

La biomasa es producida a través de la reacción de fotosíntesis, que depende esencialmente de la presencia de agua, dióxido de carbono y de energía solar, conforme a la ecuación 1.



A partir de esta reacción, se calcula que para producir una tonelada de glucosa, son consumidos aproximadamente 0.6 toneladas de agua, 1.5 toneladas de dióxido de carbono, liberando para la atmósfera 1.1 toneladas de oxígeno.

Los biocombustibles pueden, por lo tanto, a través de la fotosíntesis, promover el consumo de dióxido de carbono, cuya concentración en la atmósfera ha aumentado de forma acentuada debido al consumo creciente de los combustibles fósiles.⁴

El etanol de caña de azúcar tiene un merecido destaque entre los biocombustibles, debido a su elevado rendimiento fotosintético, y debido al proceso de gran eficiencia, capaz de convertir la caña de azúcar en bioetanol.

³ Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, ACEA. Brussels, 20. 05 Jun.2009 <<http://www.acea.be>>

⁴ Horta Nogueira, L. A. et al. Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. p.27. 02 mai. 2009 <<http://www.bioetanoldecana.org>>.

Este combustible puede reducir de manera significativa los gases de efecto invernadero, cuando es comparado con el derivado fósil de aplicación similar (gasolina). Por lo tanto, se trata de una importante alternativa energética para intentar impedir el calentamiento global, uno de los más impactantes cambios climáticos.

1.2 Impacto del Bioetanol en las Emisiones de Dióxido de Carbono

El uso del bioetanol, como sustituto de los combustibles fósiles, ha demostrado ser una alternativa viable, capaz de mitigar las emisiones de dióxido de carbono. Este beneficio resulta evidente, cuando se realiza un balance más amplio, considerando todo el ciclo de producción y uso del combustible de fuente renovable, comparando con el combustible de fuente no renovable del mismo equivalente energético.

Un estudio publicado por Horta Nogueira, realizado con el objetivo de demostrar el balance de las emisiones de gas carbónico en la producción de etanol, a partir de caña de azúcar en Brasil, véase la Tabla 1 consideró necesarias 12.5 toneladas de caña para el suministro de 1,000 litros de bioetanol.

La tabla presenta una absorción de 7,464 kg de CO₂ para cada mil litros de bioetanol producidos, siendo que son consumidos un total de 309 kg de CO₂ provenientes de combustibles fósiles, distribuidos en las etapas de cultivo (173 kg- 56%), cosecha y transporte de caña (88kg- 28.5%), además de la fabricación del etanol (48 kg-15.5%).

La misma cantidad de CO₂ absorbida en la fotosíntesis es liberada como CO₂ fotosintético, debido a la existencia de un ciclo cerrado de carbono, o sea que son liberados 7,464 kg de dióxido de carbono/1,000 litros de etanol. Esta liberación ocurre durante la cosecha y el transporte (2,852 kg-38.2%), para el traslado de equipos y vehículos durante la fabricación del etanol y para la generación de energía para la molienda, calentamiento y fermentación (3,092 kg-41.4%), y en el uso de los 1,000 litros de etanol producidos (1,520 kg-20.4%).

Conforme lo que muestra la Tabla 1, hay un consumo líquido de 309 kg de CO₂ /1,000 litros de etanol producidos, entre tanto, para el mismo equivalente energético en gasolina, el consumo de CO₂ fósil es de 3,009 kg, lo que equivale a una reducción del 90% en las emisiones de carbono cuando se utiliza bioetanol.

Conforme lo muestran los estudios podrá ser evitada la emisión de 12.6 millones de toneladas de CO₂ equivalentes considerando el etanol, bagazo y energía eléctrica excedente, a cada 100 millones de toneladas de caña destinadas a la producción de los biocombustibles. Esta reducción en las emisiones también es observada por otras fuentes de etanol, sin embargo en menor extensión que el etanol de caña de Brasil (90%), o sea: etanol de maíz (emisiones evitadas de 30-38% comparadas con la gasolina), etanol de remolacha (35-56%) y etanol de yuca (63%), conforme estudios de Macedo⁵

Además de la reducción de gases de efecto invernadero, hay un beneficio ambiental debido a la dilución de compuestos tóxicos presentes en los derivados fósiles y prácticamente ausentes en los biocombustibles, como el azufre, benceno y otros compuestos aromáticos.

⁵ Macedo, I.C, et al. "Balanço das Emissões de Gases do Efeito Estufa na Produção e no Uso do Etanol no Brasil". Secretaria do Meio Ambiente, Governo de São Paulo, 2004 apud Horta Nogueira, L.A. et.al.. Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. 02 mai. 2009.< <http://www.bioetanoldecana.org>>

Tabla 1: Balance resumido de las emisiones de gas carbónico en la producción de bioetanol de caña de azúcar en el Centro-sur Brasileño (kg/1000 litros de bioetanol)

	Absorción de CO ₂ (Fotosíntesis) (kg)	Liberación de CO ₂ (kg)	
		Fósil	Fotosintético
Plantío	-	173	-
Crecimiento	7464	-	-
Colecta y Transporte	-	88	2852
Fabricación de Etanol	-	48	3092
Uso del Etanol	-	-	1520
Total	7464	309	7464

Fuente: Horta Nogueira⁶

1.2.1 Impacto del etanol en las emisiones contaminantes de gases de escape

Los principales contaminantes atmosféricos relacionados al uso de combustibles fósiles, son presentados con relación al efecto del uso del etanol sobre éstos⁷:

- a) **Ozono:** Es un gas incoloro, considerado el principal componente del smog urbano, formado por reacciones de los gases orgánicos de elevada reactividad, óxidos de nitrógeno (NO_x) y luz solar. Elevadas temperaturas, aire estancado y cielo soleado son óptimas condiciones para la formación de ozono considerado dañino a los pulmones de los seres humanos.
- b) **VOCs** (compuestos orgánicos volátiles): Apenas algunos son considerados compuestos contaminantes, pudiendo ser uno de los agentes en la formación de ozono. Las parafinas son menos tóxicas que las olefinas y los aromáticos. Estos pueden ser provenientes de la fatiga de los autos y debido a las pérdidas evaporativas. Existen también hidrocarburos presentes en la fatiga de los autos provenientes de quemas incompletas, como los aldehídos, ya que la mayoría de estos son removidos por los catalizadores de los vehículos. Los VOCs evaporativos, son pérdidas que ocurren debido a problemas de sellado y variación de temperatura a lo largo del día. La pérdida por evaporación será mayor para los combustibles de mayor presión de vapor. El uso de etanol puede aumentar estas pérdidas evaporativas, debido al aumento de presión del vapor en la gasolina y por poseer una mayor permeabilidad a través de los elastómeros usados en los vehículos. Para reducir estas pérdidas, las industrias automotrices han usado polímeros como los elastómeros fluorados y plásticos de ingeniería, más inertes a la acción del etanol.
- c) **Monóxido de Carbono (CO):** Es un gas incoloro e inodoro generado en procesos de combustión incompleta. Es tóxico a los humanos y animales y puede causar dolores de cabeza, náuseas y muerte si es inhalado en grandes cantidades. Si la mezcla aire/combustible tuviera un nivel insuficiente de oxígeno para convertir todo el combustible en CO₂, la fatiga será rica en CO. Los niveles más elevados de CO en el aire acostumbran aparecer en invierno, cuando las inversiones de temperatura

⁶ Horta Nogueira, op. cit., p.181-182.

⁷ Motor Gasolines Technical review, Chevron Technical Bulletin. 12 Feb 2009, http://www.chevron.com/products/ourfuels/prodserv/fuels/documents/69083_MotorGas_Tech%20Review.pdf

atmosférica son más comunes, trayendo el CO hacia la superficie, debajo de las capas de aire más calientes. La mayoría de las emisiones de CO son provenientes de vehículos automotrices, entre tanto estas vienen siendo reducidas con avances tecnológicos en el área automotriz, destacando el uso de catalizadores eficientes. La adición de oxigenantes en la gasolina también reduce significativamente las emisiones de CO, especialmente en vehículos con carburador, sin controles electrónicos en los circuitos de combustible.

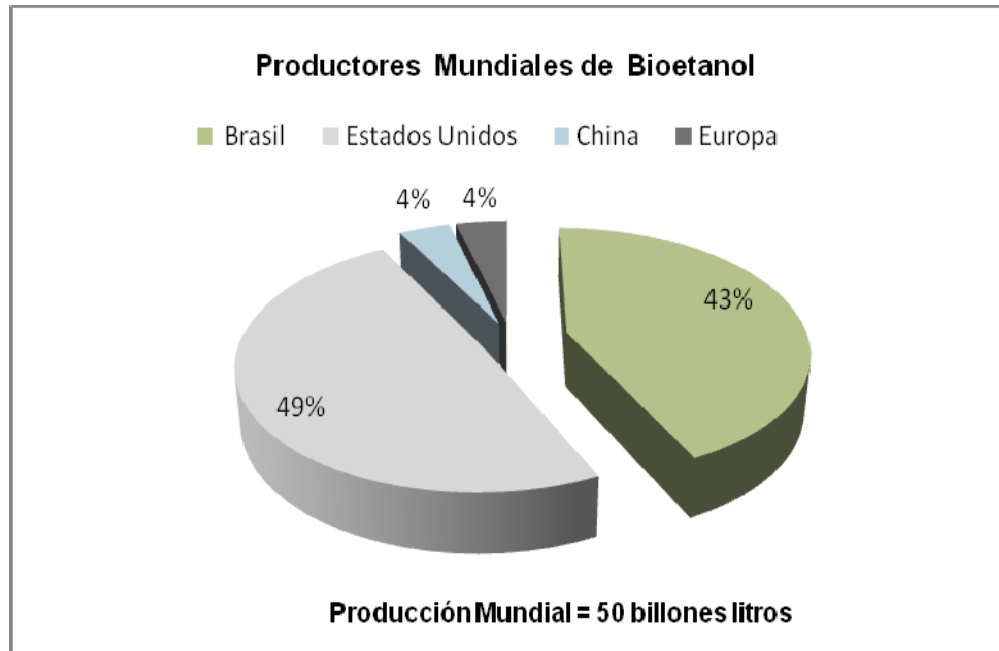
- d) **Óxidos de Nitrógeno (NO_x):** No son provenientes de compuestos nitrogenados de combustibles, pero aparecen cuando la combustión ocurre de forma enérgica, con generación de elevadas temperaturas, pues el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan entre sí formando los NO_x en elevadas temperaturas. Esta reacción es afectada por la relación aire/combustible, por parámetros del motor. El uso del etanol puede aumentar la producción de NO_x, lo que puede ser reducido con un ajuste adecuado en el motor. Según *Gasoline Guidelines from WWFC*⁸ la presencia de compuestos aromáticos pesados y otros compuestos de elevada masa molecular, han sido asociados a la formación de depósitos en la cámara de combustión, con aumento de las emisiones de hidrocarburos y de NO_x, ya que tales depósitos actúan como aislantes térmicos, permitiendo el aumento de la temperatura en el motor.
- e) **Benceno y aldehídos:** El benceno es uno de los compuestos que merecen mayor atención debido a su acción cancerígena en seres humanos, aún en pequeños contenidos. Se trata de un compuesto de presencia natural en el petróleo y la gasolina, y es también producto de la reforma catalítica, generando gasolinas con elevado octanaje. Vale la pena resaltar que los aldehídos de cadena molecular pequeña, también son cancerígenos y son rigurosamente controlados. La adición de etanol diluye el benceno presente en las gasolinas base, mientras que tiende a aumentar el contenido de aldehídos en las emisiones, problema que ha sido solucionado con la introducción de los catalizadores automotrices.

⁸ Technical Background for Harmonised Fuel Recommendations- Gasoline". Worldwide Fuel Charter. Fourth edition, Brussels, 2006, p.25. 25 Jul 2009 <<http://www.naamsa.co.za/unleaded/WWFC%204%20Sep%202006.pdf>>

2 Tendencias Mundiales- Mercado del Bioetanol

El Gráfico 1 presenta a los mayores productores mundiales de bioetanol, con una producción de aproximadamente 50 billones de litros en 2007⁹. Dado que la producción de los Estados Unidos está basada en maíz y la de Brasil en caña de azúcar, presenta procesos y realidades totalmente distintas.

Gráfico 1: Principales productores de bioetanol y sus respectivos porcentajes en relación a la producción mundial – Base 2007



Fuente: Elaboración propia

Conforme a los datos de la Tabla 2 el bioetanol de caña producido en Brasil, es el único competidor con la gasolina, aún sin subsidios gubernamentales, o sea, posee un costo de producción de 144.8 euros/m³, inferior al costo de la gasolina que es de 200 euros/m³. Esto se debe a varios factores, como el mejoramiento genético de especies de caña; permitiendo, mayor productividad, procesamiento de bagazo de caña para generación de energía eléctrica usada en el proceso, venta de excedentes y valorización de los subproductos con agregación de ingresos, entre otras.

⁹ UNICA - União da Indústria de Cana de Açúcar, São Paulo, 2009. 10 Jun 2009<<http://www.unica.com.br>>

Tabla 2: Comparación de los costos de producción de etanol (€/m³) de etanol¹⁰

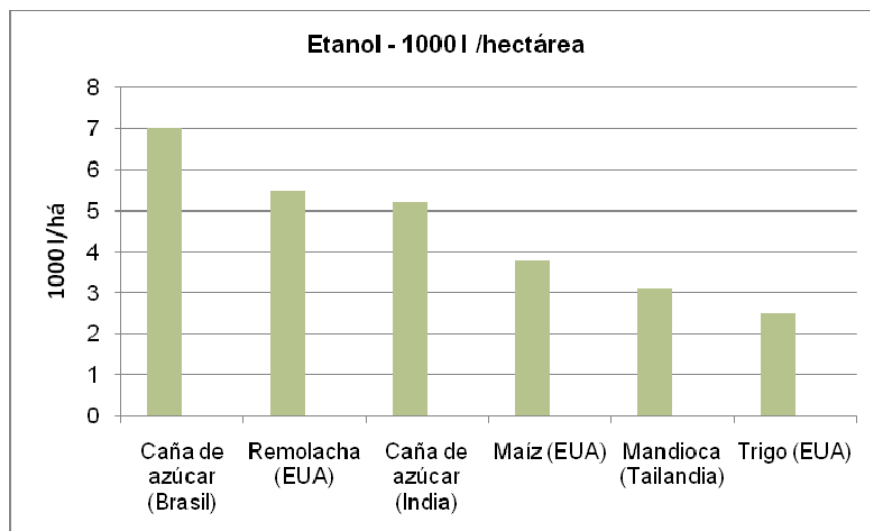
	Estados Unidos	Alemania	Alemania	Brasil	Gasolina Rotterdam
Materia prima	Maíz/almidón	Trigo	Remolacha	Caña de azúcar	-
Costo Total de Producción*	394.70	549.70	595.70	144.80	200.00
Venta de Sub-productos	-67.10	-68.00	-72.00	-	
Subsidios Gubernamentales	-79.30	-	-	-	
Resultado	248.30	481.70	523.70	144.80	200.00

Fuente: Goldemberg¹⁰

El Gráfico 2 muestra los índices de productividad del bioetanol a partir de diferentes materias primas, en diferentes países. En Brasil son producidos aproximadamente 7,000 lts de etanol/ha, valor que cae a 5,200 lts/ha en la India, ambos a partir de caña de azúcar. En los Estados Unidos son producidos cerca de 4,000 litros de etanol por hectárea, usando maíz como materia prima, y en Europa se tiene una productividad de 1,900 lts/ha, a partir de trigo.

Estos resultados sugieren que la caña de azúcar puede ser una mejor alternativa, especialmente para países que ya producen este cultivo, como puede ser confirmado por los datos complementarios presentados en la Tabla 3. La caña entre tanto, presenta la desventaja de no poder ser almacenada por mucho tiempo, antes de ser procesada, contrario a lo que sucede con el maíz.

Gráfico 2: Productividad (1000lts/hectárea) de etanol producido a partir de diferentes materias primas, en diferentes países.



Fuente: Szwarc¹¹

¹⁰ Goldemberg, J. and Guardabassi, P. "Are biofuels a feasible option?" Energy Policy, vol 37, issue 1 (2009):10-14

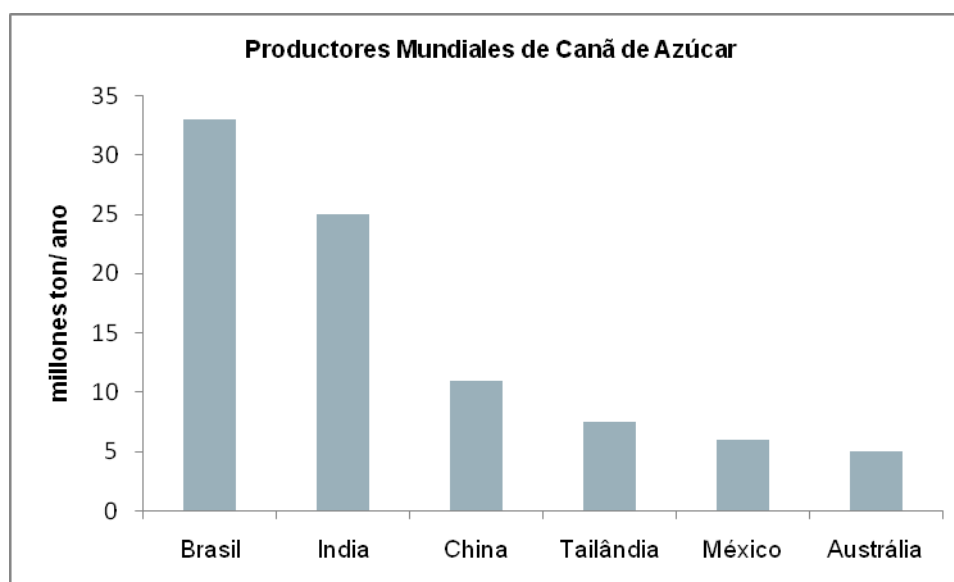
Tabla 3: Comparación de los parámetros de producción de etanol obtenido por diferentes materias primas

	Maíz	Caña de azúcar
Almacenamiento antes de procesar	Posible almacenamiento	Procesar inmediatamente
Productividad	1 tonelada= 380 lts etanol	1 tonelada= 70-85 lts etanol
Productividad	3-10 toneladas maíz/hectárea	60-120 toneladas caña /hectárea
Productividad	3800 lts/hectárea	7000 lts/hectárea
Área para cultivo	Mayor	Menor

Fuente: Adaptación de Horta Nogueira ¹²

Los países que de inmediato pueden convertirse en grandes productores de etanol de caña además de Brasil, son presentados en el Gráfico 3, siendo México uno de ellos, pues es el quinto productor mundial de caña de azúcar. Estos países destacan entre más de cien productores de este cultivo.

Gráfico 3: Principales países productores mundiales de caña – zafra 2006/2007



Fuente: Elaboración propia, adaptado de Goldemberg ¹³

Es importante recalcar que para que México se vuelva uno de los países líderes en la producción de etanol es necesario que se realicen inversiones en mejoramiento genético de las

¹¹ Szwarc, A. Panel II Biofuels. IPC`S Fall Seminar Sustainability in the Food & Agricultural Sector. Strafford –Upon-Avon, 2007. 16 Jul. 2009 < http://www.agritrade.org/events/speeches/40th_seminar/Szwarc.ppt>

¹² Horta Nogueira, op.cit., p.69-101.

¹³ Goldembreg , J and Guardabassi, P. op. cit..

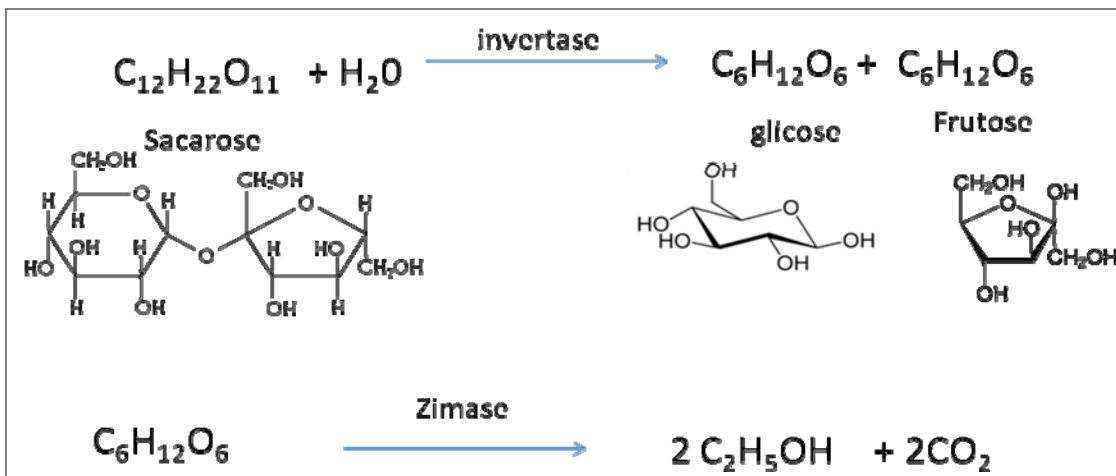
especies de caña, control biológico de plagas, colecta mecanizada y eliminación de quemas, aprovechamiento de los sub productos para ferti-irrigación y cogeneración de energía eléctrica a partir de bagazo de caña, ya que sólo con la implementación de estas prácticas, podrán ser alcanzados los niveles de competitividad, similares a los obtenidos por el sector alcoholero de Brasil en los últimos treinta años¹⁴.

2.1 Procesos de Producción de Etanol Combustible

El bioetanol puede ser producido a partir de cualquier materia prima rica en azúcares, como la caña y la remolacha (ricas en sacarosa), o como los amiláceos (maíz, trigo y otros cereales), ricos en amilosa (polímeros de glucosa con ligaduras alfa 1.4 de cadenas lineares). El proceso de producción de etanol proveniente de insumos ricos en sacarosa como en el caso de caña, normalmente son procesos más simples ya que se puede iniciar la fermentación después de la molienda.

El proceso proveniente de insumos ricos en amilosa es más complejo, porque después del molido, el almidón debe ser convertido en azúcares fermentables, por un proceso enzimático (alfa amilosa y glucoamilosa) en altas temperaturas. Sólo entonces los azúcares sufrirán fermentación por la acción de las levaduras, una vez que los azúcares ya están disponibles para la fermentación, o que es catalizado por enzimas de las levaduras, conforme se señala en la Figura 1.

Figura 1: Reacciones de fermentación por levadura (invertasa y zimasa son enzimas producidas por las levaduras que actúan como catalizadores)



Fuente: Elaboración propia

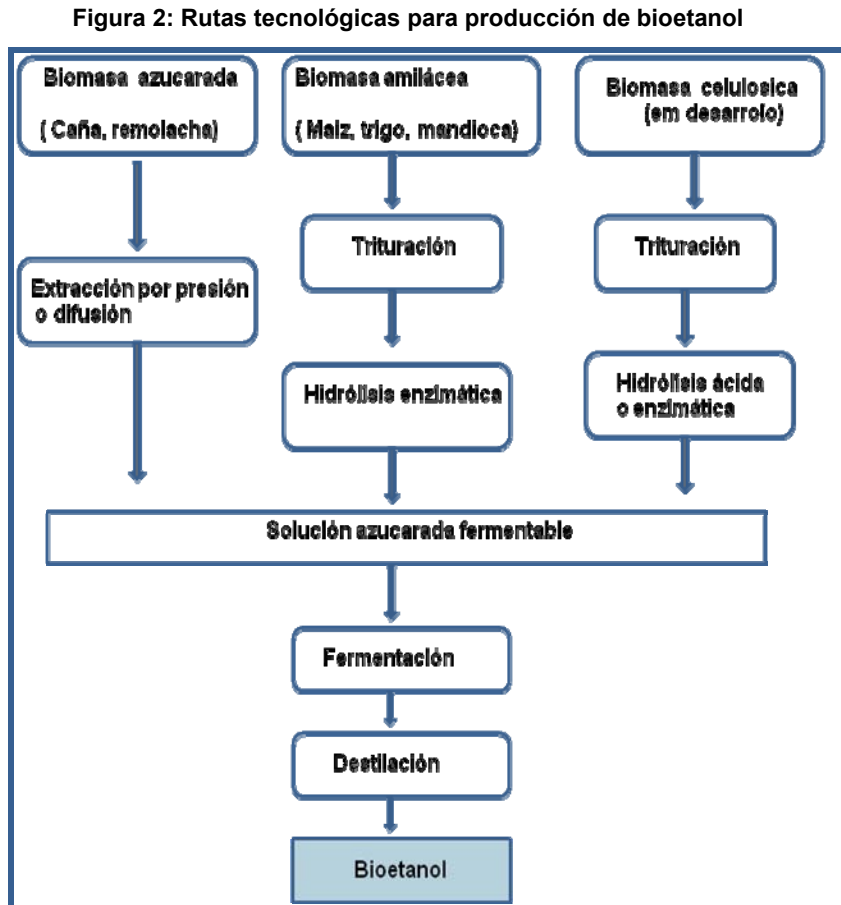
Una tercera ruta que ha merecido un gran interés es la conversión de celulosa en etanol (etanol de segunda generación). Se trata de una tecnología aún no plenamente desarrollada, pues se encuentra en fase de laboratorio o prueba piloto, con desafíos técnicos a vencer. Puede ocurrir a través de la conversión de fuentes diversas de celulosa como: bagazo de caña, paja de maíz, madera, etc.

¹⁴ Horta Nogueira, op. cit., p.179-203.

El pre-tratamiento para la separación de la celulosa, lignina y la hemicelulosa es de fundamental importancia y puede realizarse a través de diferentes procesos (explosión a vapor, explosión con amoníaco, hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, organosolv, etc.)¹⁵.

Una vez separada la celulosa (polímero de glucosa), ésta necesita ser hidrolizada para la obtención de azúcares fermentables, lo que no ocurre tan fácilmente. Normalmente se usa ácido o hidrólisis enzimática (celulasas), por lo tanto estos procesos aún son muy caros.

La hidrólisis ácida presenta el inconveniente de generar gran cantidad de subproductos ácidos con importante impacto ambiental. Las tres principales rutas están resumidas en la Figura 2.



Fuente: Horta Nogueira¹⁶

En la Figura 3 se tiene un diagrama de flujo simplificado de la producción de etanol a partir de caña de azúcar. En el diagrama se señala el proceso de molienda donde se va producir a un jugo rico en azúcar con el que podemos producir etanol o azúcar y como residuo se va a obtener el bagazo. Una alternativa de extracción del jugo de caña por molienda, es la

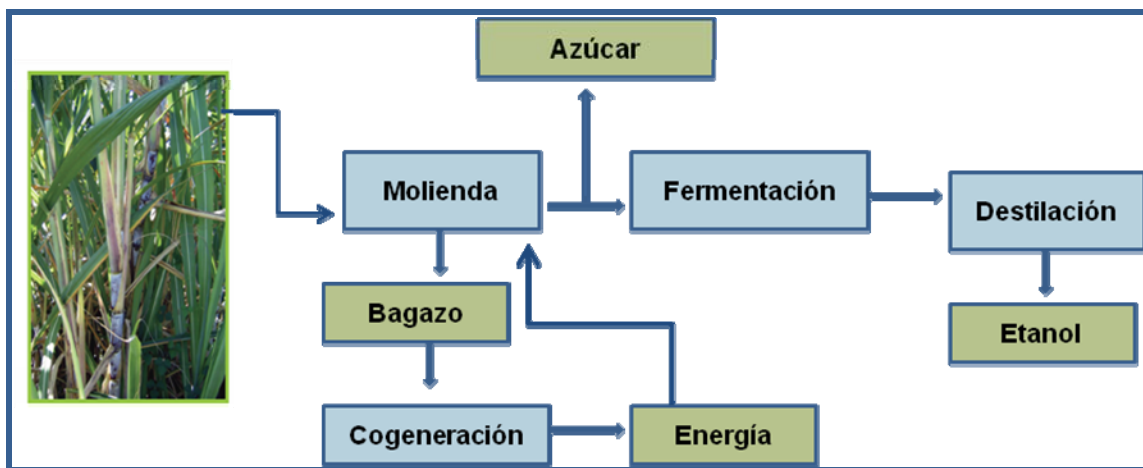
¹⁵ Horta Nogueira, op. cit., p.125-132.

¹⁶ Horta Nogueira, op. cit., p.69-89.

extracción por difusión; proceso en el cual la caña picada es tratada por varias horas con agua caliente, promoviendo la extracción de los azúcares

Si queremos producir etanol va a ser necesario el fermentar el jugo rico en azúcar y luego destilarlo, con lo cual se obtiene un etanol con una pureza no mayor al 96°, si el etanol va a ser utilizado como carburante va a ser necesario extraer el agua por destilación azeotrópica o por uso de una criba molecular. El bagazo es prensado, antes de ser quemado para la generación de vapor¹⁶. El bagazo puede producir energía eléctrica vía cogeneración, modelo muy usado en Brasil y que ha contribuido mucho para reducir los costos energéticos.

Figura 3: Producción de bioetanol vía caña de azúcar



Fuente: Elaboración propia

2.2 Producción y usos del Bioetanol en América del Norte

Estados Unidos es el mayor productor mundial de etanol y pretende ampliar el consumo de este combustible. La referencia actual sobre políticas públicas federales para biocombustibles es el Programa de Normas para Combustibles Renovables - RFS- *Renewable Fuel Standard*, cuya meta es pasar de 34 billones de litros (en 2008) a 132 billones (en 2022), lo que significa una sustitución de 15% de la gasolina por etanol para 2022, que representa más de seis veces la actual producción brasileña¹⁷. Actualmente, mezclan 10% de etanol en la gasolina y E85 (combustible alternativo), para motores Flex.

En el

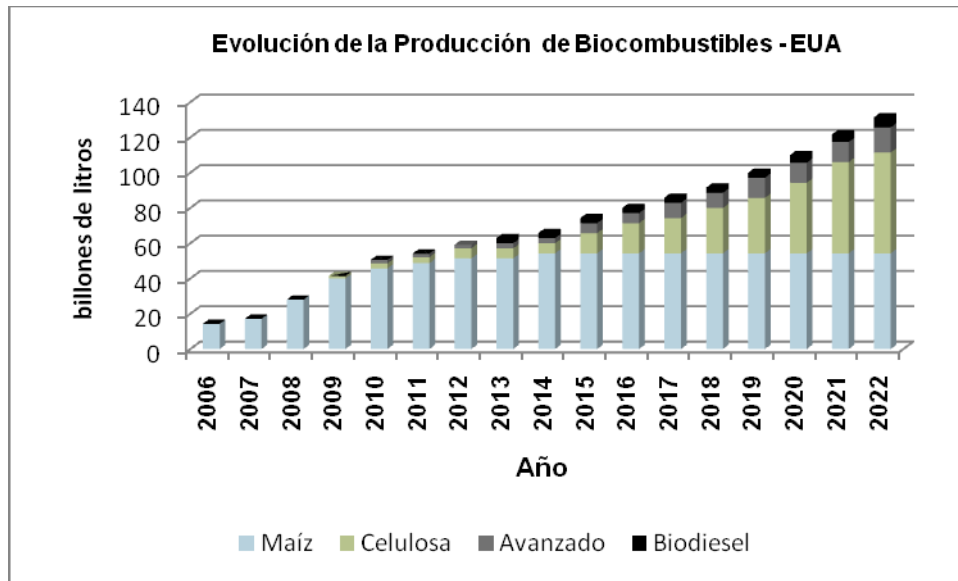
Gráfico 4 se presenta una proyección de la evolución de la producción de biocombustibles en los Estados Unidos, llegando a casi 140 billones de litros, utilizando también el etanol celulósico o el etanol avanzado. Se define etanol avanzado a aquel combustible capaz de reducir el efecto invernadero en más del 50% como por ejemplo, el etanol de caña.

Canadá también deberá adicionar 5% en volumen en la gasolina automotriz, a partir de 2010, con un consumo previsto de 2.9 billones de litros de bioetanol. Se espera que este contenido

¹⁷Renewable Fuel Standard Program -US Environmental Protection. 15 Mai.2009
<<http://www.epa.gov/otaq/renewablefuels/index.htm>>

suba a un 15% en 2015, con un consumo previsto de 4.7 billones de litros¹⁸, valor muy superior a la capacidad instalada en este país. Por lo tanto, Canadá y Estados Unidos se presentan como potenciales importadores de bioetanol en el corto y mediano plazo

Gráfico 4: Metas de consumo de etanol en los Estados Unidos, establecidas por el Renewable Fuel Standards (RFS)



Fuente: Elaboración propia, adaptación de Energy Independence and Security Act of 2007-USA¹⁹

La incorporación de Etanol anhidro como sustituto, al 6% en volumen, del MTBE en las 3 principales zonas metropolitanas de México está pendiente, lo que representa un consumo aproximado de mil millones de litros/año.

2.3 Producción y Usos de Etanol en Europa

En Europa, el mayor interés para el uso de bioetanol se dio a finales del 2001, debido a los incentivos gubernamentales. En 2006 las inversiones en bioetanol en la UE superaron, por primera vez, las inversiones en biodiesel, buscando cumplir las metas para el 2010.

La Comisión Europea propone sustituir 10% de sus combustibles fósiles por renovables hasta 2020, lo que demandará 17.7 billones de litros de etanol²⁰, pretendiendo alcanzar esta meta con trigo, remolacha y celulosa como materias primas. En 2007, fueron producidos 1.8 billones de litros de etanol, siendo Francia el mayor productor, seguido de Alemania y España, respectivamente, conforme el Gráfico 5.

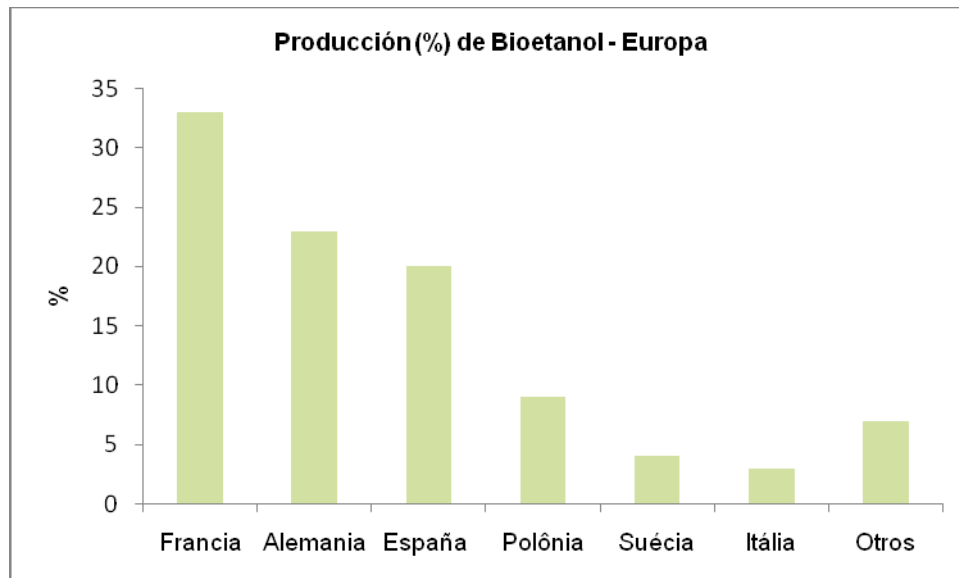
¹⁸ Horta Nogueira, op. cit., p.236-238.

¹⁹ United States of America. Energy Independence and Security Act of 2007. Public Law 110-140-december, 19, 2007. 05 jul 2009 <http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=110_cong_public_laws&docid=f:publ140.110.pdf>

²⁰ Horta Nogueira, op. cit., p.237.

Como Europa no dispone de grandes extensiones territoriales para cultivo, pretende invertir fuertemente en la producción de etanol celulósico. La UE tiene también una gran preocupación por la competencia entre los alimentos y los biocombustibles, especialmente por ser un área del planeta con gran densidad poblacional, lo cual lo posiciona como un gran importador de etanol. Ya en 2007 Europa importó un billón de litros de alcohol etílico combustible²¹.

Gráfico 5: Porcentaje de los principales productores de etanol de Europa –base 2007



Fuente: Elaboración propia²²

2.4 Producción y Usos de Etanol en Brasil

Brasil ya vislumbraba la producción de etanol como combustible hace más de 100 años cuando, en 1903, en el *Primer Congreso Nacional sobre Aplicaciones Industriales del Alcohol*, se recomendaba la producción de este combustible para uso automotriz. En 1920, varios estudios fueron hechos en el núcleo que antecedió al INT-Instituto Nacional de Tecnología. Ya en 1931 el gobierno autorizaba la mezcla forzosa de 5% de bioetanol anhidro a la gasolina, o sea, la autorización de hacer la mezcla ocurría de forma simultánea a la introducción del transporte automotriz en el país. Durante la segunda guerra mundial, Brasil también uso con éxito el etanol, en sustitución de gasolina.²³ Este país produce etanol combustible a gran escala hace más de treinta años a consecuencia del Proalcool-Programa Brasileño de Alcohol, implantado por el entonces gobierno militar, con las siguientes características:

- Creado en 1975 por el gobierno brasileño con el objetivo de reducir la dependencia de la utilización de combustibles fósiles.
- En 1976 se hizo obligatoria la adición de etanol en la gasolina (5%). En 1979 fue

²¹ Research and Markets- Europe's Ethanol Market Potential.
www.researchandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=607430&t=d&cat_id=. Acceso em: 20 ago.2009.

²² Horta Nogueira, op. cit., p.237.

²³ Horta Nogueira, op. cit., p.153-160.

comercializado el primer automóvil de alcohol E(100). Para ello, se contó con la participación efectiva de la industria automotriz, quien desarrolló el automóvil a alcohol y quien aún promueve los cambios y adaptaciones necesarias para una creciente adición del etanol a la gasolina. La colaboración de la industria automotriz ocurrió en atención a una demanda gubernamental.

- El Etanol anhidro fue usado como aditivo para aumentar el octanaje de la gasolina, lo que permitió una total sustitución del plomo tetra etilo en 1989.
- Hubo un subsidio gubernamental al inicio del programa, el cual se fue retirando a lo largo de los años, causando inclusive, una disminución de la producción de etanol en la década de los 80.
- En 1989, hubo una crisis de abastecimiento para automóviles a alcohol, debido al desabastecimiento del mercado interno de etanol con un gran desplazamiento de la actividad para la exportación de azúcar, rompe la confianza del consumidor y el automóvil a alcohol cae en descrédito.

El mercado de automóviles a alcohol retomó fuerzas después del anuncio del posible agotamiento de las reservas petroleras y del Protocolo de Kyoto, con presiones ambientales en búsqueda de alternativas para la mitigación del cambio climático, especialmente del calentamiento global. Para garantizar una sustitución de la gasolina por el etanol, la industria automotriz brasileña desarrolló el automóvil Total Flex en 2003.

A partir de 2006 la tecnología FLEX se disparó y, en 2008, 90% de los automóviles producidos en Brasil podían utilizar etanol hidratado, gasolina o una mezcla de ambos en cualquier proporción; eso significa que cerca de 2.24 millones de vehículos usan E100 hasta E25.²⁴

Actualmente, Brasil mezcla del 20 al 25% (v/v) de etanol anhidro en toda la gasolina comercializada en el país (obligatorio) y este contenido es regulado por el gobierno, en función de las existencias de etanol disponible en el país. En todas las gasolineras (3,500) se puede comprar gasolina común (20 a 25% de etanol), gasolina Premium (20 a 25% de etanol anhidro) y el etanol hidratado E100, además de diesel adicionado con biodiesel B4 (B5 en 2010).

En algunas gasolineras también se comercializa el gas natural vehicular, para abastecer a los automóviles que hicieron la adaptación de sus motores para este combustible de menor precio, sin embargo su oferta queda restringida para los grandes centros.

Conforme a lo anterior, Brasil es el “benchmarking” del etanol producido con caña de azúcar, dado que el 16% de la energía consumida en el país para el transporte proviene del etanol. Actualmente, se produce el mismo volumen de etanol que de gasolina y, hay un auge del mercado interno debido a la expansión de los usos de este biocombustible (motocicletas Flex fuel, aviones de pequeñas dimensiones y autobuses experimentales a alcohol).

Estudios para mezclas de etanol en el diesel también están en desarrollo, además de otras aplicaciones de alcohol como materia prima de polímeros y otras moléculas (alcoquímica).²⁵ Se destaca también la posibilidad del uso del etanol en la síntesis del biodiesel en sustitución del

²⁴ ANFAVEA. 2009. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotivos. São Paulo. 20 Feb. 2009 < <http://www.anfavea.com.br> >.

²⁵ Biopolietileno Baseado em Etanol, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, 2009. 2 Ago. 2009 < <http://www.scielo.br/pdf/po/v19n2/v19n2a04.pdf> >

metanol, de origen petroquímico. Esta alternativa es incentivada para tener un biodiesel totalmente renovable.

3 Información Técnica del Etanol Carburante

3.1 Importancia de cada Propiedad del Etanol

Al contrario de la gasolina, que es una mezcla compleja de centena de hidrocarburos, el bioetanol combustible está constituido por una única sustancia (alcohol etílico). Los otros compuestos presentes son impurezas que deben ser minimizadas y controladas conforme especificación.

El etanol carburante a ser mezclado con la gasolina regular deberá ser anhidro, es decir, alcohol etílico anhidro combustible (AEAC) y deberá presentar algunas propiedades que garanticen la obtención de un combustible adecuado para sustituir la gasolina regular.

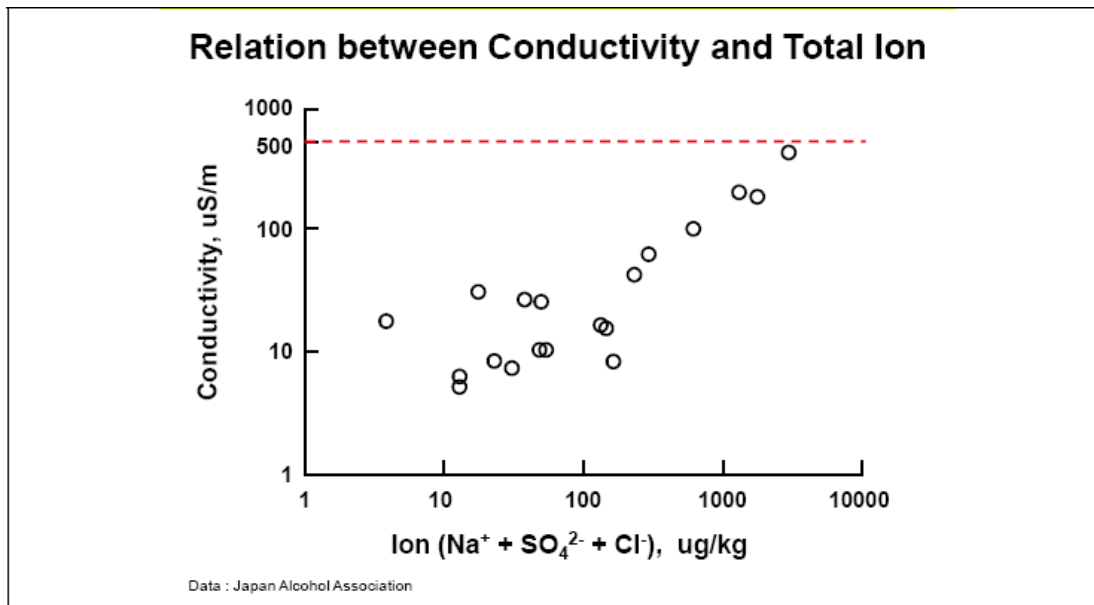
La importancia de cada propiedad del AEAC, que garantiza la calidad de la gasolina mezclada con etanol, puede ser entendida considerando los siguientes puntos:²⁶

- a) **Aspecto y color:** Representan características importantes del etanol, pues permiten evaluar la presencia de impurezas provenientes del proceso productivo o del transporte inadecuado, así como la contaminación con otros productos o con herrumbre. El oscurecimiento también puede ocurrir debido a la oxidación de compuestos inestables presentes (alcoholes superiores y aldehídos). El bioetanol es incoloro o amarillo en presencia de proteínas. El color puede cambiar con la adición de colorantes o desnaturalizantes. La presencia de impurezas podrá también reducir la vida útil de los filtros de combustible de los vehículos, causar la formación de depósitos u obstrucciones en los carburadores de los automóviles más antiguos, o en piezas movibles de los motores, como las del sistema de inyección electrónica de los automóviles más modernos.
- b) **Acidez Total (expresada como ácido acético):** Propiedad que debe ser controlada, pues refleja el poder corrosivo del etanol, lo que puede causar daños a los componentes del automóvil y la infraestructura de distribución del producto. Este parámetro deber ser evaluado, pues si el proceso de fermentación no se interrumpe adecuadamente después de la formación del etanol, éste se transformará en ácido acético. Cabe señalar también que se adiciona ácido sulfúrico en el tratamiento de la levadura. La acidez puede provocar corrosión en el circuito de combustibles, además de reflejar un grado de etanol inferior al deseado.
- c) **Conductividad eléctrica:** Propiedad que está directamente relacionada con la cantidad de iones presentes en el etanol (cobre, cloro, sulfato, sodio y hierro). Cuantos más iones tenga, mejor conductor será el AEAC, lo que puede ser más corrosivo y/o agresivo a los materiales del circuito de distribución del combustible en el automóvil. Muchas veces puede evidenciar contaminación con base, usada en la tentativa de neutralizar la acidez del etanol.

El Gráfico 6 presenta la correlación entre el contenido de iones y la conductividad del etanol, haciendo evidente que para contenidos más elevados de iones la conductividad es mayor.

²⁶ Pasa, V. M.D. 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, LC/MEX/L.741/Rev.1, 12 Sept. 2006. 10 Mar. 2009<<http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/6/26436/L741-1.pdf>> (parte 1) y <<http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/6/26436/L741-2.pdf>> (parte 2).

Gráfico 6: Variación de la conductividad de etanol con el contenido de iones



Fuente: Etanol Guidelines from Worldwild Fuel Charter Committee²⁷

- Masa Específica:** La masa específica (densidad) es una medida indirecta de la proporción agua y alcohol existente en el combustible. Si es elevada, puede indicar gran cantidad de agua; si la masa específica es muy baja, indica la presencia de componentes livianos, como metanol y aldehídos, los cuales pueden causar más polución al medio ambiente. Se debe destacar que el metanol no es un oxigenante permitido en la mezcla en la gasolina por ser muy tóxico, causar corrosión en los componentes metálicos y degradación de plásticos y elastómeros. Como los motores son ajustados considerando el poder calorífico y en consecuencia, el contenido energético por litro de combustible abastecido, la densidad es una propiedad que debe ser monitoreada continuamente en diferentes etapas de la distribución del producto.
- Grado alcohólico:** Además de reflejar el grado de pureza del etanol, permite evaluar especialmente la presencia de agua, que es soluble en el etanol e incolora.
- Grado de Hidrocarburos:** Refleja el grado de contaminantes orgánicos no oxigenados, principalmente la gasolina o los solventes petroquímicos que pueden contaminar el AEAC durante el manejo, cuando se comparten equipos, tanques u otros ductos. Este parámetro garantiza que el grado de etanol sea el adecuado en el AEAC. Esta propiedad no se aplica al etanol desnaturalizado, al cual se adiciona previamente derivados petroquímicos.
- Grado de etanol:** Esta prueba (cromatografía de gases) es importante cuando existe la posibilidad de que haya otros alcoholes además del etanol. En Brasil esta prueba se realiza en condiciones especiales, por ejemplo, cuando se sospecha de la presencia de metanol o de alcoholes superiores. En otros países, se trata de un análisis de rutina para racionar el contenido de alcohol, pues no se mide el grado alcohólico.
- Grado de iones cloruro, sulfato, hierro, sodio:** La presencia de estos iones aumentan

²⁷ Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, op. cit.

la conductividad del AEAC y reflejan el poder corrosivo del etanol, especialmente el cloruro, que es muy agresivo para los aceros utilizados en los motores y otras piezas en contacto con el combustible. El ion hierro delata la presencia de óxido de hierro, debido a los procesos corrosivos en equipos y líneas de transporte y almacenamiento, lo que puede causar obstrucciones en las partes móviles de los motores. El elevado grado de sodio puede indicar el uso de base (NaOH) para ajuste de pH, antes de la fermentación. El sulfato puede ser adicionado al etanol vía proceso, una vez que las levaduras son tratadas con ácido sulfúrico. Es importante destacar que, el sulfato es muy corrosivo y aún en niveles bajos es también promotor de depósitos en los circuitos de distribución de combustibles de los automóviles²⁸. El cloro puede indicar contaminación con agua de mar, especialmente cuando hay transporte marítimo.

- f) **Grado de los iones de cobre:** Este metal tiene especial importancia, dado que muchos equipos de fermentación y de destilación del etanol pueden ser confeccionados en cobre, el cual es fácilmente transportado por el AEAC. En Brasil, las fábricas de producción de etanol usan actualmente, acero inoxidable en lugar de cobre, sin embargo este parámetro aún persiste en la especificación brasileña del etanol, porque su efecto en la gasolina es muy negativo. Cuando es agregado a la gasolina, cataliza las reacciones de oxidación de la formación de goma (producto macromolecular proveniente de la polimerización de olefinas), que es un material capaz de depositarse y obstruir filtros y el circuito de distribución de combustible, poniendo en riesgo el funcionamiento de los automóviles.^{29 30}
- g) **Azufre:** El etanol prácticamente no contiene azufre, pero ciertos procesos productivos pueden adicionar compuestos con azufre en el combustible. Desnaturalizantes como gasolinas ricas en azufre pueden introducir este elemento en el etanol combustible. El azufre envenena los catalizadores, lo que causa el aumento de las emisiones.
- h) **Fósforo:** Puede ser adicionado al etanol vía planta de origen (caña, maíz, remolacha, etc.) o vía agroquímicos.³¹ Se trata de un poderoso veneno de catalizadores automotrices, pudiendo causar aumento en los contenidos de las emisiones.³²

3.2 Impactos del bioetanol en las propiedades de la gasolina mezclada con etanol

El bajo contenido de etanol mezclado en la gasolina puede no causar cambios prominentes en las propiedades de la gasolina mezclada con etanol, y la idea es tratar de mantener los valores de los parámetros establecidos en la norma aplicada a la gasolina base de un determinado país, cuando sea posible.

²⁸ Thompson, N. D. et all. Guidelines for Blending and Handling Motor Gasoline Containing up to 10% v/v Ethanol. CONCAWE report n° 3/08, Brussels, 2008.15 Ago. 2009< <http://www.concawe.org>>

²⁹ Pereira, R.C.C and Pasa V. M. D. Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline. Energy & Fuels 19, 2005, p. 426-432.

³⁰ Pereira, R.C.C. Estudo dos Parâmetros que Influenciam na Formação de Goma de Gasolinas Automotivas, dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2003.

³¹ White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards-Bioethanol Task Force Report, op. cit.

³² Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, op. cit.

A continuación se presentan las propiedades de la gasolina mezclada con etanol, que deben ser monitoreadas, así como también su importancia y efecto en el medio ambiente y en el funcionamiento de los automóviles.

- a) **Color:** Las alteraciones en el color de la gasolina mezclada con etanol pueden ocurrir debido a la presencia de contaminantes, o debido a la oxidación de compuestos inestables presentes en él, como olefinas y sustancias nitrogenadas. La adición de colorantes y marcadores, también puede modificar mucho esta propiedad, lo que debe ser considerado en las especificaciones del producto.
- b) **Aspecto:** Indicación visual de la calidad y de la posible contaminación del producto. La gasolina debe presentarse límpida y exenta de materiales en suspensión, como agua, polvo, óxido de hierro, etc., ya que la presencia de éstos pueden reducir la vida útil de los filtros y de la inyección electrónica de los vehículos, perjudicando el funcionamiento del motor. La adición de etanol prácticamente no altera el color y aspecto de la gasolina.
- c) **Grado de AEAC:** La adición de alcohol contribuye a elevar el octanaje del combustible, por eso las gasolinas formuladas con etanol pueden contener cantidades menores de compuestos aromáticos, que también elevan esta propiedad. Este aspecto tiene relevancia ambiental, pues las gasolinas aromáticas emiten hidrocarburos con quema incompleta que no son fácilmente oxidados en los convertidores catalíticos de los automóviles. La acción como “*booster*” de octanaje es más perceptible cuanto más alifática es la gasolina regular³³. El etanol, además de reducir la emisión de monóxido de carbono y productos de quema incompleta, eleva la presión de vapor de la gasolina cuando se mezcla hasta en un 5% de este alcohol, lo que tiende a estabilizarse en valores superiores al 5%.^{34,35} El etanol no altera significativamente el período de inducción de la gasolina, ya que no es fuente generadora de goma ni interfiere en la estabilidad de la gasolina.³⁶ El grado de etanol es una propiedad fácilmente medible y puede ser determinada *in situ*, en diferentes fases de la distribución del producto.
- d) **Masa Específica:** Es la densidad del combustible e indica posibles adulteraciones con productos más livianos o más pesados. Es una propiedad bastante influenciada por la composición de la gasolina, ya que cuando es formulada con compuestos más pesados, como los aromáticos, este parámetro se eleva. Cuanto más alto es el grado de etanol, normalmente mayor es la densidad de la gasolina mezclada con etanol (véase Gráfico 7), ya que éste presenta una densidad de 0.79 g/ml y la gasolina posee valores promedio de 0.75 g/ml. En las gasolinas envejecidas, la masa específica es elevada debido a la formación de goma o barniz (véase Gráfico 7) que se constituye de moléculas de grandes cadenas carbónicas que tienden a precipitarse, separándose del producto. La goma es formada cuando las olefinas conjugadas, presentes en la gasolina, sufren una reacción de oxidación por el oxígeno del aire o por la reacción entre sí, o con otros hidrocarburos, en la presencia de luz o calor.^{37,38}

³³ Horta Nogueira, op. cit. p.41-52.

³⁴ Thompson, op. cit.

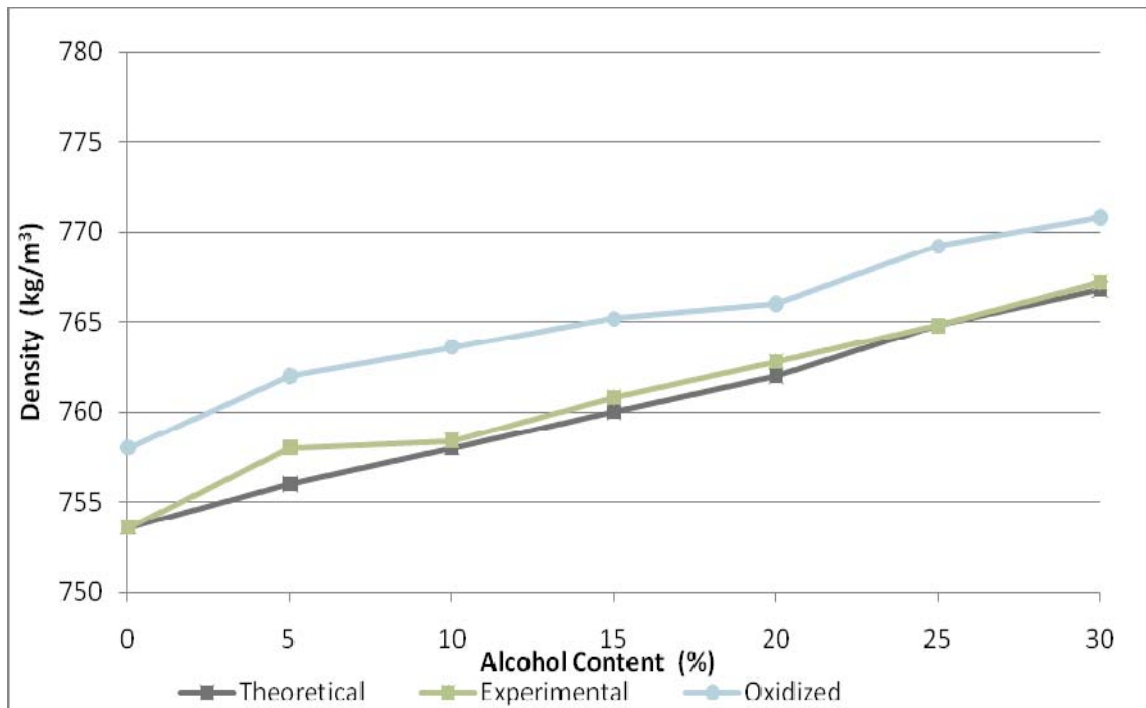
³⁵ Pumphrey J. A., Brand J. I. and Scheller W. A. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends. Fuel 79,2000, p. 1405-1411.

³⁶ Pereira R.C.C and Pasa V. M. D., op.cit..

³⁷ Pereira R.C.C., op. cit.

³⁸ Pereira R.C.C and Pasa V. M. D. “Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline”. Fuel 85, (2006):1860-1865.

Gráfico 7: Efecto del grado de alcohol en la densidad de la gasolina regular y de la gasolina regular envejecida



Fuentes: Elaboración propia, adaptado de Pereira y Pasa³⁹

- e) **Presión de Vapor:** La presión de vapor evalúa la tendencia de la gasolina a evaporarse. Debe ser suficientemente alta para garantizar el arranque fácil del motor, pero no tan alta que contribuya a interrumpir el paso de combustible al sistema de alimentación. Una presión de vapor muy alta delata la presencia de muchos hidrocarburos volátiles y provoca el mal funcionamiento del motor. También podrá ocurrir formación de vapor en el circuito de alimentación del combustible, problema que fue minimizado con el uso de bombas de combustible en el tanque, en los vehículos más modernos.⁴⁰ Las gasolinas con presión de vapor muy alta tienden a provocar pérdidas mayores por evaporación, con impacto negativo sobre el medio ambiente. Durante el invierno, cuando la temperatura ambiente es baja, se permite usar combustibles de elevada presión de vapor, debido a que la vaporización es menos efectiva.

Aunque el etanol tenga una presión de vapor (15-17 kPa) inferior a la de la gasolina (40-65 kPa), la presión de vapor aumenta cuando se adicionan grados de etanol de 0% a 5%, reduciéndose lentamente para contenidos más elevados (Véase Gráfico 8).^{39,41} Como las interacciones de etanol-gasolina son más débiles que las existentes entre la gasolina-gasolina y etanol-etanol, habrá un desvío positivo de la idealidad (ley de Raoult). Este comportamiento provoca un máximo en la presión de vapor en 5% (v/v) de

³⁹ Ibidem.

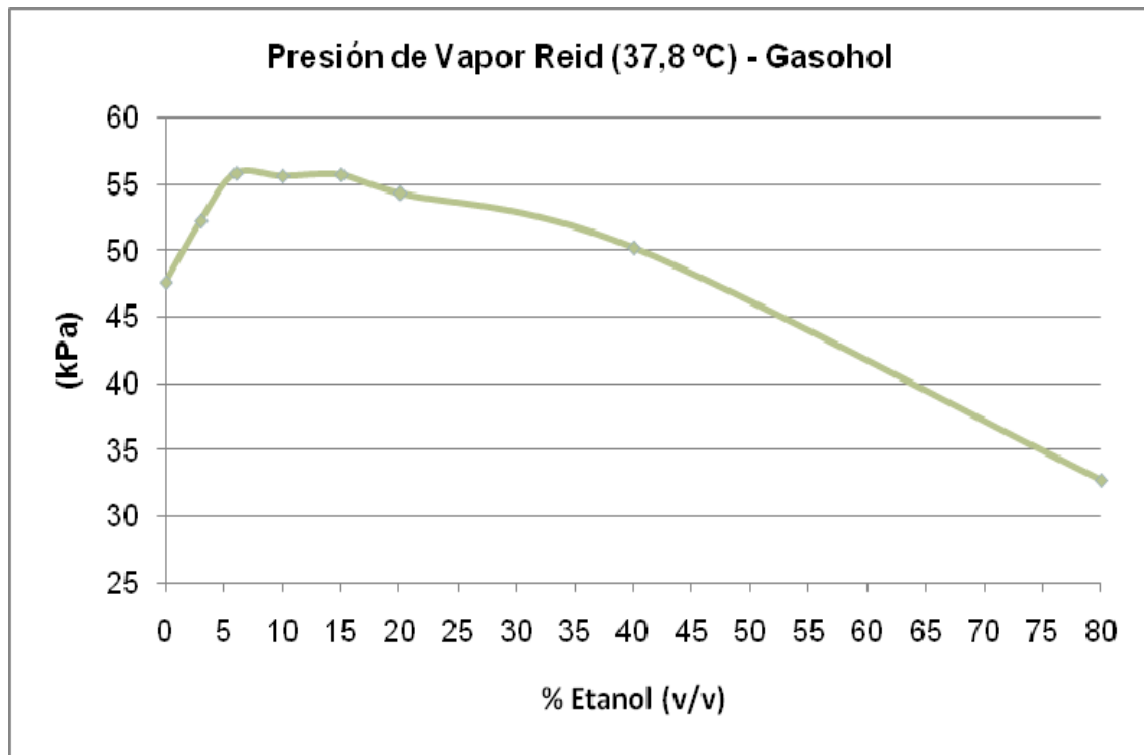
⁴⁰ Motor Gasolines Technical review, Chevron Technical Bulletin, op. cit.

⁴¹ Thompson., op. cit..

etanol, inclusive con mayor tendencia a las pérdidas en la evaporación.^{42,43}

Como hay una tendencia mundial de controlar las pérdidas en la evaporación, este efecto es minimizado ajustando la composición de gasolina base, de modo que la gasolina mezclada con etanol esté dentro de las especificaciones. Esto significa que la especificación de presión de vapor de la gasolina mezclada con etanol debe tener un valor similar al de la gasolina pura, y podrá contener compuestos de menor volatilidad, pues la pérdida de la volatilidad será compensada por el etanol adicionado.

Gráfico 8: Efecto del contenido de etanol en la presión de Vapor Reid (37.8 °C) de la gasolina mezclada con etanol (gasohol).



Fuente: Elaboración propia

- f) **Curva de Destilación:** Esta propiedad refleja la volatilidad de la gasolina, que a su vez está relacionada con la facilidad del combustible para mezclarse con el aire antes de su quema. Se trata de una propiedad importante que afecta el desempeño del vehículo en su partida a frío y a caliente, economía del combustible y dilución del aceite lubricante. La curva de destilación indica la capacidad de volatilización de las fracciones de la gasolina ya que muestra el porcentaje de los volúmenes que pasan de la fase líquida a la fase vapor a medida que se eleva la temperatura de ese combustible. La gasolina es una mezcla de centenas de sustancias, así, los compuestos más volátiles (normalmente con

⁴² Pumphrey J. A., Brand J. I. and Scheller W. A. "Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends". Fuel 79 (2000): 1405-1411..

⁴³ Silva R., Cataluña et al "Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline". Fuel 84(2005)

menos masa molar) destilan en temperaturas menores y los más pesados en temperaturas más elevadas. Por lo tanto, se trata de una prueba bastante útil para detectar adulteraciones de combustibles, ya que su composición se altera cuando sufre la adición de solventes adulterantes. La adición de etanol afecta especialmente las temperaturas más bajas de destilación, como muestra el Gráfico 9.⁴⁴ Algunas temperaturas de la curva de destilación son especialmente críticas y precisan ser monitoreadas para garantizar un buen rendimiento del motor del vehículo, como:

temperatura de evaporación del 10% del volumen inicial: garantiza que la gasolina posea una cantidad mínima de fracciones leves que se vaporizan y se queman con facilidad a la temperatura de partida en frío del motor, facilitando el comienzo del funcionamiento del vehículo. Una concentración muy alta puede dificultar el arranque en caliente y perjudicar el funcionamiento del vehículo debido a la generación de burbujas en la línea de combustible.

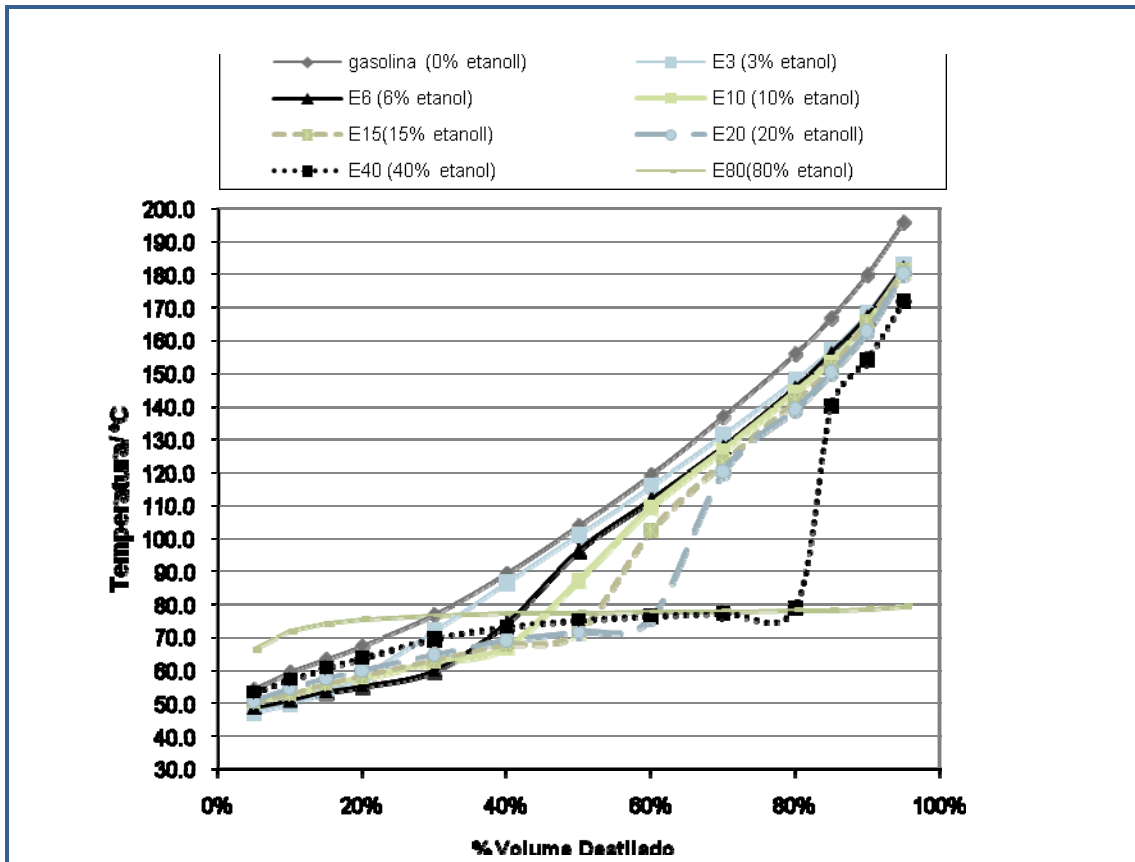
Temperatura de evaporación del 50% del volumen inicial: esta fracción genera una cantidad de energía superior a la proporcionada por las fracciones más livianas, y contribuye a que el motor entre en régimen de operación permanente; está muy influenciada por el agregado de etanol.

Temperatura de evaporación del 90% del volumen inicial: la limitación de esta temperatura tiene como objetivo minimizar la formación de depósitos en la cámara de combustión y en las velas de ignición (lo que ocurre si la temperatura es muy alta). La porción de combustible que no quema tiende a pasar para el carter del motor, lavando el cilindro y contaminando el aceite lubricante.⁴² Los hidrocarburos pesados proporcionan potencia y contribuyen para la economía de combustible, pero la presencia de estos debe ser limitada, pues son difíciles de vaporizar y quemar. La adición de etanol también reduce un poco esta temperatura (Véase Gráfico 9).

Temperatura del Punto Final de Ebullición: los valores no deben ser elevados para no provocar depósitos, carbonizaciones, dilución del aceite del carter y aumento de emisiones.

⁴⁴ Pasa, V. M.D. op. cit., p. 11.

Gráfico 9 : Efecto del grado de alcohol en la curva de destilación de la gasolina brasileña (48% saturados, 27% olefinicos y 25% de aromáticos)



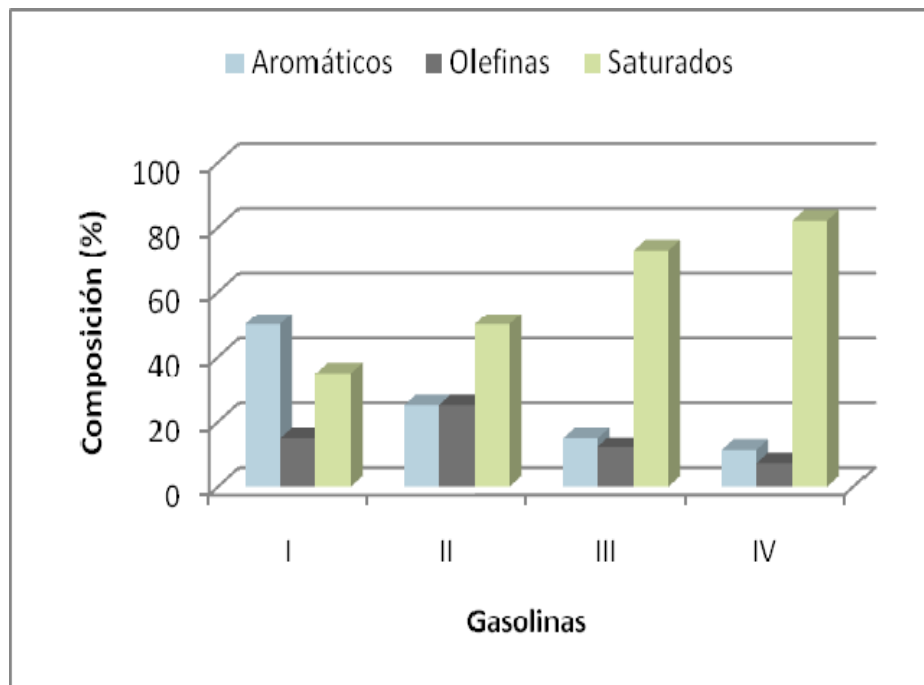
Fuente: Elaboración propia

- g) **Octanaje:** Es una a medida de la resistencia a la auto-ignición y a la detonación y es validada por los métodos MON (carga elevada) y RON (carga constante). Método Investigación-RON: en inglés “Research Octane Number” es una medida del número de golpeteos de la válvula del motor cuando este es alimentado con el combustible en estudio. El resultado obtenido para la muestra en análisis es comparado con los resultados obtenidos en una escala de cero a cien (octanaje cero a octanaje cien). El cero de la escala se obtiene cuando el motor de prueba usa el 100% de n-heptano, y el cien de la escala, cuando se usa el 100% de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano). Las mezclas binarias conducen a valores intermedios de la escala. El motor es patrón del tipo CFR – Cooperative Fuel Research, y puede simular condiciones suaves de manejo y a una rotación menor del motor (RON), como en el caso de una recta, o condiciones severas (MON – Motor Octane Number), con rotaciones elevadas del motor como cuando se sube una cuesta. Los valores de RON son típicamente mayores que los de MON y ésta diferencia no debe exceder a 10 unidades.⁴⁵ Índice Anti-detonante (IAD): mide el desempeño real de la gasolina en campo, pues es el promedio entre el MON

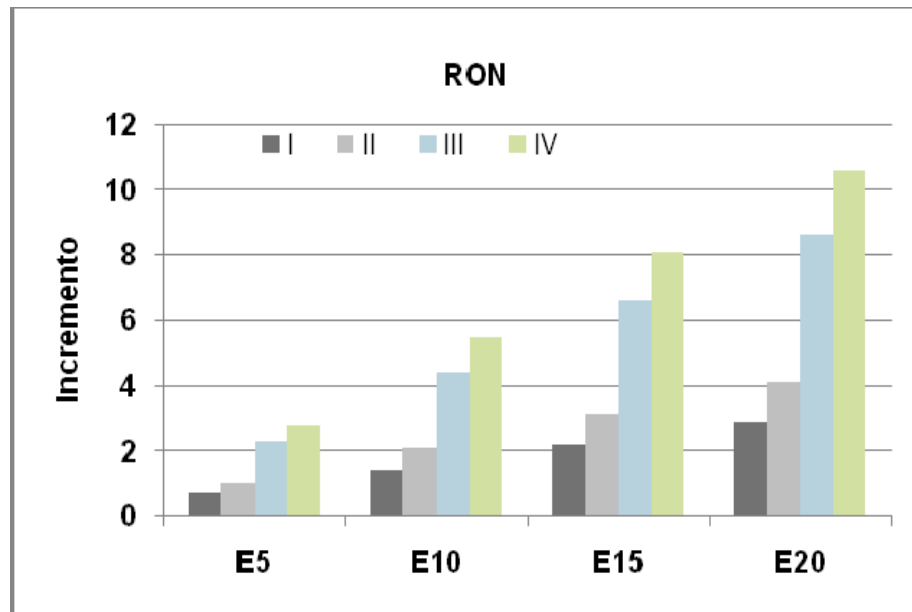
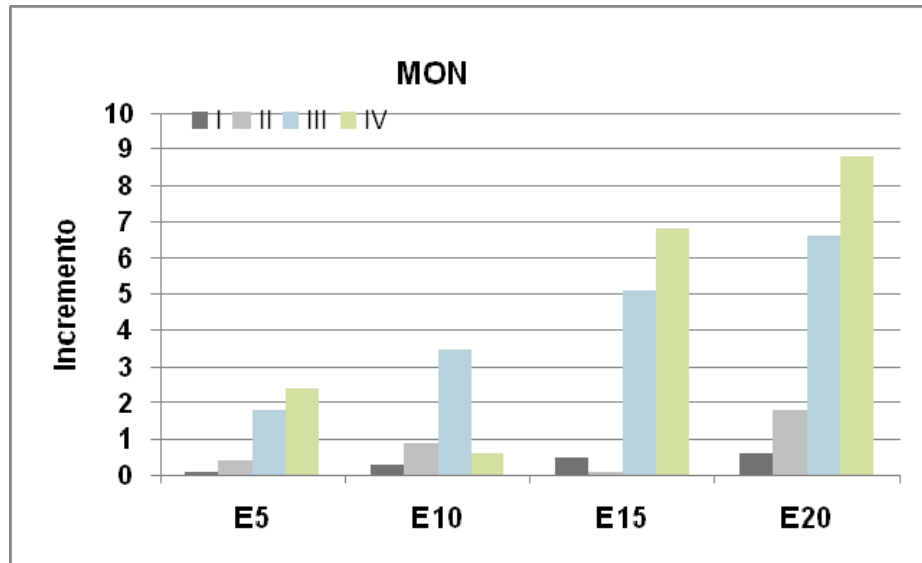
⁴⁵ Technical Background for Harmonised Fuel Recommendations – Gasoline. Worldwide Fuel Charter. op. cit..

(octanaje medido en condiciones severas, subida, tránsito pesado etc.) y el RON (octanaje en condiciones suaves), o sea $IAD = (MON + RON)/2$. Las gasolinas regulares presentan valores inferiores de octanaje que las gasolinas especiales tipo Premium, siendo las últimas más adecuadas para ser usadas en automóviles con motores de alta compresión. El IAD también puede ser estimado utilizando técnicas estadísticas asociadas a la espectroscopia en la región del infrarrojo por medio de correlaciones que permiten predecir muchos parámetros. Se utilizan analizadores portátiles cuya eficacia depende de la consistencia de los bancos de datos, los cuales deben ser representativos de las gasolinas de la región de colecta. Las gasolinas con mayores grados de aromáticos presentan un octanaje más elevado y, estudios muestran que, el etanol puede ser usado como un “booster” del octanaje⁴⁶. La adición de etanol afecta más al octanaje RON que al MON (Véase Gráfico 10) y esto se sabe a que el incremento del octanaje con adición de etanol varía mucho debido a la composición de la gasolina base. Cuanto menor el octanaje de la gasolina base, mayor el incremento por la adición de etanol conforme se muestra en el Gráfico 10.)

Gráfico 10: Efecto del grado de alcohol en el octanaje para diferentes gasolinas base



⁴⁶ Silva R., Cataluña R., Menezes E. W., Samios D. and Piatnicki C. M. S. op. cit., p 956.



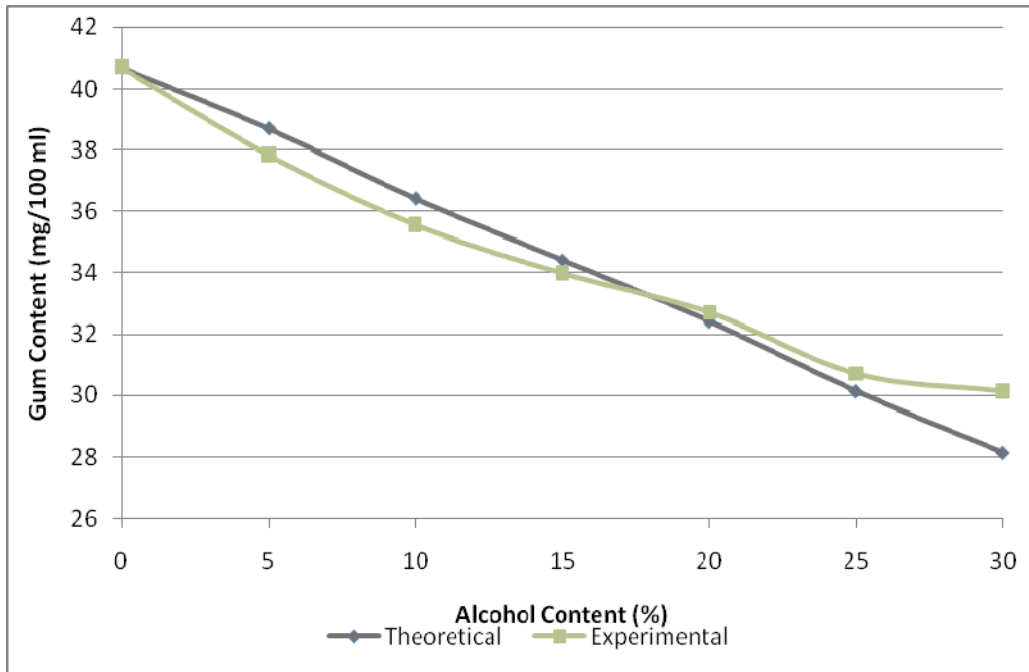
Fuente: Elaboración propia, adaptado de Horta Nogueira ⁴⁷

- h) **Grado de Goma:** Indica la cantidad de goma (barniz) formada como consecuencia de las reacciones naturales de oxidación entre los hidrocarburos insaturados (olefinas) presentes en la gasolina, resultado de la acción del aire y del calor; y la goma puede provocar depósitos y obstrucciones indeseables. Las olefinas reaccionan con el oxígeno, entre sí o con otros hidrocarburos y las reacciones ocurren por un mecanismo radical debido a la acción de hidroperóxidos. La adición de etanol mejora esta propiedad ya que, estudios realizados indicaron que el alcohol no forma barniz, pudiendo ser inclusive considerado un diluyente para la goma proveniente de la gasolina. Es decir, cuando se

⁴⁷ Horta Nogueira, op. cit. p.45.

tiene 10% de etanol y el 90% de la gasolina, la goma presente en el combustible será proveniente apenas del 90% de masa del derivado petroquímico, siendo diluida por los 10% “inertes” del etanol. El Gráfico 11 muestra el efecto de la reducción de goma por la adición de etanol, conforme a lo descrito por Pereira y Pasa⁴⁸ y Pereira⁴⁹. El grado de goma se eleva mucho con el aumento del grado de cobre en el etanol y, consecuentemente, en la gasolina (véase Gráfico 12), pues este metal funciona como catalizador de las reacciones radicales de polimerización.

Gráfico 11: Efecto del grado del etanol en la goma de mezclas de gasolina brasileña y etanol

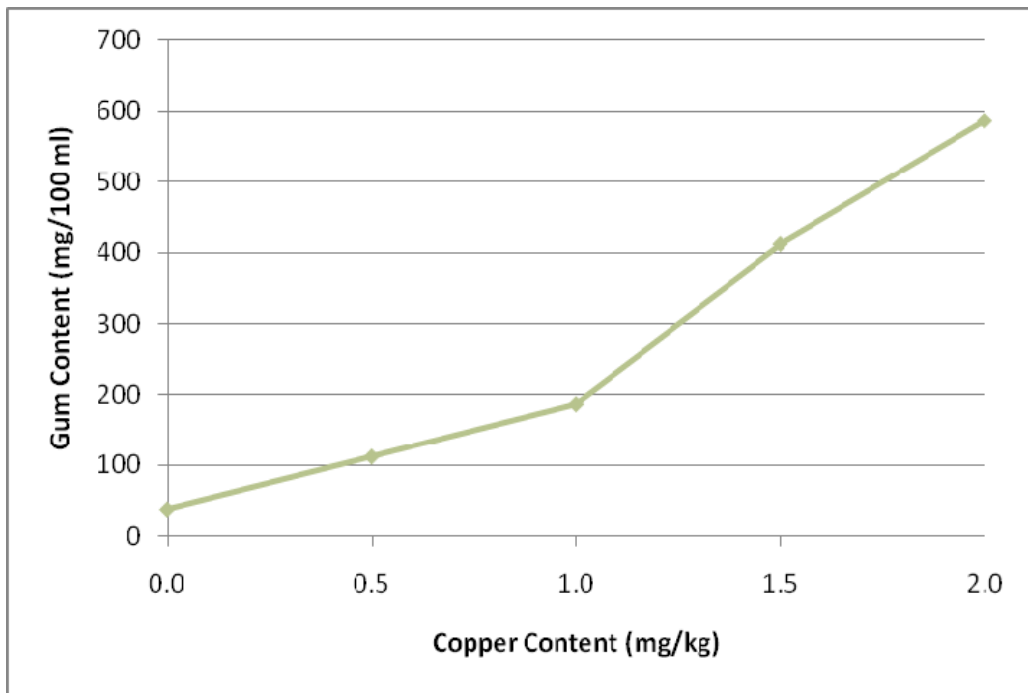


Fuentes: Elaboración propia, adaptado de Pereira y Pasa⁴⁶; Pereira⁴⁷

⁴⁸ Pereira R.C.C and Pasa V. M. D. “Effect of alcohol ...” op. cit. p. 428.

⁴⁹ Pereira R.C.C., 2003, passim

Gráfico 12: Efecto del grado de cobre (0.1 a 2.0 mg/kg) en el grado de goma de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol



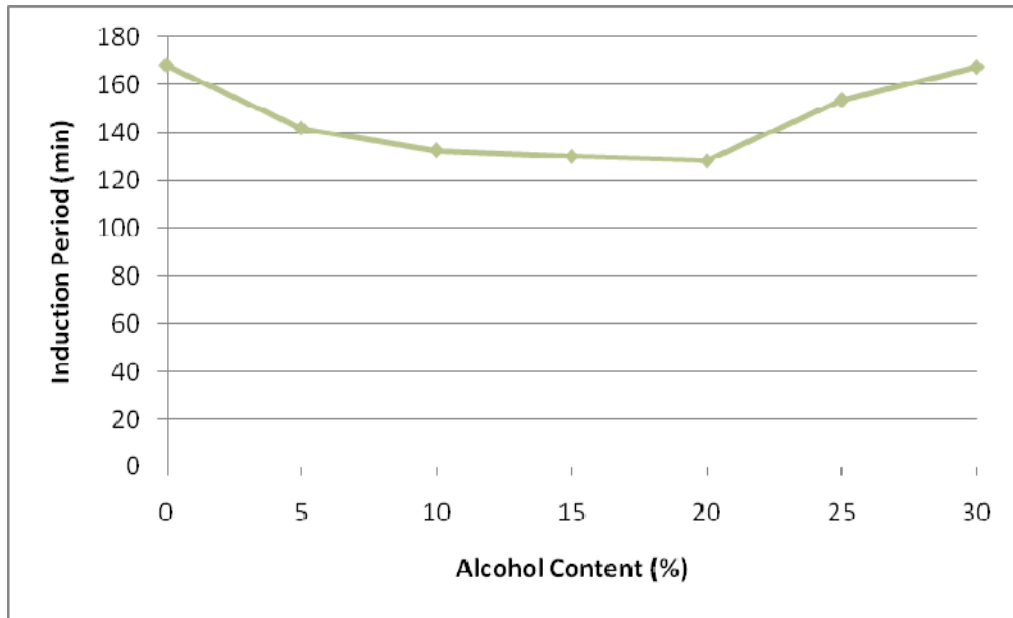
Fuentes: Elaboración propia, adaptado de Pereira y Pasa; Pereira.

Se debe considerar que las olefinas son insaturadas y pueden también actuar para aumentar el octanaje de la gasolina. Mientras que, su evaporación coloca en la atmósfera moléculas reactivas que contribuyen a la formación de ozono y consecuentemente de smog urbano.⁵⁰

- i) **Período de Inducción a 100 °C:** Determina el tiempo que la gasolina puede ser almacenada sin oxidación y, consecuentemente, sin formación de goma. Se puede considerar que 60 minutos de período de inducción presupone un tiempo de almacenaje de un mes (30 días) sin formación de goma. Indica, por lo tanto, el período y la vida útil de la gasolina y su validez. Estudios realizados mostraron que no hay influencia significativa del grado de alcohol en este parámetro según muestra el Gráfico 13 pues, la goma formada proviene de la gasolina, específicamente de las olefinas, sin embargo hay controversias. Considerando que el periodo de inducción es un parámetro cinético, este tiempo debería ser mayor cuanto mayor fuese el contenido de etanol (menor contenido de olefinas), lo que no fue observado experimentalmente para los estudios de envejecimiento acelerado. La variación presentada en el Gráfico 13 está en el error experimental (máximo de 8%) de la medida y no es significativa.

⁵⁰ Motor Gasolines Technical review, Chevron Technical Bulletin. op. cit. p.23.

Gráfico 13: Efecto del Grado de Etanol en el Periodo de Inducción de mezclas de gasolina brasileña y bioetanol



Fuente: Adaptación de Pereira⁵¹; Pereira y Pasa⁵²

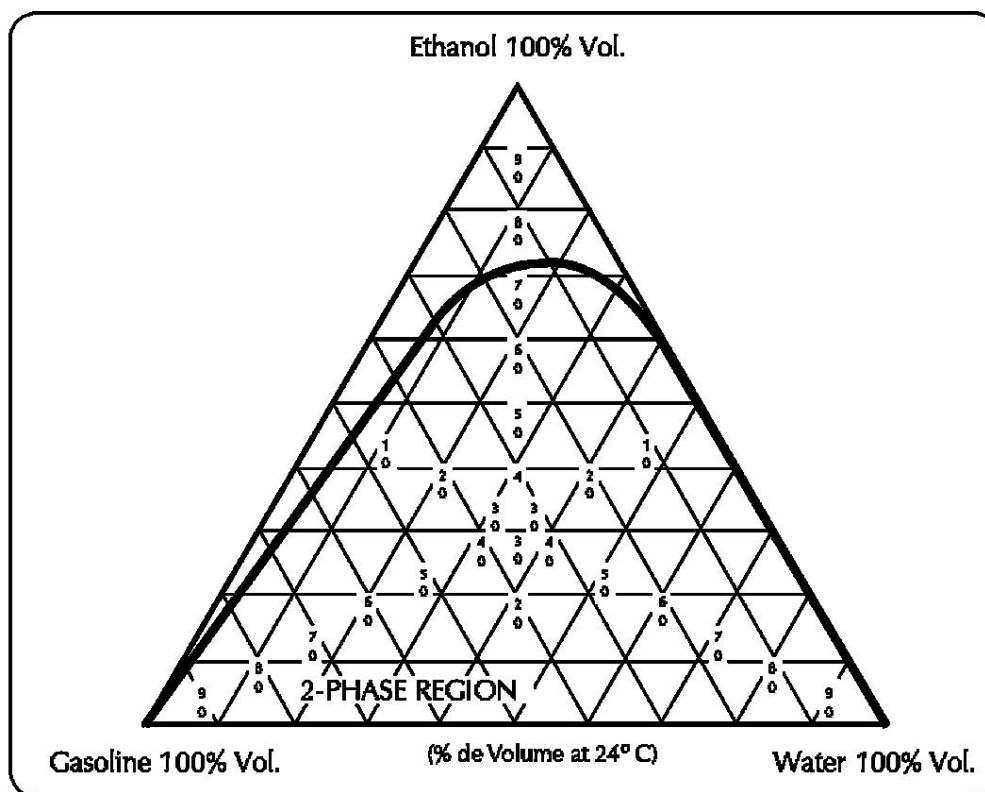
- j) **Corrosión en tira de cobre a 50°C:** Verifica la tendencia a la corrosión en las partes metálicas del motor, pues los metales como el cobre y la plata son muy sensibles al ataque del azufre presente en la composición de la gasolina. Esta propiedad de la gasolina, puede ser afectada negativamente por el alcohol, si éste tiene compuestos básicos o ácidos como contaminantes, pero también puede ser mejorada por el efecto de dilución del etanol.
- k) **Azufre (% masa):** Parámetro importante que debe ser controlado para evitar la acción corrosiva en el motor, el deterioro del aceite lubricante y la formación de gases tóxicos en las emisiones contaminantes (SO_x). En los vehículos con catalizador, cuando la carga de material catalítico no es adecuada o cuando no es debidamente dimensionada, el azufre puede transformarse en ácido sulfídrico (H₂S), que es tóxico y presenta un olor desagradable. Los óxidos (SO_x), al ser lanzados a la atmósfera, también se oxidan formando ácido sulfúrico, que retorna a la corteza terrestre como lluvia ácida, capaz de atacar monumentos históricos y perjudicar a la flora y la fauna. Hay una tendencia mundial a adoptar tecnologías que minimicen la emisión de azufre para la atmósfera.
- l) **Separación de Fases:** Otro aspecto importante es la posibilidad de incurrir en separación de fases, cuando el etanol es adicionado a la gasolina. La gasolina pura y apolar es prácticamente no soluble en agua, lo que no sucede con el etanol, debido a su polaridad elevada (similar al agua). El agua en el combustible puede promover la corrosión y el crecimiento microbial. El agua puede filtrarse durante la producción de etanol y a través de la condensación en el almacenaje y/o distribución del combustible. La separación de fases puede ocurrir después de realizar la mezcla con gasolina y si el

⁵¹ Pereira R.C.C., 2003, passim .

⁵² Pereira R.C.C and Pasa V. M. D. "Effect of alcohol..." op. cit., p. 429.

contenido de agua es muy alto puede detener el motor. El diagrama presentado en el Gráfico 14 muestra que, cuanto mayor sea el contenido de etanol en la gasolina, mayor es la región de una única fase (solubilidad total), conforme se presenta en la parte superior del diagrama. El etanol es un co-solvente para el agua y la gasolina, lo que significa que la separación de fases ocurrirá cuanto menor sea el contenido de etanol en el gasohol. Se concluye también que, cuanto menor es el contenido de etanol en la gasolina, pero el anhido debe tener el alcohol para evitar la separación de fases.⁵³ El diagrama indica claramente, que el E25 está en una región de una fase para el combustible, con contenidos de 3% de agua mientras, el E6 podrá alcanzar la región de dos fases cuando el contenido de agua sea mayor a 1%. (no sea menor al 1%.)

Gráfico 14: Diagrama etanol/gasolina/agua indicando la curva de solubilidad del agua en mezclas gasolina/etanol.



Fuente: Horta Nogueira ⁵⁴

3.3 Ajustes en los automóviles para el uso de la gasolina mezclada con etanol

Deberá ser agregado un grado del 6% (V/V) de etanol anhido combustible, conforme a lo indicado en estudios preliminares ya realizados para México. Se sabe que grados de hasta 10%

⁵³ French R.; Malone, P. "Phase equilibria of ethanol fuel blends". Fluid Phase Equilibria, 228-229 (2005): 27-40

⁵⁴ Horta Nogueira, op. cit. p.47.

causan menos impacto sobre las gomas y las conexiones utilizadas en los circuitos de combustibles de los automóviles, además de alterar menos la corrosión de la gasolina.

Por otra parte, para los automóviles más modernos se recomienda un grado máximo del 10%, para que no haya un impacto en el funcionamiento de la flota. Esto se debe a que, estos automóviles, están fabricados con materiales más resistentes (aceros con tratamientos superficiales, aceros especiales, plásticos de ingeniería etc.) y poseen tecnología de inyección electrónica⁵⁵. Si el grado de alcohol es superior al 10%, habrá necesidad de ajustar la razón estequiométrica aire/combustible.

En el caso de Brasil, en que el grado de alcohol es igual o superior al 20%, los automóviles a gasolina ya salen de fábrica con este ajuste, y en el caso de los automóviles Flex, este ajuste se hace continuamente, en tiempo real, debido a la tecnología existente.



Países como Estados Unidos, China, Tailandia, Australia y Colombia ya adoptaron el E10, valor considerado contenido máximo, sin necesidad de cambios en los motores o en los componentes automotrices (metales y polímeros).

Los motores Flex producidos en Brasil pueden utilizar etanol hidratado puro E100, gasolina con 25% de etanol (E25) y cualquier mezcla de estos combustibles. En los Estados Unidos los carros Flex usan etanol con 15% de gasolina (E85).

La Figura 4 presenta un cuadro con los cambios necesarios para los automóviles, dependiendo de los contenidos de bioetanol en la gasolina.⁵⁴

Figura 4: Exigencias de las modificaciones en vehículos para diferentes contenidos de etanol en el gasohol

% de bioetanol	Modificaciones en el vehículo a gasolina											
	carburador	Inyección Electrónica	bomba de combustible	filtro de combustible	sistema de ignición	tanque de combustible	convertidor catalítico	motor básico	aceite lubricante	colector de admisión	sistema de escape	sistema arranque en frío
≤ 10%	Para vehículo fabricado después de 1990											
≤ 25%	Vehículo Brasileño a gasolina											
≤ 85%	Vehículo Flex Fuel - EUA y Canadá											
≥ 85%	Vehículo Flex Fuel - Brasil											

 Non serán necesarias las modificaciones
 Serán necesarios cambios

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Horta Nogueira

3.3.1 Compatibilidad etanol-materiales

Desde el punto de vista de la resistencia de los materiales cabe resaltar que los mayores problemas de compatibilidad entre los materiales y la gasolina mezclada con etanol, surgen cuando los grados de etanol son superiores al 10%. En Brasil, la industria automotriz fue, a lo

⁵⁵ Pasa, V. M.D. op. cit. P. 58.

largo del tiempo, haciendo alteraciones en el circuito de distribución de combustible para poder trabajar con grados de etanol superiores al 20%. Como la industria automotriz es globalizada, estos avances tecnológicos ciertamente están disponibles para todos los países.

Básicamente, para los componentes metálicos, el mayor problema es la corrosión producida por la posible presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos, en el etanol; además de iones, como el cloruro. El uso de aceros especiales y de acero carbono, protegido con revestimientos específicos, como el polietileno, niquelados, etc. ha sido de gran valor para las gasolinas brasileñas con 20-25% de etanol.

El hecho de trabajar con alcohol anhidro minimiza los problemas de corrosión si se le compara con el alcohol hidratado. El aluminio también debe ser evitado ya que reacciona con el etanol, causando daños en las piezas y alterando la calidad del combustible.

Considerando los materiales poliméricos, se puede decir que el etanol puede causar más dilatación (“swelling”) en los polímeros más sensibles, como las gomas naturales y las nitrílicas permitiendo, en casos extremos, la solubilidad parcial. Esto provocaría un desgaste más rápido de la pieza o conexión. Sin embargo, este efecto es mínimo en grados inferiores al 10% de etanol.

El uso de polímeros de ingeniería, como POM (polyoximetileno), PBT (polybutilenotereftalato), Viton o teflón ha sido una práctica en las industrias automotrices modernas, permitiendo gran inercia de los materiales poliméricos en presencia de combustibles con elevado grado de etanol, como es el caso de los automóviles brasileños, que funcionan con grados superiores al 20% y, este grado puede llegar al 100% (en los automóviles a alcohol o Flex).

La Tabla 4 presenta datos sobre la durabilidad de los principales materiales poliméricos en presencia de bioetanol.

Tabla 4: Durabilidad de los materiales plásticos en etanol

Plástico	Durabilidad
Polietileno baja densidad	Aceptable
Polipropileno	Aceptable
Polimetilpenteno (PMP)	Aceptable
Policarbonato	Aceptable
Policloro de vinil (PVC)	Aceptable
Polietileno de alta densidad	Excelente
Politetrafluoroetileno	Excelente

Fuente: Nogueira Horta⁵⁶

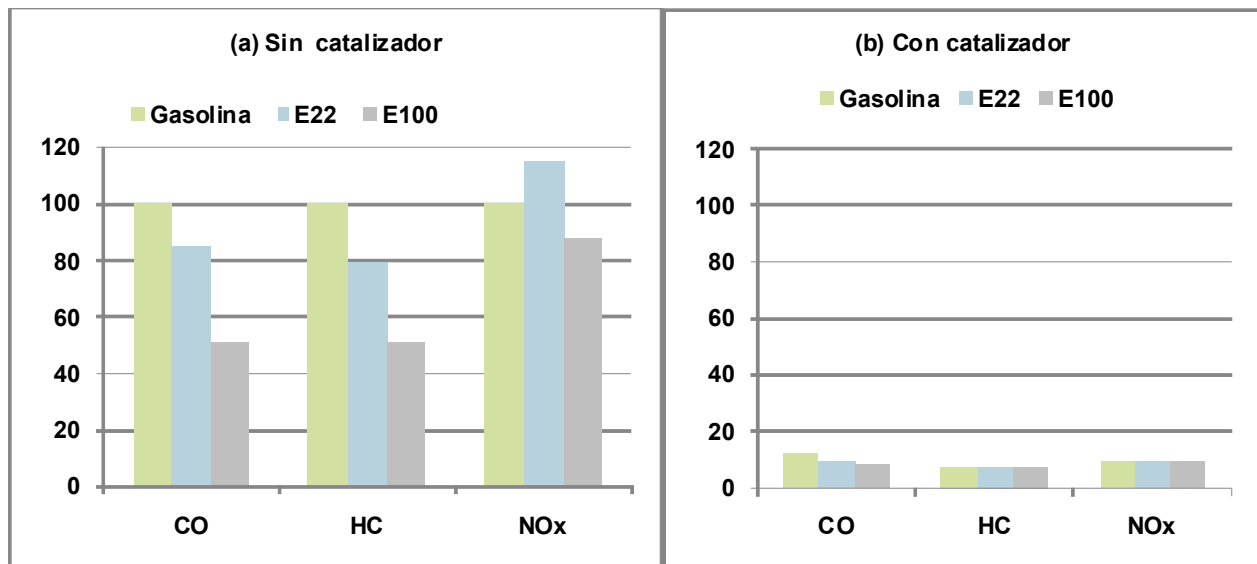
Ciertamente, la manera más eficiente para minimizar los problemas de compatibilidad del bioetanol con otros materiales es utilizar un bioetanol de elevada pureza, con baja acidez, bajo contenido de cloro, sulfato, hierro y sodio, con el consecuente control riguroso de pH y conductividad eléctrica.

⁵⁶ Horta Nogueira, op. cit., p.48-49.

3.3.2 Efecto del uso del etanol en las emisiones automotrices

Estudios realizados muestran que en motores antiguos, sin uso de catalizadores en el sistema de emisiones, tenían grandes beneficios en el uso del bioetanol, ya sea mezclado con la gasolina o principalmente puro (Véase Gráfico 15). Con el desarrollo del uso de catalizadores eficientes, las emisiones fueron reducidas de forma acentuada, minimizando así los beneficios del uso del etanol en las emisiones automotrices.

Gráfico 15: Emisiones para automóviles (a) sin catalizador y (b) con catalizador, utilizando gasolina pura, gasolina+22% de etanol y etanol puro⁵⁷



Fuente: Joseph⁵⁸

Por otro lado, el uso de etanol promueve la elevación de la concentración de aldehídos y, dependiendo de las características del motor, se elevan los contenidos de NOx. Estos aspectos no han afectado el medio ambiente en Brasil (principal usuario de este biocombustible), una vez que los automóviles a etanol o flex fuel atienden los límites legales de estas emisiones, con parámetros ajustados de manera que minimicen estos problemas y con catalizadores eficientes. Inclusive, se debe citar que estudios muestran que los motores a diesel son los principales responsables del aumento del contenido de aldehídos en el medio ambiente.⁵⁸

Un estudio realizado en Australia muestra que hubo una reducción del 32% de las emisiones de CO, 12% en las emisiones de hidrocarburos y del 27% en las emisiones de aromáticos, reduciendo el riesgo cancerígeno en 24% gracias a la mezcla del 10% de etanol en la gasolina

⁵⁷ Joseph Jr., H. "Long Term Experience from Dedicated and Flex-fuel Ethanol Vehicles in Brazil". *Clean Vehicles and Fuels Symposium*, 2005. Stockholm. 28 jul., 2009
<http://www.managenergy.net/conference/0511cvf/joseph.pdf>.

⁵⁸ Horta Nogueira, op. cit., p.50.

de este país. Estos beneficios fueron mayores para flotas antiguas, o sea, automóviles con carburador y sin catalizador.

En Brasil ha habido una reducción continua de las emisiones automotrices en las últimas décadas, ya sea debido a la adición de etanol a la gasolina o al desarrollo tecnológico de los motores.

Los catalizadores automotrices son envenenados por metales, que no están mezclados en el combustible, y elementos como el azufre, perdiendo eficiencia y aumentando las emisiones. El azufre también afecta los sensores de oxígeno. Una reducción de los contenidos de azufre con el uso de oxigenantes como el etanol, promoverá la reducción en las emisiones, porque los catalizadores funcionarán con mayor eficiencia y poseen una vida más larga.

4 Estandarización del Bioetanol a Nivel Internacional

4.1 Descripción de las propiedades relevantes del Bioetanol

El bioetanol es una sustancia pura ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), diferente a la gasolina que es una mezcla de más de 200 sustancias. Las propiedades más importantes para el bioetanol, buscan controlar el nivel de contaminantes que pueden estar en este combustible, ocurridas en el proceso de fabricación, como la presencia de ácidos y bases provenientes de los ajustes de proceso de fermentación, agua remanente de la deshidratación ineficiente o contaminación en la cadena de distribución, alcoholes superiores generados en el proceso de fermentación y iones metálicos (sodio, cloros, sulfatos) provenientes de ácidos y bases adicionados al proceso.

Por ser una sustancia prácticamente pura, el bioetanol tiene predefinidos los valores de octanaje (MON, RON e IAD), temperatura de ebullición, presión de vapor y estabilidad a la oxidación, no habiendo necesidad de determinación de estos parámetros considerados importantes para la gasolina.

Como una gasolina puede ser formulada por la mezcla de diversas fracciones petroquímicas (parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos) con características distintas, estas propiedades de desempeño necesitan ser limitadas de manera que garanticen un buen desempeño del motor y garanticen un bajo impacto al medio ambiente y a la salud humana.

Estas propiedades, específicas para la gasolina, son controladas también para una mezcla de etanol-gasolina, midiendo indirectamente el efecto del etanol. Cuando el etanol es adicionado a la gasolina, resulta un nuevo combustible, con algunas propiedades diferentes debido al comportamiento no lineal de algunos parámetros fisicoquímicos.

4.2 Estándares para el bioetanol y Métodos de Prueba, en los países clave

Aún no hay una uniformidad internacional sobre todas las propiedades fisicoquímicas y metodologías analíticas a ser empleadas para el bioetanol, entre tanto, todas las especificaciones presentan parámetros para evaluar la pureza del etanol y controlar los contaminantes indeseables en la gasolina mezclada con etanol. Es importante recordar que el etanol tiene una toxicidad menor que la gasolina y tiene un menor impacto en el medio ambiente y en la salud humana.

A continuación, se presentan las principales propiedades y los valores límites presentes en las especificaciones de Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea, así como las metodologías usadas. En la legislación brasileña hay una especificación para el etanol anhidro (usado para mezclar con gasolina) y etanol hidratado, usado como combustible “puro - E100”, en los demás países la especificación se refiere únicamente al etanol anhidro.

La especificación brasileña más reciente para el etanol (anhidro e hidratado) es la Resolución ANP 36/2005.⁵⁹ Los valores y parámetros de la especificación brasileña para el etanol se basan en metodologías desarrolladas por la ABNT- Asociación Brasileña de Normas Técnicas y Metodologías (ASTM)⁶⁰. La Unión Europea está desarrollando una especificación para el

⁵⁹ ANP. 2009. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, “Resolução 36-06/12/2005”. 02 Jan.2009 <<http://www.anp.gov.br>>

⁶⁰ ABNT. 2009. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 02 Jan.2009<<http://www.abnt.org.br>>

bioetanol (pr EN 15376)⁶¹ a través del CEN- Comité Europeo de Normalización, revisando la adición del 5% (E5), límite que debe ser ampliado a 10%. En los Estados Unidos la especificación para el bioetanol se basa en la norma ASTM D4806⁶², siendo que la especificación para E85 se refiere a la ASTM D5798⁶³.

Las principales propiedades, sus valores y metodologías específicas usadas en Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea están presentadas en un estudio de diagnóstico realizado por los países clave, cuyo objetivo mayor era el de armonizar las especificaciones existentes. Los datos relevantes sobre este esfuerzo internacional y las principales informaciones técnicas levantadas se presentan a continuación.

4.2.1 Propuesta para una estandarización internacional del bioetanol

En 2006 representantes del gobierno de Brasil, la Unión Europea y los Estados Unidos afirmaron creer en la viabilidad de un mercado de biocombustibles, con un crecimiento acelerado hacia el final de la década. Para ello, había que unificar o armonizar las especificaciones del bioetanol y el biodiesel.

En febrero de 2007, fue organizada una conferencia, en Bruselas, por la Comisión Europea y por el Comité Europeo de Normalización (CEN) con la participación del NIST- US Instituto Nacional de Normas y Tecnología y por INMETRO (Instituto Nacional de Metrología Estandarización y Calidad Industrial) de Brasil. En este encuentro se constató la gran diversidad de especificaciones de los biocombustibles y la necesidad de un trabajo conjunto, para facilitar la consolidación de un mercado mundial.

Subsecuentemente, se creó en 2007 el IBF- International Biofuels Forum (Brasil, China, Unión Europea, India, Sudafrica y los Estados Unidos) para promover la producción y el uso sustentable de los biocombustibles en el mundo.

Especialistas brasileños, norteamericanos y europeos, que integran el núcleo de trabajo de *Normas y Padrones del IBF*, se reunieron en una Fuerza de tarea tripartita (Bioethanol Task Force), para el análisis de las normas y límites establecidos para el bioetanol y biodiesel comercializado en el mundo.

A partir de este trabajo fue redactado un documento (“White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards”- febrero de 2008), el cual contiene un diagnóstico de las normas utilizadas en los principales mercados mundiales de biodiesel y bioetanol, así como los límites para cada parámetro. Dificultades como, diferentes unidades para una misma propiedad o uso de metodologías distintas, complicaron en algunos casos, la comparación de ciertos límites.

El comité de bioetanol concluyó que 9 de las 16 especificaciones del etanol fueron alineadas. Todas las demás especificaciones, excepto 1, podrán ser alineadas en el corto plazo. El

⁶¹ EN15376- Automotive Fuels - Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods - European Norms, 2008.

⁶² ASTM D4806 - 09 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, 2009

⁶³ ASTM D5798 - 09B Standard Specification for Fuel Ethanol (Ed75-Ed85) for Automotive Spark-Ignition Engines, 2009.

resumen concluye que las especificaciones existentes no representan obstáculos al comercio internacional del bioetanol.

También se detectó la necesidad de desarrollar materiales de referencia para el bioetanol, lo cual fue realizado bajo coordinación de INMETRO-Brasil, ahora disponibles para su adquisición (www.inmetro.gov.br).

Los trabajos de este grupo, en este momento (agosto del 2009) están enfocados en la comparación entre normas y en la definición de la metodología más adecuada para cada parámetro, con inter-comparación de resultados. Todo indica que no habrá una especificación única para el etanol, una vez que el productor deberá adecuar la cualidad de su alcohol a la demanda de su comprador, pudiendo usar parámetros más rigurosos, cuando sea necesario.

La especificación de un combustible para un país, involucra una serie de informaciones estratégicas como: la capacidad productiva del parque industrial, el índice tecnológico de las unidades productivas existentes, la disponibilidad de inversiones en el sector, el volumen de producto a ser consumido, etc. Esto confiere una especificidad para cada mercado interno y consecuentemente a cada especificación de combustibles en vigencia al momento.

En marzo del 2009, fue emitido un reporte "*Ethanol Guidelines from Worldwide Fuel Charter Committee (WWFC)*"⁶⁴ que tiene como objetivo presentar una especificación armonizada para el bioetanol, considerando la visión de los productores de motores y automóviles de todo el mundo. Los responsables de este trabajo son: European Automobile Manufacturers Association-ACEA, Alliance of Automobile Manufacturers- Alliance, Engine Manufacturers Association-EMA, Japan Automobile Manufacturers Association-JAMA, otras asociaciones también participaron, como la Asociación Brasileña de Fabricantes de Vehículos Automotrices de Brasil-ANFAVEA, Asociación Mexicana de la Industria Automotriz, A.C.-AMIA, Asociación Internacional de Fabricantes de Automóviles (AIAM), etc.

Considerando la gran diversidad de métodos analíticos y diferentes niveles de mezclas, el documento enfatizó una especificación del etanol como agente de mezcla (especialmente para una mezcla E10) en vez de considerar la gasolina mezclada con etanol final. La especificación final busca, no sólo un buen desempeño de los motores, sino también la reducción de emisiones convencionales, consideradas contaminantes.

Considerando que el trabajo de la Fuerza de Tarea del Bioetanol fue divulgado en 2008 y el *Ethanol Guidelines-WWFC* en marzo de 2009 (en el primer grupo hubo una presentación activa de la industria automotriz), se puede afirmar, comparando los dos documentos, que no hay discrepancias significativas, tratándose de esfuerzos complementarios. El primer trabajo consiste en un diagnóstico de metodologías y límites específicos, y el segundo consiste en una sugerencia de especificación armonizada.

4.2.2 Proceso Tripartita (Brasil-Estados Unidos-Unión Europea)⁶⁵

El trabajo fue realizado por representantes de los sectores público y privado, en el segundo semestre de 2007, con la revisión de millares de páginas de documentos, permitiendo un diagnóstico, cuyos principales resultados fueron:

⁶⁴ *Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee*, op. cit.

⁶⁵ *White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards- Bioethanol Task Force Report*, op. cit, passim.

Especificaciones analizadas por la Bioetanol Task Force

- Brasil – especificación del etanol anhidro e hidratado definida por la Resolución 36/2005⁶⁶ de la ANP. Son usados métodos desarrollados por la ABNT y la ASTM. Contenido de etanol anhidro en la gasolina 20-25%. Especificación de la gasolina (Resolución 309/2001 de la ANP).⁶⁷
- Unión Europea – especificación de etanol anhidro por la norma EN 15376⁶⁸, trabajos realizados con participación del CEN. Contenido de etanol anhidro en la gasolina 5%, con aumento para el 10% en el corto plazo (2010). Norma para gasolina EN228⁶⁹.
- Estados Unidos – especificación de etanol basada en la ASTM D4806⁷⁰. Normas para E85 (ASTM D5798)⁷¹ y de gasolina (ASTM D 4814) mezclada con el 10% de etanol.⁷²

Las discusiones presentadas para cada propiedad del etanol enfocando la metodología y los límites son:

4.2.3 Aspecto y color del Bioetanol

Ambas pruebas consisten en inspecciones visuales de los combustibles con el fin de detectar impurezas o contaminación. El bioetanol es incoloro o amarillo debido a la presencia de proteínas.

El color puede cambiar con la adición de colorantes o desnaturalizantes. Esta prueba es muy simple y puede ayudar a identificar problemas críticos que no se describen en la norma, como por ejemplo la presencia de hojas, insectos, moho, etc.

Estos parámetros no están enlistados en las especificaciones EN y ASTM, pero son presentados en la especificación brasileña, considerada la más rígida de todas. Todas las especificaciones permiten la adición de colorantes y marcadores químicos en el etanol anhidro.

4.2.4 Acidez

La especificación máxima para la acidez en los Estados Unidos es de 56 mg/l (0.0074% masa), similar a la especificación europea EU (0.007% masa). La especificación brasileña es más rígida asumiendo un valor de 30 mg/l (0.0038% masa) lo que puede ser justificado por el elevado contenido de etanol en la gasolina. Este parámetro es importante para el control de la corrosión y ambos métodos de prueba (ASTM D1613 y NBR 9866), estos son similares, pues involucran titulación ácido-base en medio alcohólico y etanol; lo cual deberá producir resultados semejantes. La ABNT-Asociación Brasileña de Normas Técnicas método (NBR 9866) puede

⁶⁶ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 36-06/12/2005, op. cit, passim.

⁶⁷ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 309-27/12/61- op. cit., passim.

⁶⁸ EN15376, op. cit, passim

⁶⁹ EN228 - Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods gasoline (2004)

⁷⁰ ASTM D4806 - 09, op. cit. passim

⁷¹ ASTM D5798 - 09B Standard, op. cit. passim

⁷² ASTM D4814 -09b Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.

tener un ligero sesgo como un indicador diferente (naftolftaleina alfa), que se utiliza en la valoración.

4.2.5 Conductividad eléctrica

Este parámetro sólo existe en la norma Brasileña que usa los métodos ABNT 10547 y ASTM D1125, pero en los Estados Unidos se está discutiendo incluirlo en su norma. En Europa dicho parámetro no se especifica debido al bajo contenido de etanol (E5). La prueba esencialmente se incluye como una medida de agentes que causan corrosión como los contaminantes iónicos. El método de prueba es fácil, portátil, rápido y muy importante para evitar la corrosión. El análisis se realiza utilizando un conductímetro con sensor de temperatura.

4.2.6 pHe

Brasil no utiliza pHe, pero sí el pH (el etanol hidratado- NBR 10891) aunque ahora está considerando completar la norma. La especificación CEN (Europa) excluye esta prueba debido a problemas asociados con la repetición del procedimiento de la ASTM. Los Estados Unidos informaron que la experiencia ha demostrado que el método de prueba ASTM (ASTM-D6423) operó con etanol no desnaturalizado, etanol desnaturalizado, E10 y E85 con niveles muy bajos de agua. Se cree que el problema se debe a los medidores y los electrodos utilizados.

Las especificaciones límite de los Estados Unidos (6.5-9.0) y Brasil (6.0-8.0) son muy similares. Existen dudas si los dos procedimientos van a presentar resultados equivalentes debido a los equipos usados. El parámetro es muy importante para controlar la corrosión, pero son necesarios estudios experimentales adicionales para definir cuál es el mejor electrodo.

4.2.7 Residuos y Evaporación

El método cuantifica la cantidad de residuo remanente después de que se evapora el etanol, con el objetivo de controlar las impurezas no volátiles. Los métodos que se utilizan en Brasil (NBR 8644), la Unión Europea (procedimiento en el anexo II de la ECD/2870/2000) y los Estados Unidos (ASTM D381) son diferentes, pero con el mismo propósito. Los Estados Unidos miden las gomas de heptanos lavados y, Brasil y la UE miden la goma sin lavar. Los Estados Unidos han discutido eliminar el lavado de heptanos y reportar la goma sin lavar. Los límites son 5.3 mg/100 ml para los Estados Unidos, 10 mg/100 ml para la UE y 5.0 mg/100 ml para Brasil y debido a los distintos procedimientos usados, es difícil comparar estos límites.

4.2.8 Masa específica o densidad

Brasil es el único país que marca la densidad en su norma (791.5 kg/m³ máx para etanol anhidro y 807.6 a 811,0 para etanol hidratado). El método (ABNT 5992, ASTM 4052) es muy simple, portátil, rápido y muy importante para controlar la pureza de etanol. Se utiliza para controlar el contenido de agua en el campo, y sólo se requiere si el etanol no contiene metanol y/o alcoholes C3-C5, que son más densos que el etanol. Como en Brasil el etanol de caña de azúcar está constituido principalmente por CH₃CH₂OH, este método es utilizado en todos los puntos de distribución, ya que también puede indicar la adulteración de combustibles. Los valores se miden mediante un densímetro automático o un densímetro de vidrio y con un sensor de temperatura.

4.2.9 Grado de alcohol

Es considerado sólo en Brasil y se calcula usando los valores obtenidos en la prueba de peso específico y una tabla (disponible en la Norma: NBR 5992) para convertirlo en el grado de alcohol (° INPM =% w/w). Es fácil, sencillo, portátil e importante para controlar la pureza del etanol y el contenido de agua. Los valores límite que se consideran en la norma Brasileña⁷³ son: 99.3 w/w% (etanol anhidro) y 92.6 - 93.8 w/w% (etanol hidratado).

4.2.10 Contenido de hidrocarburos

Esta metodología cuantifica el total de solventes apolares y orgánicos que son mezclados inicialmente en el etanol. Esta propiedad no es necesaria para una norma de etanol desnaturalizado común. Sólo Brasil controla el límite de hidrocarburos (NBR 13993) en el manejo y sistemas de distribución, ya que este país utiliza bioetanol sin desnaturalizar; dicho límite es de 3% (v/v máx.). El procedimiento es sencillo y consiste en una prueba de extracción líquido-líquido con solución acuosa de NaCl.

4.2.11 Cloruro

El cloruro es el contaminante más agresivo relacionado a la corrosión, y Brasil tiene el límite máximo de 1 mg/kg para el etanol hidratado. Los límites máximos de especificación de cloruro de los Estados Unidos y Europa para el etanol sin desnaturalizar son de 42 mg/kg, y 25 mg/kg, respectivamente. La prueba de cromatografía iónica (IC), se utiliza en Brasil (NBR 10894/10895), a fin de cuantificar los iones cloruro y sulfato, en la misma prueba.

Los Estados Unidos utilizan un método de valoración potenciométrica, y dos métodos de IC se encuentran en desarrollo (ASTM D7319-07 y D7328-07 E1). La UE también está desarrollando un método de IC (prEN 15492), pero usa un método de valoración potenciométrica, ambos ofrecen resultados similares.

El valor de cloruro debe ser lo más bajo posible. Es importante señalar que Brasil tiene la mayor experiencia en el uso de este biocombustible, pero no tuvo muchos problemas con la corrosión debido a las especificaciones rígidas para el etanol, especialmente con el contenido de cloruro.

4.2.12 Contenido de Etanol

La mejor manera de evaluar la pureza del etanol es determinar el contenido de etanol utilizando cromatografía de gases. El problema real es el control de los contaminantes (agua, metanol y alcoholes superiores).

La norma EN 15712:2009 cubre C5, C4, C3 y metanol, además de otras impurezas volátiles (acetato de etilo y acetaldehído), pero no cubre el etanol desnaturalizado. Brasil utiliza la ASTM D5501 en la norma de etanol, cuando el combustible no es producido por la fermentación de la caña de azúcar, sin embargo el método ASTM D5501 no cubre los alcoholes C3- C5. El ABNT/CCE-00-001.61, Comité Especial para el etanol está trabajando con el desarrollo de la metodología mediante cromatografía de gases, basado en la norma EN 1521:2009.

⁷³ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 36-06/12/2005- op. cit. passim.

El límite de ASTM (EUA) es 93.9% vol como mínimo y el límite de la ANP (Brasil) es de 99.6% vol mínimo, el CEN (UE) especifica un mínimo de etanol, más alcohol superior (C3-C5) contenido en un 98.8% vol.

4.2.13 Contenido de sulfato

La ANP (Brasil) y las especificaciones de Estados Unidos, tienen un límite de 4 mg/kg máximo, y el CEN incluirá un límite de 4 mg/kg en la próxima revisión de la norma europea. Los métodos de prueba de cromatografía de iones son utilizados en los Estados Unidos (ASTM D7328 y D 7319-7) y en Brasil (NBR 10894) y son la opción más adecuada. Un método de valoración potenciométrica (ASTM D7318) se utiliza también en los Estados Unidos.

4.2.14 Contenido de sodio y hierro

El sodio (2 mg/ kg, max) y el hierro (5 mg/kg, max) sólo están especificados en la norma de la ANP (Brasil) para el etanol hidratado, sin embargo el etanol anhidro es producido a partir de etanol hidratado, posteriormente estos parámetros son indirectamente controlados también con etanol anhidro.

Las metodologías son NBR 11331 (Hierro-absorción atómica) y NBR 10422 (Iones de sodio-Fotometría de llama). Otra opción es sólo controlar la conductividad del etanol y el contenido de cloruro, pues con el control de la conductividad también se controla el contenido de iones totales, incluyendo sodio y hierro. Sin embargo, es importante resaltar que el control de hierro es importante para evaluar la corrosión en el sistema de distribución de combustible.

4.2.15 Contenido de cobre

El cobre es un poderoso catalizador de oxidación, y puede aumentar la tasa de oxidación del combustible si está presente en la gasolina mezclada con etanol, con la formación de gomas. Entonces este contenido en etanol puede ser tan bajo como sea posible. Los métodos de prueba utilizados en Estados Unidos (ASTM D1688), la Unión Europea (EN 15488) y Brasil (NBR 10893), arrojan resultados comparables, utilizando absorción atómica. Los límites máximos utilizados son: Brasil – 0.07 mg/kg, Estados Unidos y la UE – 0.1 mg/kg.

4.2.16 Contenido de azufre

La especificación brasileña no incluye un límite para el azufre, pero el límite de la UE es de 10 mg/kg max y los Estados Unidos tienen una especificación federal con un límite máximo de 30 mg/kg y un límite máximo en California de 10 mg/kg para el etanol desnaturalizado.

El contenido de azufre en el etanol es bajo por naturaleza (1-2 mg/kg). Los procedimientos de prueba son: ASTM D2622 (longitud de onda dispersiva de rayos x y la espectrometría de fluorescencia) y la ASTM D5453 (Método de fluorescencia ultravioleta). En Brasil se está considerando la hipótesis de incluir esta prueba en su especificación.

4.2.17 Contenido de agua

Brasil no tiene especificaciones para contenido de agua, porque controlan el contenido de alcohol y la masa específica, pero por cálculos el contenido de agua es cercano a 0.4% vol. Los Estados Unidos tienen un máximo de 1.0% en volumen, pero los niveles de agua actuales son más comunes entre 0.6-0.7% vol. La UE tiene un 0.24% en volumen máximo, debido a las bajas concentraciones de etanol en la gasolina mezclada, sobre 5% vol, con el objetivo de evitar la segregación de fase. Este límite europeo es considerado conservador por expertos de Estados Unidos.

Los Estados Unidos mezclan 5.7-10% en volumen de etanol a la gasolina, Brasil entre el 20-25%, y debido a este alto nivel, la separación de fases no es un problema, entonces, el combustible puede contener mucha más agua, pero sólo contiene cerca de 0.4% v/v.

La metodología que se utilizará es la valoración Karl Fischer. La ASTM D203 (titulación volumétrica) es una norma general que se utiliza para determinar el agua, y no especialmente para el etanol.

La Norma EN 15489:2007 utiliza una titulación coulométrica de Karl-Fischer. Este método es el más adecuado para la determinación del contenido de agua en el rango de 1 ppm-5% vol. Brasil está estudiando la mejor metodología para ser incluida en la norma brasileña, y probablemente elija las dos metodologías: valoración coulométrica y valoración volumétrica.

4.2.18 Contenido de etanol y Contenido de alcohol superior

Las tres especificaciones (Brasil, Estados Unidos y Europa) usan parámetros diferentes para dosificar etanol y alcoholes superiores. La metodología ASTM especifica un contenido mínimo de etanol (mínimo de 93.9% vol) y utiliza un ensayo cromatográfico (ASTM D5501), ya la ANP usa esta especificación sólo para alcoholes que no fueron obtenidos por la ruta de fermentación (límite 99.6% vol) y también usa la norma ASTM D5501.

Para el bioetanol de caña de azúcar la ANP especifica un contenido de alcohol mínimo de 99.6% vol y usa la NBR 5992 que mide el contenido de etanol a partir del peso específico. El CEN especifica un mínimo para el etanol + alcoholes superiores (C3-C5), que debe ser mayor que 98.8% y usa la metodología EN15721, también vía cromatografía gaseosa.

En realidad lo que se está deseando controlar son los contaminantes del etanol como agua, metanol y alcoholes superiores, usando diferentes maneras de hacerlo. Brasil deberá complementar la especificación del alcohol, probablemente usando la norma EN15721 para la dosificación del etanol y alcoholes superiores.

4.2.19 Resumen de las Especificaciones del Bioetanol en los Estados Unidos, Brasil y Europa.

En la Tabla 5 mostrada a continuación, se presentan las especificaciones para el etanol de Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea de acuerdo a los presentados en el punto anterior.

Tabla 5: Especificaciones para el bioetanol combustible

Característica	Estados Unidos ASTM D 4814		Brasil ANP Resolución 36		Unión Europea prEN 15376
	Anhidro	Anhidro Desnaturalizado	Anhidro	Hidratado	
Apariencia	Límpido y claro	Límpido y claro	Límpido y ausente de impurezas	Límpido y ausente de impurezas	Límpido y claro
Color	Pigmento permitido	Pigmento permitido	Pigmento obligatorio	Pigmento prohibido	Pigmento permitido
Contenido de Etanol, vol%, min	92.1	93.9	99.6 ⁽³⁾	-	[96.8] ⁽²⁾
Etanol + alcoholes C3-C5, vol %, min	-	[98.4] ⁽²⁾			98.8
Total alcoholes, vol %, mín	-	[98.95]	99.6	95.1	[99.76]
Alcoholes C3-C5, vol%, max.	- ⁽¹⁾	[4.5]			2.0
Contenido de agua, vol%, max	1.0	1.05	[0.4]	[4.9]	0.24
Densidad a20°C, kg/m3, max	-	-	791.5	807.6	
Metanol, vol, máx	0.5	0.53			1.0
Desnaturalizante, vol, min/max.	1.96/5.0	Sin desnaturalizante	Sin desnaturalizante	Sin desnaturalizante	Difiere p/país 0/1.3
Hidrocarburos, vol%, max.	-	-	3 ⁽⁴⁾	3 ⁽⁴⁾	-
Goma Lavada, mg/100 mL, Max	5.0	5.3	-	-	-
Goma o residuo evaporación mg/100 mL, max	5 (goma lavada)	5.3 (goma lavada)	-	5 (no lavada) ⁽⁵⁾	10 (no lavada) ⁽⁵⁾
Conductividad Eléctrica, μS/m, max.	-	-	500	500	-
Sulfato, mg/kg, max	4	4.2	-	4	a definir
Cloruro Inorgánico, mg/kg, max	40	42.1	-	1	25
Cobre, mg/kg, max	0.1	0.105	0.07	-	0.1

Sodio,mg/kg, max	-	-	-	2	-
Hierro, mg/kg, max	-	-	-	5	-
Acidez, masa % (mg/L), max	0.007(56)	0.0074(58.9)	0.0038(30)	0.0038(30)	0.007
pHe/ pH	6.5-9.0	6.5-9.0		6.0-8.0	salió
Fósforo, mg/L, max.	-	-	-	-	0.5
Azufre ,mg/kg, max	30	5	-	-	10

(1)No especificado, pero puede ser calculado para los Estados Unidos (Alcoholes superiores = 1--'contenido de etanol-contenido de metanol-contenido de agua).

(2)Valores [] son calculados o estimados, pero no tienen límites especificados.

(3) Límite aplicado para el etanol no producido por fermentación a partir de caña de azúcar o aplicado al etanol contaminado con otros alcoholes.

(4) Aplicado para etanol importado

(5) Los procedimientos son diferentes

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Bioethanol Task Force Report ⁷⁴

La Tabla 6 que se muestra a continuación contiene las metodologías usadas para el análisis del etanol en Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea.

Tabla 6: Metodologías usadas en Brasil, Estados Unidos y Unión Europea

Características	Estados Unidos	Brasil	Europa
Aspecto y color	Inspección visual	Inspección visual	Inspección visual
Masa Específica (20 °C)	-	ASTM D 4052 (digital) NBR 5992 (manual)	-
Grado de Alcohol (20 °)	-	NBR 5992 (vía densidad)	-
Contenido de Etanol % vol	ASTM D 5501 (cromatografía gaseosa)	ASTM D 5501 - etanol no obtenido por fermentación	EN 15721 (cromatografía gaseosa)
Contenido de Metanol	ASTM D 5501 (cromatografía gaseosa)	-	EN 15721 (cromatografía gaseosa)
Contenido de Alcoholes C3-C5	-	-	EN 15721 (cromatografía gaseosa)
Contenido de Agua	ASTM D 203 (Karl Fisher – Titulación volumétrica)	-	EN 15489 (Karl Fisher – Titulación Coulométrica)

⁷⁴ White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards- Bioethanol Task Force Report, op. cit. passim.

Acidez Total	ASTM D1613 (titulación ácido-base)	ASTM D 1613/ NBR 9866 (Titulación con NaOH e indicador alfa naftoltaleína)	EN 15491 (titulación ácido- base Indicador fenoltaleína)
Conductividad Eléctrica	-	NBR 10547/ASTM 1125(medida directa de la conductividad célula $k= 0.1 \text{ cm}^{-1}$)	-
pHe	ASTM D6423 (medida co pHmetro y electrodo especial)	-	-
pH	-	NBR 10891(electrodo ref. Ag/AgCl) uso: etanol anhidro	-
Contenido de cobre	ASTM 1688 ^a (absorción atómica-directa, extracción-quelación y horno de grafito)	NBR 10893 (absorción atómica)	EN 15488 (absorción atómica- horno de grafito)
Contenido de sodio	-	NBR 10422 Fotometría de llama	-
Contenido de ferro	-	NBR 11331 (absorción atómica)	-
Contenido de cloruro	ASTM D 7319 ASTM D 7328 (ambas cromatografía de iones-Cl)	NBR 10894 (cromatografía de iones)	EN 15484 (Titulación Potencio métrica) EN15492 (cromatografía iones)
Residuo Evaporación o contenido de Goma	ASTM D 381 (goma lavada)	NBR 8644 (evaporación /pesaje)	ECD/2870/2000- anexo II
Contenido de Azufre	ASTM D 5453 (Fluorescencia UV) ASTM D 2622 Fluorescencia rayos X) ASTM D 3120 (Microcoulometría)	-	EN15486 (Fluorescencia UV < 20ppm) EN 15485 (Fluorescencia rayos X)
Contenido de Sulfato	ASTM D 7318 (Titulación potenciométrica) ASTM D 7319 (Direct Injection Suppressed Ion Chromatography) ASTM D 7328 (Cromatografía de iones)	NBR 10894 (Cromatografía de iones- Cl) NBR 12120 (volumetría)	EN 15492 (Cromatografía de iones- Cl)

Fuente: Elaboración propia

Al final del estudio “Bioetanol Task Force” las especificaciones fueron divididas en tres grandes grupos de acuerdo a como sigue:

División de las Especificaciones en Tres Categorías

Grupo A- Especificaciones que son similares entre las tres regiones y que pueden considerarse compatibles. Se trata de una lista de especificaciones similares que pueden tener consenso fácilmente, conforme la Tabla 7.

Tabla 7: Grupo A- Parámetros del bioetanol considerados compatibles (USA, Brasil, UE) por la Fuerza de Tarea de Bioetanol y valores recomendados

Parámetro	Valor recomendado
Color	Los Colorantes son permitidos, no usados para exportación
Apariencia	Claro y transparente, libre de partículas suspendidas
Masa específica	La Medición es informada con la temperatura
Sulfato	4mg/kg máximo
Azufre	10mg/kg máximo
Cobre	0,1mg/kg máximo
Hierro	Innecesario especificar si introduce la conductividad
Sodio	Innecesario especificar si introduce la conductividad
Conductividad	500µS/m máximo

Fuente: Bioethanol Task Force Report ⁷⁵

Grupo B- Especificaciones con diferencias que pueden ser compatibilizadas en el corto plazo. Se trata de una lista de especificaciones con diferencias en valores, pero que pueden ser compatibles, conforme la Tabla 8.

⁷⁵ White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards-- Bioethanol Task Force, op. cit. passim.

Tabla 8: Grupo B-Parámetros del bioetanol con diferencias que pueden ser compatibilizadas en el corto plazo y valores recomendados (USA, Brasil, UE)-Fuerza de Tarea de Bioetanol

Parámetro	Valor recomendado
Contenido de etanol	Sin consenso (96,8 a 98 vol.%) mínimo
Acidez	0.0038 a 0.007% masa máxima ¹
Fósforo	0.5 mg/kg máximo ²
pHe	6.5-9.0 ³
Gomas/residuo por evaporación	5mg/100 ml máximo ³
Cloruro	1 mg/kg máximo

1. Mantener los límites actuales hasta que un método uniforme y límites para pHe sean desarrollados.
2. Hacer un levantamiento para saber cuáles son los niveles de fósforo presentes en el etanol.
3. Desarrollar un método uniforme.

Fuente: Bioethanol Task Force Report⁷⁵

Grupo C- Especificaciones que presentan diferencias fundamentales y que son consideradas incompatibles. El único parámetro en esta categoría es el contenido de agua. Los valores usados son: Europa = 0.3% masa – 0.24% vol; Estados Unidos = 1.0% vol. y Brasil = 0.7% masa – 0.56% vol. (calculado).

El documento final⁷⁵ apuntó las siguientes propuestas de armonización para el contenido de agua en el etanol anhidro: 0.5% vol. (Brasil) y 0.6% vol. (USA), indicando un posible consenso = 0.4% vol.

Actualmente no se trabaja más en un número de consenso, buscando que éste sea ajustado para cada país con su respectivo mercado, o sea, si Brasil o Estados Unidos desearan exportar para Europa, tendrían que hacer una deshidratación más eficaz. Brasil podrá exportar a los Estados Unidos sin ningún ajuste al producto brasileño.

Una especificación del bioetanol armonizada por la industria automotriz fue recientemente publicada y será presentada a continuación.

4.2.20 Worldwide Fuel Charter- Guía para el Bioetanol⁷⁶

El documento afirma que los límites recomendados fueron establecidos para el etanol anhidro (E100) para ser usado como oxigenante en una mezcla con 90% de gasolina automotriz (E10), factible en motores automotrices de ignición sin modificaciones previas.

Mezclas con contenidos mayores podrán ser contempladas, pero deberán ser usadas en vehículos “Flex fuel”, entre tanto, la especificación del etanol deberá ser más rígida que la propuesta, para evitar impactos negativos en la gasolina mezclada con etanol. Este documento aún afirma que la mezcla resultante (hasta 10% de etanol), así como las gasolinas puramente

⁷⁶ Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, op. cit., passim.

provenientes del petróleo, deberán seguir las especificaciones para cada categoría, conforme lo previsto en el documento “Worldwide Fuel- Gasoline and Diesel”⁷⁷.

En la Tabla 9 se presentan las especificaciones sugeridas por el “Etanol Guidelines-WWFC”⁷⁴, siendo que los dos ítems de menor relevancia fueron eliminados, pero son presentados a continuación. Se trata de dos parámetros: a) impurezas orgánicas con límite máximo de 1% m/m, a ser determinada por una norma japonesa (JIS JAAS001-6.4) y b) metales pesados que no fueron adicionados intencionalmente, a ser cuantificados por ICP-AES, sin metodología internacional específica, pudiendo usarse la ASTM D7260.

Comparando los valores sugeridos como posible consenso por el estudio de la Fuerza de Tarea de Bioetanol, hay apenas una especificación que difiere bastante, el contenido de cloruros, con valor máximo de 10 mg/kg, debiendo reducirlo cuando sean mezclados contenidos mayores, o sea, para E25, E85 y E100.

Según las recomendaciones del consenso de la Fuerza de Tarea de Bioetanol, este parámetro tiene como límite máximo recomendado 1 mg/kg, valor igual al usado por la reglamentación brasileña, destacándose que en Brasil son comercializados E25 y E100.

Tabla 9: Especificación para el bioetanol anhidro según “Ethanol Guidelines from Worldwide Fuel Charter Committee”.⁷⁶

Propiedad	Valor	Unidades	Métodos de Prueba
- Etanol + C3-C5 alcoholes	99.2 min.	%m/m	EN15721; ASTM D5501
- C3-C5 alcoholes saturados	2 máx.	%m/m	EN15721
- Metanol	0.5 máx.	%m/m	EN15721; ASTM D5501
- Agua	0.3 máx.	%m/m	EN15489;ASTME203
- Densidad	Reportar	Kg/m3	ASTM D4052, NBR10547
-Conductividad Eléctrica	500 máx.	μS/m	ASTM D1125, NBR10547
-Cloruro inorgánico	10.0 máx	mg/l	EN15484 ou EN15492 ASTMD7319,D7328 NBR10894/10895
- Sulfato	4 máx.	mg/kg (ppm)	EN15492,ASTMD7318,D7319, D7328, NBR10894/12120
- Cobre	0.1 máx.	mg/kg (ppm)	EN15488, ASTD1688 modificada, método A, NBR10893
-Fósforo	0.50 máx.	mg/l	EN15487, ASTM D32231

⁷⁷Worldwide Fuel Charter Fourth edition (2006). ACEA. Brussels, 60. 25 jul 2009
<http://www.naamsa.co.za/unleaded/WWFC%204%20Sep%202006.pdf>.

- Azufre	10 máx	mg/kg (ppm)	EN15486 ASTM D5453(<20ppm)
-Material No Volátil	5 máx	mg/100ml	prEN15691, ASTM D381, NBR 8644
- pHe	6.5-9.0		ASTM D6423
- “pHe-like”	6 – 8		EN15490 ,NBR10891
-Acidez (expresa en ácido acético)	0.007 máx	% m/m	EN15491, ASTM D1613, ISO 1388/2; NBR 9866
Apariencia	Claro y limpio, libre de impurezas		Inspección visual
Color	Especificación local		Inspección visual

Fuente: Ethanol Guidelines From the Worldwide Fuel Charter Committee

Es interesante observar que esta especificación sugiere tanto el pHe (ASTM D6423) como el “pHe-like” (ABNT NBR 10891) para el análisis del etanol. La metodología referida es usada para el análisis del etanol hidratado, por lo tanto no debe ser considerada, ya que es una recomendación equivocada.

Esta metodología es de gran valor para el análisis del etanol hidratado, la materia prima del etanol anhidro; pudiendo ser usada para este fin en el monitoreo del proceso, buscando garantizar que el alcohol anhidro no sea corrosivo. El contenido de agua presentó un límite conservador, estando abajo del consenso esperado por el Etanol Task Force – White Paper. La presencia de fósforo en la especificación también muestra la búsqueda de un control rígido y una preocupación con el medio ambiente.

4.3 Estándares para la gasolina mezclada con etanol y métodos de prueba, en los países clave

Las especificaciones de las gasolinas no cambiaron mucho de un país a otro, por tratarse de “commodities”, con un mercado internacional plenamente establecido y debido a que la especificación de una gasolina pura es muy similar a la de una gasolina con bajos contenidos de etanol. Como Brasil es un país que mezcla un contenido mayor de gasolina 20-25%, su especificación será presentada aquí, ya que ciertamente un análisis de esta especificación ayudará a discutir una mezcla con valores de etanol más bajos.

La especificación para la gasolina brasileña, conforme la resolución 309 de la ANP⁷⁸ es presentada en la Tabla 10. Estas pruebas deberán ser hechas conformes las normas ABNT y ASTM, y se presentan en el Anexo de este documento.

⁷⁸ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 309, op. cit. passim

Tabla 10: Especificación de gasolinas brasileñas – ANP- resolución 309/2001

CARACTERÍSTICA	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN				MÉTODO	
		Gasolina Común		Gasolina Premium		ABNT/ NBR	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Color	—	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)		
Alcohol Etílico Anhidro Combustible - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Peso específico a 20°C	kg/m3	Anotar	anotar	anotar	anotar	7148 14065	D 1298 D 4052
Destilación						9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65.0	65.0	65.0	65.0		
50% evaporado, máx.	°C	120.0	80.0	120.0	80.0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190.0	190.0	190.0	190.0		
PFE, máx.	°C	220.0	220.0	220.0	220.0		
Residuo, máx.	%vol	2.0	2.0	2.0	2.0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	—	(8)	82.0	—	—	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante - IAD, mín.	—	(8)	87.0	(8)	91.0	MB 457	D 2699 D 2700
Presión de Vapor a 37,8 °C (9)	kPa	45.0 a 62.0	69.0 máx.	45.0 a 62.0	69.0 máx.	4149 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma actual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	5	5	14525	D 381
Período de Inducción a 100°C, mín.	Min	(10)	360	(10)	360	14478	D 525
Corrosividad al Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1	14359	D 130
Azufre, máx. (11)	% masa	0.12	0.10	0.12	0.10	6563 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (11)	%vol	1.2	1.0	1.9	1.5	—	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0.005	0.005	0.005	0.005	—	D 3237
Aditivos	—	—	—	—	—	—	—
Hidrocarburos: (11) (12)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx.		57	45	57	45		
Olefinicos, máx.		38	30	38	30		

(1) De incolora a amarillenta, libre de colorante.

(2) De incolora a amarillenta libre de colorantes, cuya utilización está permitida en el contenido máximo de 50ppm con excepción del color azul, limitado a gasolina de aviación

(3) La visualización será realizada en probeta de vidrio, conforme la utilizada en el Método NBR 7148 o ASTM D 1298.

(4) Limpio y ausente de impurezas.

- (5) Prohibida la adición. Debe ser medido cuando exista duda en cuanto a la presencia de contaminación.
- (6) El AEAC a ser mezclado a las gasolinas automotrices para la producción de gasolina C deberá estar en conformidad con el contenido y la especificación establecidos por la legislación en vigor.
- (7) Con el objeto de cohibir la eventual presencia de contaminantes el valor de la temperatura para 90% de producto evaporado no podrá ser inferior a 155 °C para gasolina A y 145°C para gasolina C.
- (8) La Refinería, la Central de Materias Primas Petroquímicas, el Importador y el Formulator deberán reportar el valor de los octanajes MON y del IAD de la mezcla de la gasolina A, de producción propia o importada, con AEAC en el contenido mínimo establecido por la legislación en vigor.
- (9) Para los Estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, así como para el Distrito Federal, se admite en los meses de abril a noviembre un aumento de 7,0kPa al valor máximo especificado para la Presión de Vapor.
- (10) La Refinería, la Central de Materias Primas Petroquímicas, el Importador y el Formulator deberán reportar el valor del Periodo de Inducción de la mezcla de gasolina A, de producción propia o importada, con AEAC en el contenido mínimo establecido por la legislación en vigor.
- (11) Los contenidos máximos de Azufre, benceno, hidrocarburos, aromáticos e hidrocarburos olefínicos permitidos para la gasolina A se refieren a aquella que se transforma en gasolina C a través de la adición de 22%±1% de alcohol. En el caso de alteración legal del contenido de alcohol en la gasolina los contenidos máximos permitidos para los componentes arriba referidos serán automáticamente corregidos proporcionalmente al nuevo contenido de alcohol reglamentado.
- (12) Está permitida alternativamente la determinación de los hidrocarburos aromáticos e olefínicos por cromatografía de gases. En caso de un desacuerdo entre los resultados prevalecerán los valores determinados por los ensayos MB424 e D1319.

Fuente: ANP, Portaria 309 (2001)

Se puede afirmar, analizando la Tabla 10 que:

- a) No existen especificaciones diferentes para las gasolinas, respecto a la presión de vapor. Las gasolinas son clasificadas como Regular (común) y Premium, siendo cada una de ellas mezcladas o no con etanol, (gasolina C y gasolina A respectivamente) cuyo contenido es establecido separadamente, pues se modifica de acuerdo al mercado. En los últimos años el contenido de etanol ha variado entre un 20-25%, y es obtenido por extracción con solución acuosa salina.
- b) Los datos de destilación para las gasolinas y para E25 (gasolina C) difieren apenas en el T50, que se reduce para la gasolina C.
- c) No hay especificación para los valores RON, sólo para MON y IAD, y los límites de octanaje para las gasolinas base no son establecidos. MON y IAD son limitados para la E25 (gasolina C Regular) y el IAD para la gasolina C Premium (E25).
- d) No se especifica tampoco el límite para el periodo de inducción de gasolina base (gasolina A), este parámetro sólo se fija para el E25 (gasolina C).
- e) El azufre es analizado por una única prueba y se considera efecto de dilución con contenidos menores para el E25 (gasolina C). Este efecto de dilución también se aplica al contenido de benceno.
- f) La presión de vapor para las gasolinas regulares deben estar dentro de una banda de conformidad, pudiendo ser incrementada a 7 kPa, en invierno. Este valor final límite coincide con el límite máximo de la gasolina mezclada con etanol (gasolinas C Regular y Premium).
- g) No se especifican límites para BTX, pero define límites máximos para aromáticos y olefinas.

- h) En Estados Unidos la gasolina tiene especificaciones determinadas por la norma ASTM D4814⁷⁹ y en Europa por la norma EN228⁸⁰.

4.4 Lecciones aprendidas

Considerando todos los datos presentados podemos afirmar que la especificación del etanol deberá ser más rígida para valores mayores de este alcohol en las mezclas con gasolina.

El etanol impacta poco en la especificación de la mezcla final, pero propiedades como la destilación, presión de vapor y octanaje merecen una especial atención y necesitan ser valoradas según la composición de las gasolinas base y el contenido de etanol.

Los problemas de corrosión debido a la presencia de etanol en la gasolina pueden ser mejorados con una especificación de etanol más rigurosa. Los problemas de segregación de fase, serán más importantes para contenidos menores de alcohol en la gasolina mezclada con etanol, pues el etanol actúa como un co-solvente entre agua y gasolina.

Para minimizar el efecto del etanol en la presión de vapor de la gasolina, hay una tendencia a especificar este parámetro de la mezcla (gasolina/alcohol) en los mismos niveles usados en la gasolina base.

Una vez revisadas estas tendencias se puede plantear una serie de recomendaciones para la especificación del etanol anhidro y E6 a ser comercializados en México.

⁷⁹ ASTM D4814, op. cit., passim.

⁸⁰ EN228 - op. cit., passim.

5 Hacia un estándar técnico para etanol en México (E6)

Considerando las directrices internas y los estudios preliminares, se optó por implementar una mezcla (E6), con adición de 6% v/v de etanol en las gasolinas automotrices comercializadas en México.

Considerando también que México puede ser un potencial exportador de etanol, principalmente para los Estados Unidos, mayor mercado consumidor; se debe buscar una especificación que atienda a este mercado internacional, capaz de estar acorde con la demanda de los fabricantes automotrices y, principalmente, presentar calidad elevada para garantizar la integridad de la infraestructura instalada, que será parcialmente compartida, en la atención del mercado interno. Como este contenido de etanol es bajo, se debe esperar un bajo impacto en las especificaciones vigentes de las gasolinas automotrices.

5.1 Propuesta para un estándar de etanol (E100)

Considerando las tendencias mundiales, se sugiere la siguiente especificación presentada en la Tabla 11 para el etanol anhidro no desnaturalizado. Para efecto comparativo, la tabla presenta valores establecidos por el “*Ethanol Guidelines- WWFC*”. La masa específica, por ejemplo, podrá ser anotada inicialmente y después con una base de datos consistente, se podrá determinar el límite más adecuado.

Tabla 11: Especificación sugerida para el bioetanol anhidro a ser comercializado en México, bien como especificación sugerida por el “Ethanol Guidelines –Worldwide Fuel Charter Committee”

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	MÉTODO		México Limite	WWFC Limite
		ASTM- EN	ABNT/NBR		
Aspecto	-	Visual		Limpio y exento de impurezas	Limpio y exento de impurezas
Color	-	Visual		Pigmento obligatorio	Incoloro
Acidez Total (como ácido acético), max	mg/l	D 1613	9866	30	56
	% m/m			0.0038	0.007
Conductividad Eléctrica	µS/m, máx	D 1125	10547	500	500
pHe		D6423		6.5-9.0	6.5-9.0
Residuo por Evaporación, máx	mg/100ml	D381	8644	5 (no lavada)	-
Masa Específica a 20 °C,máx.	kg/m ³	D 4052	5992	Reportar	reportar
Grado alcohólico, min	° INPM, % m/m	-	5992	99.3	-
Ion Cloruro,max	mg/kg (ppm)	D7319 D7328	10894/10895	10	10

Contenido de etanol + C3-C5, mín	% v/v	D 5501 EN 15721:2009	-	99.0	99.2 %m/m
Contenido de Metanol, máx	%v/v	EN 15721 D5501		0.5	0.5
Ion Sulfato, máx	mg/kg (ppm)	D7319-7 D 7328	10894/12120	4	4
Ion Cobre, máx	mg/kg (ppm)	-	10893	0.1	0.1
Contenido de agua, máx	% v/v	E203; EN 15489:2007	-	0.5	0.3 % m/m
Azufre, máx	mg/kg (ppm)	D2622 D5453	-	10	10
Fósforo, máx	mg/l	D32231 EN15487		Reportar	0.50

Fuente: Elaboración Propia, adaptación de Ethanol Guidelines WWFC.⁸¹

5.2 Propuesta para la modificación a la vigente para la introducción de etanol hasta un 6% (E6)

La Tabla 12 presenta las propiedades de las gasolinas Pemex Premium y Magna, así como una recomendación para las especificaciones para la mezcla referida (E6).

Tabla 12: Especificación sugerida para gasolinas mexicanas mezcladas con 6% de etanol anhidro (E6)

CARACTERÍSTICA	Unidades	Método ASTM	Método ABNT-NBR	Pemex Premium <u>Con Etanol</u>	Pemex Premium(*) Gasolina	Pemex Magna <u>Con Etanol</u>	Pemex Magna (*) Gasolina
Aditivos	-	--		Informar	Informar	Informar	Informar
Aspecto	-	Visual		Cristalino y exento impurezas	-	Cristalino y exento impurezas	-
Color	-	Visual		Informar	Informar	Rojo	Rojo
Gravedad API a 15,56 °C (60 °F)	°API	D-287	7148	Informar	Informar	Informar	Informar
Densidad a 15 °C	Kg m ⁻³	D-1298 D4052	1406				
Alcohol Etilico Anhidro Combustible-AEAC	%v/v		13992	6 ± 1	cero	6 ± 1	cero
<u>Temperatura Destilación, máx</u>							

⁸¹ Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, op. cit., passim.

10% destilados	°C	D86	9619	70	70	70	70
50% recuperados	°C			77-121	77-121	77- 121	77-121
90% recuperados	°C			190	190	190	190
Temp .Final Max.	°C			225	225	225	225
Residuo ,max	%v/v			2	2	2	2
Número de octanos, min: RON	-	D2699 D2700	MB457	Informar	95	Informar	Informar
Número de octanos, min: MON		D2699 D2700	MB457	Informar	Informar	Informar	82
índice Antidetonante, mín. IAD =(RON + MON)/2	-	D2699 D2700	MB457	92	92	87	87
Presión de Vapor REID a 37,8 °C.	kPa	D323		79 (**), máx.	45 a 79	79 (**), máx.	45 a 79
Goma Preformada	g/l	D381	14525	0.04	0.04	0.04	0.04
Goma no lavada	g/l			0.7	0.7	0.7	0.7
Periodo de inducción, min	minutos	D525	14478	300	300	300	300
Corrosión en tira de cobre,3h,50 °C, máx	-	D130	14359	Nº 1	Nº 1	Nº 1	Nº 1
Contenido de azufre total , máx	Ppm	D2622	-	300	300	500	500
Prueba Doctor o	-	D 4952	-	negativa	Negativa	negativa	negativa
Azufre Mercaptano, máx	Ppm	D 3227	-	estudiar	20	estudiar	20
Contenido de fósforo, máx	g/L	D3237	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Contenido de Benceno	%v/v	D3606 D6277	-	1 a 2	1 a 2	3	3
Contenido de Aromáticos	%v/v	D1319	-	25 a 35	25 a 35	Informar	Informar
Contenido de Olefinas	%v/v	D1319	-	10 a15	10 a 15	Informar	Informar
Oxígeno	% v/v	D 4815	-	Informar	2.7	Informar	No se aplica
BTX		D3606		Informar	Informar	Informar	Informar

(*)NOM -086- SEMARNAT- SENER-SCFI-2005

(**) Considerar los límites superiores de cada clase, o sea: AA=54 kPa, máx.; A = 62 kPa,máx; B = 69 kPa,máx y C = 79 kPa,máx para las mezclas (E6).

Fuente: Elaboración Propia

Algunos aspectos relevantes de estas especificaciones que deben ser considerados son:

- El aspecto de la gasolina debe ser evaluado buscando detectar impurezas sólidas, presencia de agua, si el combustible se torna turbio, existencia de más de una fase, presencia de óxido de hierro u otro contaminante.
- La presión de vapor debe asumir valores que permitan un buen funcionamiento del motor y evite pérdidas. Hay una tendencia mundial de mantener el valor de la presión para las mezclas gasolina-etanol en los mismos niveles que los definidos cuando se usa gasolina pura, especialmente por cuestiones ambientales, aunque el etanol afecte significativamente esta propiedad. Si bien la presión de vapor se eleva con la adición del etanol, se debe especificar una presión límite máxima igual al límite superior considerado para el intervalo de presión de vapor permitido para la gasolina base. En el caso de Brasil, las gasolinas base (tipo A, sin alcohol) poseen una franja de presión permitidas de 45 a 62 kPa. Cuando la mezcla aumenta con 25% de etanol, este parámetro asume un límite máx de 69kPa que puede ser aumentado en 7 kPa en invierno, en algunas regiones. En el caso de México, donde existen cuatro tipos de gasolina con diferentes volatilidades, se pueden considerar los límites superiores de cada tipo, o sea: AA=54 kPa, máx.; A = 62 kPa, máx; B = 69 kPa, máx y C = 79 kPa, máx para las mezclas (E6). Esto implica modificar la composición de las gasolinas base, reduciendo el contenido de compuestos más volátiles. En caso de que esto no sea posible, se deben evaluar los incrementos observados experimentalmente y considerar los riesgos de hacer una corrección. En el Gráfico 8 de este documento, se puede observar que la presión de vapor de la gasolina pura pasa de 47.6 a 55.8 kPa, para la mezcla (E6) con un aumento de 17%.
- Se puede hacer un razonamiento análogo a lo propuesto para la presión de vapor, ahora para el índice antidetonante IAD. La evaluación de este parámetro en la gasolina regular en Brasil debe tener un valor mínimo de 87, con 25% de etanol, ya que no hay un valor específico para la gasolina pura. El IAD es mínimo de 91 para la gasolina Premium brasileña, con un contenido 25% de etanol. Se sugiere mantener los mismos límites mínimos para el IAD de las mezclas correspondientes (E6) para México, o sea, 92 y 87 mínimo, para las gasolinas Premium y Magna, pues el octanaje de la mezcla será elevada, lo que no es un factor indeseable. Lo que se puede hacer es reducir el octanaje de la gasolina base, reduciendo el contenido de aromáticos y de olefinas, obteniendo con ello beneficios ambientales.
- En el caso del período de inducción, fue considerado para la gasolina mezclada con etanol (6%) el mismo valor de 300 minutos (mínimo), toda vez que los estudios de envejecimiento acelerado mostraron que el etanol prácticamente no influye en este parámetro.
- Una alteración puede ocurrir en la destilación, especialmente en el T50%, pues se cree que no hay necesidad de especificar una banda pero sí un valor máximo de 121 °C, ya que la adición de etanol desplaza la curva de destilación hacia abajo y ya se especifica una banda de temperatura T50% para la gasolina regular. En Brasil el T50% está especificado en un máximo de 120 °C para la gasolina pura y de 80 °C para la gasolina que contiene 25% de AEAC. En caso de haber interés en utilizar una banda de temperatura, se recomienda usar el rango de 77-121 °C, conforme a la tabla 12. Se sugiere realizar estudios experimentales en gasolinas con diferentes volatilidades

- Otros parámetros importantes como el contenido de benceno y el contenido de azufre no tendrán sus valores reducidos con la adición de etanol porque el efecto de dilución se hace en presencia de otro oxigenado.
- Para los valores de la llamada “Prueba Doctor” (ASTM D 4952). Azufre Mercaptano, no fueron propuestos límites ya que se entiende que estas pruebas fueron consideradas innecesarias, pues está prevista una cantidad de azufre total. Se sugiere evaluar la posibilidad de exclusión de estas pruebas en la revisión de la Norma Oficial Mexicana para gasolina.
- Se sugiere también, evaluar la hipótesis de especificar apenas dos de los tres parámetros MON, RON y IAD, ya que no es necesario trabajar con los tres parámetros porque, conociéndose dos parámetros, el tercero estará automáticamente determinado, pues $IAD = (MON + RON)/2$.

5.3 Priorización de los métodos de prueba

El conjunto de pruebas propuestas para el análisis de etanol y de la mezcla gasolina/etanol es bastante grande e involucra desde análisis simples, rápidos, de bajo costo y con metodología portátil, hasta pruebas que solo pueden ser realizadas con equipos sofisticados, que exigen una infraestructura especial y mano de obra capacitada, siendo muchas veces análisis que demoran.

En vista de esto se entiende que las pruebas deberán ser separadas en, por lo menos tres categorías, o sea:

Categoría I: Involucra todos los ensayos definidos en la especificación, serán obligatorios para el productor de etanol o de gasolina mezclada con etanol, para probar la calidad del combustible producido y comercializado. Demandan laboratorios bien equipados y equipo muy especializado.

- a) Los ensayos para el etanol son: aspecto, color, acidez total, conductividad eléctrica, pHe, masa específica, grado alcohólico, contenido de etanol + alcoholes superiores, contenido de metanol, ión cloruro, ión sulfato, ión cobre, contenido de agua, contenidos de azufre, hierro, sodio, fósforo y residuo por evaporación.
- b) Los ensayos para la mezcla gasolina/etanol son: aspecto, color, densidad, contenido de alcohol, temperatura de destilación (T10, T50, T90, Tfinal, residuo), octanaje (MON, RON, IAD), presión de vapor, contenido de goma, periodo de inducción, corrosión en tira de cobre, contenidos de azufre, benceno, fósforo, aromáticos, olefinas y BTX.

Categoría II: Son pruebas que permiten identificar si el producto es realmente el establecido (alcohol o gasolina) sin evaluar los contaminantes. Estos ensayos servirán para monitorear el combustible en la cadena de distribución, o sea, durante el transporte y/o almacenamiento. Demandan laboratorios simples y equipo menos especializado.

- a) Los ensayos para el etanol son: aspecto, color, acidez, masa específica, grado alcohólico y conductividad eléctrica.
- b) Los ensayos para la mezcla gasolina/etanol son: aspecto, color, masa específica, destilación y contenido de alcohol.

Categoría III: Son pruebas que pueden ser realizadas rápidamente, a través de metodologías portátiles y simples, buscando probar la calidad del producto “in situ” en la punta de la cadena de distribución, sin necesidad de laboratorios o inversiones representativas. Los análisis no

demandan profesionales muy entrenados, pueden ser realizadas en las estaciones de servicio (funcionarios o clientes) y durante el transporte, por equipos de organismos de fiscalización.

- a) Los ensayos para el etanol son: aspecto, color, masa específica y grado alcohólico.
- b) Los ensayos para la mezcla gasolina/etanol son: aspecto, color, masa específica y contenido de alcohol.

5.4 Recomendaciones respecto a la creación de una infraestructura para la realización de pruebas y la introducción del bioetanol en México desde el punto de vista técnico

A continuación serán presentadas algunas recomendaciones basadas en los reportes “Handbook for Handling, Storing and Dispensing E85” elaborado por el National Renewable Energy Laboratory-NREL-EU⁸² y “Guidelines for Blending and Handling Motor Gasoline Containing up to 10% v/v Ethanol” preparado por la Asociación Europea de productores de Petróleo para el Medio Ambiente, Salud y Seguridad en refinación y distribución (CONCAWE).⁸³ Además de estas referencias, serán consideradas otras informaciones provenientes de la mayor empresa de petróleo brasileña (Petrobrás) y de los principales productores de equipos en Brasil.

5.4.1 Etanol – Hidrofilicidad y Poder de Solubilidad

Como ya fue discutido anteriormente el etanol presenta un comportamiento polar, ya que tiene gran afinidad con el agua. Así el etanol tiene tendencia a absorber agua presente en las líneas de distribución del combustible, en los tanques de almacenamiento, camiones de transporte y circuitos de combustible de los automóviles. Esta tendencia implica preocupaciones extra en lo que se refiere a las buenas prácticas de transporte, el manejo y almacenaje del etanol y sus mezclas con gasolina. Lo que se observa es que la gasolina mezclada con etanol tiene una turbiedad aumentada, en presencia de agua, antes de haber una separación de fases⁸⁴, de ahí la importancia de un monitoreo del aspecto de este combustible. Sin embargo, se cree que el agua soluble sea menos perjudicial que la existencia de una fase acuosa inmiscible en la gasolina, imposible de ser quemada por el automóvil.

Durante el almacenaje, residuos y humedad existentes en la línea pueden formar, con el paso del tiempo, lodos y agua de fondo. La gasolina conteniendo etanol, aunque no traiga humedad del proceso de fabricación del alcohol, podrá solubilizar el agua del fondo, saturándose y pudiendo provocar la formación de dos fases en algún punto del circuito más adelante o dentro del interior del vehículo.

En caso de que haya una separación de fases en el almacenaje, se debe detener la distribución del producto, remover la capa de agua que se decantara en el fondo y re analizar el combustible, para evaluar si se encuentra dentro de la especificación. En caso de que esté en conformidad con su especificación, podrá ser procesado o tener su formulación ajustada. No se debe olvidar que el residuo acuoso que debe ser drenado contiene también etanol y gasolina

⁸² Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85. NREL-National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 2008. 06 Mai. 2009 <<http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/30849.pdf>>

⁸³ Thompson, op. cit., passim.

⁸⁴ Ibidem, 2.5

solubilizados, pudiendo ser inflamable. Por lo tanto, deberán ser tomadas medidas de seguridad en su tratamiento, inclusive con respecto a las reglamentaciones ambientales.

Las mezclas gasolina-etanol presentan mayor poder de solubilidad que la gasolina pura, pudiendo arrastrar sedimentos y lodos a los tanques de almacenaje. Por lo tanto, toda la línea donde se transporta el etanol y sus mezclas, deberá ser drenada y previamente limpiada. Existen varias formas para efectuar esta limpieza:

- a) Barrido óptico: Consiste en un sistema de fibra óptica, cámara o con un dispositivo de limpieza, capaz de remover el agua, sedimentos y lodos⁸⁵.
- b) Limpieza a vapor: Involucra la entrada al tanque, limpieza con vapor o secado adecuado.
- c) Filtro agitador: Se trata de un dispositivo de agitación, que permite el desprendimiento de impurezas y su posterior filtración para la remoción de sólidos.
- d) Solventes químicos: Son utilizados solventes para remover los residuos, que están en suspensión y posteriormente son bombeados para su desecho.

Una buena práctica también recomendada es mantener el tanque lleno a un 80% mínimo de su capacidad, en los primeros días de almacenaje para que se pueda realizar el lavado del tanque, con la suspensión de impurezas. Se sugiere que los filtros sean cambiados de las bombas (dispensers), que sean compatibles con el etanol y presenten una porosidad nominal de 10 μm ⁸⁶.

5.4.2 Materiales de los circuitos de Distribución y Almacenaje-compatibilidad y Control de la Corrosión

El etanol presenta tres características que difieren mucho de la gasolina: es una sustancia polar, tiene una molécula menor que la media de los hidrocarburos de la gasolina y presenta una mayor conductividad eléctrica. En consecuencia, muchos componentes del circuito de distribución del combustible pueden ser menos compatibles con el etanol y con la gasolina mezclada con etanol. Se destacan⁸⁶:

- a) **Elastómeros:** Muchos sistemas poliméricos polares, considerados de óptima compatibilidad con la gasolina apolar, serán vulnerables a la acción del etanol, también polar. El etanol también podrá extraer los plastificantes de los elastómeros, reduciendo su flexibilidad y resiliencia. lo que puede ser perjudicial para los sellos, anillos de sellado, juntas, etc. El hecho que el etanol sea menor que los compuestos oxigenados normalmente usados (MTBE y ETBE) y que por ello tenga una menor barrera energética para difundirse en los elastómeros, puede provocar una dilatación (“swelling”) y consecuente degradación mecánica de éstos.
- b) **Metales:** Por presentar una conductividad más elevada y por poseer un grupo funcional oxigenado reactivo, la presencia de etanol en la gasolina contribuye en la aparición de problemas de corrosión y desgaste en algunos componentes metálicos. La presencia de agua en suspensión en el combustible puede aumentar la formación de óxido y/o

⁸⁵ Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85. NREL-National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 2008. 06 Mai. 2009 <<http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/30849.pdf>>

⁸⁶ Thompson, op. cit., passim.

corrosión galvánica⁸⁷. En Europa y los Estados Unidos de América han sido utilizados inhibidores de corrosión, mezclados al etanol (E25), lo que no sucede en Brasil, en donde se tiene una especificación extremadamente rígida y una gran experiencia en el manejo del bioetanol.

En la Tabla 13 son presentados algunos de los materiales más adecuados y aquellos que deben ser evitados en el manejo del etanol y sus mezclas con la gasolina. La lista no es totalmente global y por lo tanto, se debe consultar a los fabricantes para usar el material más adecuado.

Tabla 13: Materiales compatibles e incompatibles con etanol y con las mezclas de etanol/gasolina

Material	Recomendado	No Recomendado
Metales	Acero al carbono	Materiales de zinc y galvanizados
	Acero inoxidable	Latón (Brass)
	Bronce	Cobre
		Acero revestido con plomo/- estaño
		Aluminio (para E100)
Elastómeros	Viton (elastómero fluorado)	espuma uretanica
	Fluorosilicón	espuma natural
	Fluorel (elastómero fluorado)	Tereftalato de polibuteno
	Neopreno (polímero clorado)	
	Buna-N (acrilonitrila y butadieno)	
	Espuma de polisulfuro	
Polímeros	Polipropileno	Poliuretano
	Polietileno	Polímeros contenidos en los grupos OH
	Teflón	Nylon 66
	Plásticos reforzados con fibras de vidrio	Fibras de vidrio reforzado poliésteres y resinas epoxi
	Acetales	Pvc y Shellac
Otros	Papel	Corcho
	Cuero	

Fuente: Thompson, N.D⁸⁸

Básicamente, para los componentes metálicos, el mayor problema es la corrosión producida por la posible presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos en el etanol, además de iones, como el cloruro. El uso de aceros especiales y de acero carbono protegido con revestimientos específicos, como el polietileno, niquelados, etc., han sido de gran valor. El hecho de trabajar

⁸⁷ Thompson, op. cit., passim.

con alcohol anhidro minimiza los problemas de corrosión si se le compara con el alcohol hidratado.

En la Tabla 14 se presentan las recomendaciones sobre los materiales más usados en los sistemas de distribución.

Tabla 14: Compatibilidad del etanol con materiales comúnmente usados en el sistema de distribución

Artículo	Recomendado
Tanques para E5	Acero al carbono (mild steel) y Fibra de vidrio reforzada con plástico (mas nuevos –despues1992)
Tanques para E100	Acero al carbono o fibras de vidrio con resinas especiales
Bombas usados para E100	Sellos de carbono o cerámica Materiales de Teflón
Sellos de tuberías usadas para E100	Cintas de Teflón
Medidores usados para E5	Cuando se inician trabajos con mezclas (etanol/gasolina) se debe re calibrar los medidores después de 10-14 días de trabajo para garantizar que el cambio de combustible no afecto las medidas de volumen.
Medidores usados para E100	Los o-rings y sellos deben ser escogidos especialmente para el etanol
Filtros de Combustibles para E5	Es necesario cambiar el filtro en intercalados menores después de usar la mezcla gasolina/etanol. Los filtros deben ser similares a los usados para la gasolina.
Mangueras usadas para E5	No hay registro de problemas.
Mangueras usadas para E5	Contactar fabricantes
Boquillas (nozzles)	No hay registro de problemas.

Fuente: Thompson, N.D,⁸⁸

En Brasil, según informaciones obtenidas de fabricantes de equipos, la legislación vigente y distribuidores de combustible, se tiene la siguiente información:

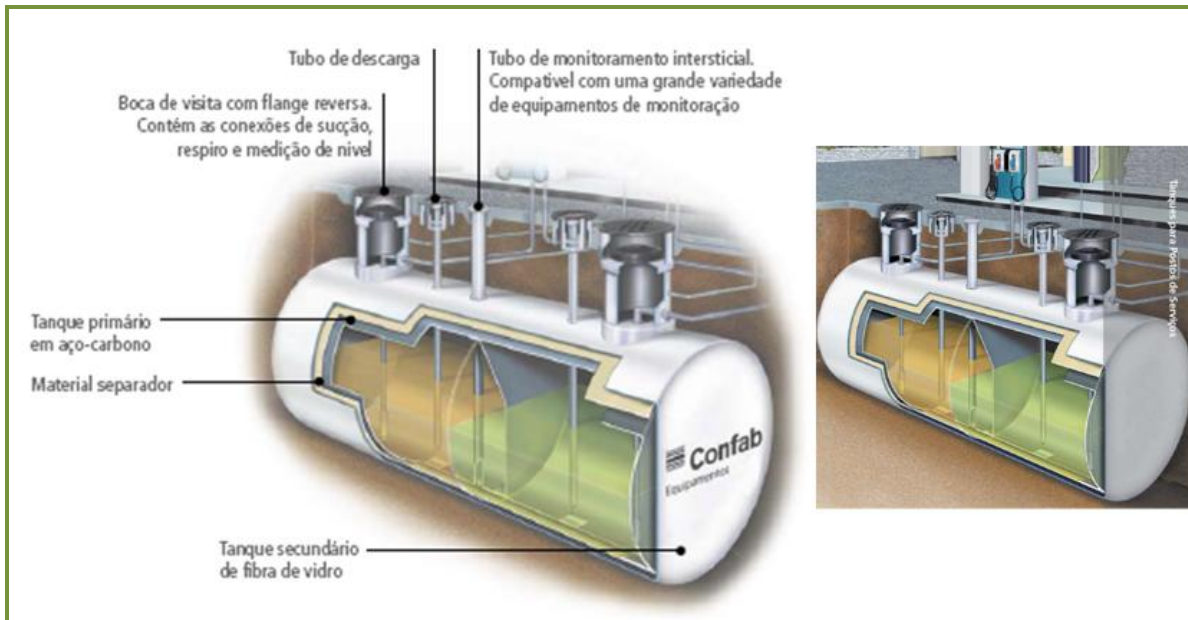
- a) Los tanques usados para almacenar etanol anhidro, etanol hidratado y gasolina son fabricados en acero al carbono ASTM A36-*Standard Specification for Carbon Structural Steel*.
- b) Los tanques para almacenamiento en terminales y bases distribuidoras tienen volúmenes variables, siendo producidos en acero al carbono, prácticamente no usan tanques de resina. En el sistema la mayoría de los tanques tienen cubierta flotante.
- c) Los tanques de acero al carbono no reciben pintura interna de los fabricantes. Dentro del sistema Petrobrás hay distintas pinturas para tanques que almacenan alcohol y para los que almacenan gasolina pura. Existe una norma en Petrobrás (N-1201) que se refiere a la pintura interna en tanques para el almacenaje de etanol, la pintura indicada tiene una base de tinta de zinc etil-silicato (norma Petrobrás N-1661)⁸⁸. Estos tanques deben tener

⁸⁸ Pasa, V. M.D., op. cit., p. 61.

obligatoriamente, áreas de contención y tienen una duración de 15-20 años.

- d) En los puestos revendedores (estación de servicio) son usados tanques subterráneos, no siendo posible usar tanques de paredes simples y tanques de fibra de vidrio con resina. La legislación brasileña establece que los tanques subterráneos tengan doble capa, conforme la Figura 5.⁸⁹ Pueden ser de 15,000, 30,000 y hasta 90,000 litros, pudiendo tener dos o más compartimentos.

Figura 5: Tanque de pared doble para estación de servicio



Fuente: CONFAB⁹⁰

Estos tanques de acero al carbono son fabricados conforme la norma ABNT NBR 13312 (UL 58) y revestido de acuerdo con las normas ABNT NBR 13785 (UL 1746) (para tanques con capacidad a partir de 15,000 litros), con 360° de fibra laminada, sin soldaduras y en contacto íntimo con el tanque primario, permitiendo un espacio interno que posibilita el monitoreo y, al mismo tiempo, aislando el tanque primario del subsuelo, asegurando total protección contra corrosión⁹⁰.

Tabla 15: Normas brasileñas para el manejo de combustibles

Norma	Título
NBR13220	Manuseio e instalação de tanques subterráneos de resina termofixa reforçada com fibra de vidro, de parede simples ou dupla. Manipulación e instalación de tanques subterráneos de resina termo fija reforzada con fibra de vidrio, de pared simple o doble.

⁸⁹ ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, op. cit.

⁹⁰ CONFAB. 2009. Confab Equipamentos. 20 Abr.2009<<http://www.confabequipamentos.com.br>>

NBR13212	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em resina termofixa reforçada com fibra de vidro, de parede simples ou dupla. Estación de servicio - Construcción de tanque atmosférico subterrâneo en resina termo fija reforzada con fibra de vidrio, de pared simple o doble.
NBR13312	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono. Estación de servicio - Construcción de tanque subterrâneo en acero-carbono.
NBR13781	Posto de serviço - Manuseio e instalação de tanque subterrâneo de combustíveis. Estación de servicio - Manipulación e instalación de tanque subterrâneo de combustibles.
NBR13782	Posto de serviço - Sistemas de proteção externa para tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono. Estación de servicio - Sistemas de protección externa para tanque atmosférico subterrâneo en acero-carbono.
NBR13783	Posto de serviço - Instalação do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis - SASC. Estación de servicio - Instalación del sistema de almacenamiento subterrâneo de combustibles - SASC.
NBR13784	Detecção de vazamento em postos de serviço. Detección de pérdida en estaciones de servicio.
NBR13785	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado. Estación de servicio – Construcción de tanque atmosférico de pared doble, encamisado.
NBR13787	Controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) nos postos de serviços. Control de estoque de los sistemas de almacenamiento subterrâneo de combustibles (SASC) en las estaciones de servicio.
NBR13788	Proteção catódica para sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) em posto de serviço. Protección catódica para sistemas de almacenamiento subterrâneo de combustibles (SASC) en estaciones de servicio.
NBR14639	Posto de serviço - Instalações elétricas. Estación de servicio – Instalaciones eléctricas.
NBR14722	Posto de serviço - Tubulação não-metálica. Estación de servicio - Cañería no-metálica.
NBR14867	Posto de serviço - Tubos metálicos flexíveis. Estación de servicio - Tubos metálicos flexibles.
NBR15005	Posto de serviço - Válvula antitransbordamento. Estación de servicio - Válvula antidesbordamiento.
NBR15015	Posto de serviço - Válvulas de esfera flutuante. Estación de servicio - Válvulas de esfera flotante.
NBR15118	Posto de serviço - Câmaras de contenção construídas em polietileno. Estación de servicio - Cámaras de contención construidas en polietileno.
NBR15138	Armazenagem de combustível - Dispositivo para descarga selada. Almacenamiento de combustible - Dispositivo para descarga sellada.
NBR15139	Armazenagem de combustível - Válvula de retenção instalada em linhas de sucção.

	Almacenamiento de combustible - Válvula de retención instalada en líneas de succión.
NBR15205	Armazenamento de combustível - Revestimento interno de tanque instalado, com a criação de parede dupla e espaço intersticial. Almacenamiento de combustible - Revestimiento interno del tanque instalado con pared doble y espacio intersticial.
NBR15288	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Posto revendedor veicular (serviços) – Plano de Atendimento à Emergência (PAE). Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Estación de servicio - Plan de Atención a Emergencias (PAE).
NBR7505	Armazenagem de petróleo, seus derivados líquidos e álcool carburante. Almacenamiento de petróleo, sus derivados líquidos y alcohol carburante.
NBR7505-4	Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 4: Proteção contra incêndio. Almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles - Parte 4: Protección contra incendio.

Fuente: Asociación Brasileña de Normas Técnicas ⁹¹

5.4.3 Transporte de Combustibles

El transporte del etanol y sus mezclas, normalmente es hecho de forma similar al transporte de la gasolina. En Brasil el transporte de etanol, gasolina y E25 ocurre tanto por vía carretera, como por vía ferroviaria e hidro vías, aunque en menor cantidad.

El más común en Brasil es el transporte carretero para la gasolina E25, con el uso de camiones multiuso. Obviamente se deben tomar precauciones para evitar la contaminación con agua, residuos de gasolina, diesel, biodiesel y óxido de hierro.

Existe transporte de gasolina pura y etanol por poliductos, no habiendo transporte de la mezcla por este medio. El combustible que está en la inter-fase etanol-gasolina, normalmente es incorporado a otros productos. Cada vez que el bombeo de la gasolina mezclada con etanol o del etanol parezca muy lento, deberán ser revisados los filtros y deberán ser cambiados. Si los filtros presentan obstrucción constante puede indicar humedad en el circuito de distribución u otra fuente de contaminación.⁹²

Brasil transporta etanol en poliductos desde 1976 y transportará, para el 2010, cerca de 2 millones de metros cúbicos, valor que deberá alcanzar los 4.5 millones en el 2012⁹³. Durante estos años de experiencia no se tienen noticias de corrosión en los poliductos brasileños, al contrario de los resultados norteamericanos, según Labrunie gerente de ductos, terminales y oleoductos de Transpetro (empresa del sistema Petrobrás responsable de la logística de distribución de los combustibles). Labrunie relata que, estudios realizados en Brasil indican que el etanol de maíz es más corrosivo que el etanol de caña, y de ahí el origen de las divergencias en las experiencias de ambos países.

⁹¹ ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, op. cit.

⁹² Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85. NREL-National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 2008. 06 Mai. 2009 <<http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/30849.pdf>>

⁹³ Labrunie, C.S. "Precisamos quebrar paradigmas". Revista Opiniões sobre o setor sucroalcooleiro, 2008. 20 Ago 2009< [http:// www.revistaopiniões.com.br](http://www.revistaopiniões.com.br) >

En la Tabla 16 se presenta información sobre los principales poliductos brasileños en operación que transportan cerca del 2% del volumen del etanol producido. Este volumen (año base: 2008) podría ser muy superior si hubiese más demanda por parte de los fabricantes de etanol, quienes podrían usar estos sistemas aunque éstos sean propiedad de Petrobrás y sean operados por la subsidiaria Transpetro.⁹⁴

Tabla 16: Principales poliductos brasileños que transportan etanol

Poliductos	Diámetro (en pulgadas)	Longitud (km)	Etanol Transportado (m ³ /año)
Osplan + Osrio	16	525	55000
Opasc	10	270	30000
Osvat	22	100	30000
Obati + Opasa	14	250	10000
Oslan II	24	160	8000
Olapa	12	100	3000

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Labrunie, 2008.

Una nueva inversión será realizada en Brasil, en las macro regiones productoras de etanol, con gran concentración de ingenios, o sea un “Sistema de colecta colectiva de la producción”. En este modelo los ingenios serán interconectados por ductos de plástico, formando una malla, que alimentara a las terminales de distribución. Este modelo es análogo al utilizado en la industria del petróleo, donde los campos de producción son muy espaciados⁹⁴.

A nivel mundial el transporte del etanol y sus mezclas a través de poliductos es poco utilizado, especialmente para evitar problemas de contaminación con agua. Existe también la posibilidad de contaminación de combustibles de aviación con etanol y agua.

El transporte en poliductos para mezclas etanol/gasolina puede ser viable técnicamente, mientras se realicen las inversiones necesarias que garanticen una línea de transporte completamente seca, lo cual se puede conseguir con sistemas de monitoreo e instalación de equipos adicionales para su filtración⁹⁵.

5.4.4 Medidas de Seguridad – Manejo de fugas y derrames

Los procedimientos de seguridad y equipos para el almacenamiento y transporte del etanol y sus mezclas son similares a los usados para la gasolina. Deben ser siempre utilizados equipos de protección personal y si hubiera contacto de la gasolina mezclada con etanol y/o del etanol anhidro con la piel, debe ser lavada con agua y jabón. El etanol es menos tóxico que la gasolina, no siendo cancerígeno, mientras que la gasolina mezclada con etanol presenta la misma toxicidad que la gasolina pura y debe ser manipulado con los mismos cuidados. Si hubiera fugas o derrames de gasolina mezclada con etanol, el problema deberá ser tratado de forma similar al de la gasolina pura, incluyendo los procedimientos con las autoridades ambientales.

⁹⁴ Ibidem.

⁹⁵ Thompson, op. cit., passim.

5.4.5 Medidas de Seguridad – Combate a incendios de la mezcla gasolina/etanol o etanol

Los cuidados para evitar incendios de etanol y la mezcla gasolina/etanol son los mismos aplicados a la gasolina, usando las mismas técnicas de combate al fuego (CO₂ y polvo químico). Se debe tener en cuenta que el fuego relacionado al etanol puro no genera humo y produce una llama muy clara, difícil de ser visualizada a la luz del día.⁴

El riesgo de aumentar electricidad estática debido a la presencia del etanol en la gasolina mezclada con etanol no ocurre, aunque el etanol tenga una conductividad eléctrica alta. Se debe tener especial atención en poner a tierra los tanques de manera eficiente. La fricción excesiva puede ser un problema, especialmente en tanques de cubierta flotante.

Debe evitarse la reparación de los tanques cerca de las rejillas de ventilación (salidas de productos volátiles del tanque) cuando estén en uso y se deben utilizar los mismos cuidados usados para gasolina.

5.4.6 Medidas de Seguridad – Drenaje del Etanol y Tratamiento de aguas residuales conteniendo etanol

El etanol es difícil de ser removido de los drenajes y aguas residuales por ser muy soluble en agua, por lo cual debe utilizarse un tratamiento biológico para tratar estos residuos acuosos antes de su disposición en el medio ambiente. Las bacterias que degradan el alcohol necesitan de varias semanas a un mes para que el tratamiento sea eficiente.

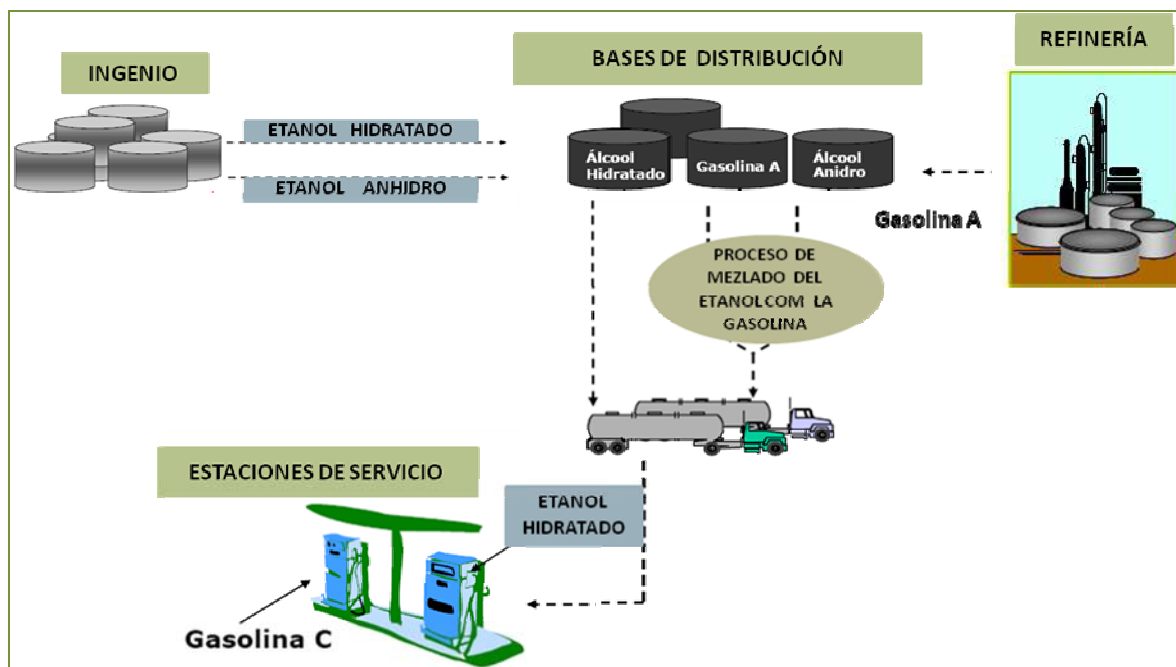
Con el paso del tiempo los microorganismos quedan más adaptados y la biodigestión ocurrirá a una velocidad mayor, subrayando que es recomendable un acompañamiento en laboratorio para determinar el contenido de etanol en agua.⁹⁴ Una alternativa viable es el envío de este residuo acuoso a estaciones de tratamiento municipal, pues, normalmente no hay tratamientos biológicos en las terminales.

5.4.7 Directrices para una mezcla de etanol en la gasolina – Experiencia Brasileña

En general, la mezcla de etanol en la gasolina no ocurre en la refinería para evitar problemas subsecuentes como ocurre en el transporte o almacenaje. El proceso de mezclado es responsabilidad de las terminales o bases de distribución. Normalmente existen tanques de gasolina pura (en el caso de Brasil: gasolina A) y de etanol anhidro en las terminales, provenientes de refinerías y de ingenios respectivamente.

El proceso de mezclado se hace durante el abastecimiento del camión, por bombeo de los componentes de la mezcla en las proporciones previamente definidas, conforme la Figura 6. Vale la pena recordar que, durante la mezcla hay un pequeño aumento volumétrico que debe ser considerado. En Brasil existe la comercialización de etanol hidratado (E100), que es consumido por los autos Flex.

Figura 6: Sistema de distribución de etanol y gasolina en Brasil y presentación de los procesos de mezclado



Fuente: Elaboración propia, adaptado de Gueiro⁹⁶

5.4.8 Directrices para Estaciones de Servicio

Los cuidados a ser considerados en las estaciones de servicio, como aspectos de seguridad durante el manejo y almacenaje de la gasolina mezclada con etanol en las estaciones de servicio, no difieren de los usados para la gasolina. Se debe dar una especial atención al control de humedad dentro de los tanques, especialmente durante el abastecimiento de estos.

En Brasil, con los cambios de las exigencias legales, hay un estricto control de los derrames, especialmente en la obligatoriedad de usar tanques con paredes dobles (Figura 5). Entre estas hay un sistema de detección de fugas que hace un monitoreo continuo de la estanqueidad del tanque.

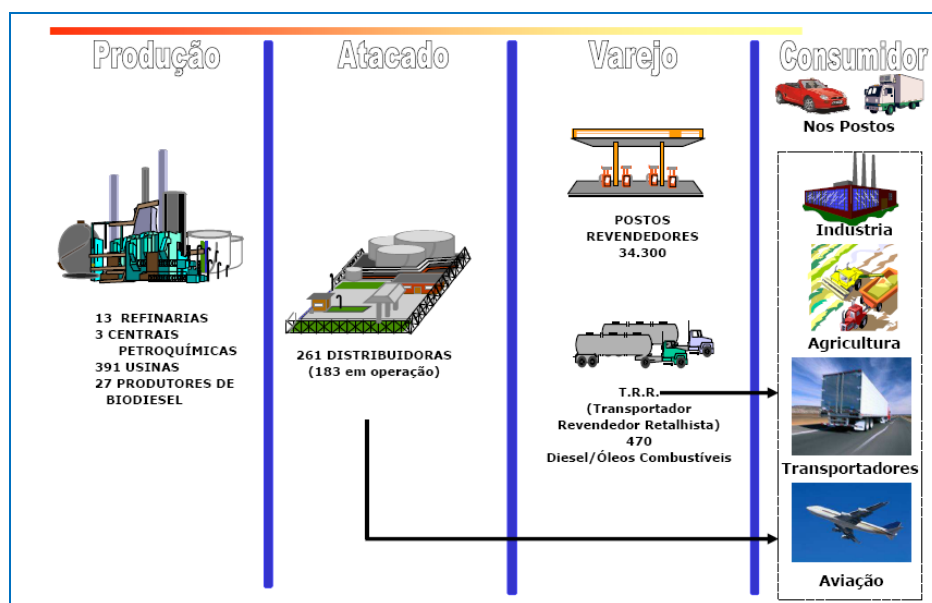
5.4.9 Control y Garantía de la Calidad de los Combustibles

El control de calidad de los combustibles debe ser tan riguroso cuanto más abierto sea el mercado, toda vez que para mercados monopolizados hay una actuación de pocos agentes económicos y consecuentemente menor posibilidad de haber adulteraciones.

En Brasil el mercado de combustibles está abierto a la presencia de la estructura marcada en la Figura 7, conforme informaciones del SINDICOM-Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustibles y Lubrificantes⁹⁷

⁹⁶ Gueiro E. "Paradigmas Globais: A experiência nos EUA e no Brasil". SINDICOM, Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes, 2007. 10 Ago 2009
<http://www.mp.go.gov.br/nat_sucroalcooleiro/documents/palestras/summit/evandro.pdf>.

Figura 7: Agentes del sector de combustibles en el mercado brasileño



Fuente: Elaboración propia, adaptado de Gueiro, 2007

Para la reglamentación y fiscalización de este sector, Brasil posee una agencia específica ANP- Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles ligada al Ministerio de Minas y Energía. Esta agencia entre muchas actividades, actúa en la elaboración de las especificaciones de los combustibles; coordina el Programa de Monitoreo de la Calidad de los Biocombustibles en las Estaciones de Servicio o Puestos Revendedores, así como las acciones que garantizan la calidad de los productos y, las acciones de fiscalización.

Entre las innumerables acciones de garantía de la calidad se destaca el uso de colorantes en el etanol anhidro, procurando dificultar la hidratación de éste para su venta como etanol hidratado combustible (E100), lo que es considerado delito fiscal y puede traer no conformidades en relación a la calidad.

Se destaca también el Programa Nacional de Marcación de Solventes, donde los solventes reciben marcadores químicos que podrán ser detectados, en laboratorios convenidos, en caso de que sean usados para adulterar las gasolinas.

Buscando controlar la calidad de los productos, la ANP regula en sus ordenanzas/resoluciones los siguientes procedimientos aplicables al sistema brasileño (Figura 6):

1. El productor (refinería) o importador de gasolina no podrá producir o comercializar la gasolina mezclada con etanol (gasolina C), sólo la gasolina A (sin etanol), que será vendida a las distribuidoras. Deberá mantener bajo su custodia una muestra testigo de la gasolina A comercializada, debidamente envuelta y sellada por un plazo de dos meses a partir de la fecha de comercialización, así como contar con su "Certificado de Calidad" con todas las pruebas establecidas en la reglamentación ANP- resolução 309, 2001⁹⁷ estos resultados estarán disponibles para la ANP por un plazo de dos meses para una posible fiscalización. La Copia del Certificado de Calidad deberá acompañarse de la

⁹⁷ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 309, op. cit. passim.

factura fiscal de venta.

2. Las plantas productoras de etanol anhidro e hidratado (ingenios) también tendrán las mismas obligaciones citadas arriba, siendo que todos los ensayos del etanol están descritos en la resolución ANP 36, 2005⁹⁸. Las plantas (ingenios) no podrán comercializar directamente con el consumidor, solo las distribuidoras lo harán. Las plantas deberán enviar mensualmente a ANP, un resumen de los resultados que reportados en los “Certificados de Calidad” con los valores mínimo, máximo, medio y el desvío de las siguientes características: acidez, conductividad eléctrica, masa específica, contenido alcohólico, potencial hidrogénico (alcohol hidratado), sulfato, hierro, cobre y sodio. Los análisis de sulfato, hierro, cobre y sodio serán realizadas quincenalmente en una muestra compuesta, preparada a partir de las muestras colectadas diariamente de los tanques en movimiento.
3. La mezcla de etanol en la gasolina sólo podrá ser realizada por las distribuidoras, quienes entonces podrán comercializar el combustible (E25) y el alcohol hidratado (E100), nunca gasolina pura o etanol anhidro. El distribuidor deberá certificar la calidad de la mezcla gasolina/etanol (E25) y emitir un “Boletín de conformidad” con las propiedades masa específica, datos de destilación y contenido de alcohol. Deberá sellar una muestra testigo, la cual será entregada a la estación de servicio, junto con el Boletín de Conformidad. El distribuidor deberá enviar mensualmente a la ANP un resumen estadístico informando el volumen de E25 comercializado y valores de masa específica y datos de destilación [valor máximo, valor mínimo, valor medio (media ponderada por los volúmenes comercializados) y desvío padrón]. El distribuidor también deberá mantener bajo su resguardo, por un plazo mínimo de 1 mes, una muestra testigo almacenada en un embalaje debidamente identificada y sellada, colectada al final del día, en cada tanque de alcohol etílico anhidro combustible en operación, acompañada del Certificado de la calidad emitido por la planta, siempre que haya un recibimiento de este producto.
4. Las estaciones de servicio, sólo pueden recibir combustibles si los camiones están debidamente sellados. Deben coleccionar un litro de muestra testigo de cada compartimento del camión para el análisis “in situ” si prefieren pueden hacer una transcripción de los datos provenientes del distribuidor. Los resultados de los análisis de calidad se reportan en el formulario denominado “Registro de Análisis de la Calidad”, los cuales están disponibles en las estaciones por seis meses. El revendedor minorista está obligado a realizar el análisis de la gasolina mezclada con etanol (aspecto, color, masa específica y contenido de alcohol) si es solicitado por el consumidor.
5. Las estaciones de servicio son fiscalizadas continuamente por laboratorios con convenios con la ANP (23 universidades y Centros tecnológicos federales y estatales), los resultados de los análisis son canalizados a la ANP, quienes programan las acciones fiscalización en aquellas estaciones donde se detectan problemas. Los laboratorios poseen elevada confiabilidad y competencia técnica (se encuentran acreditados por la norma ISO 17025- Competencia en Laboratorios de Ensayos y de Calibración) y son utilizados para análisis de las muestras de pruebas y contrapruebas en acciones de fiscalización.
6. Vale la pena resaltar que las pruebas exigidas para las refinerías, plantas e importadores coinciden con lo sugerido en la categoría I (punto 6.3 de este documento). Las pruebas

⁹⁸ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 36, op. cit. passim

exigidas para las distribuidoras coinciden con lo sugerido en la categoría II (punto 6.3) y las relacionadas a si las estaciones de servicio son iguales a los ensayos, a la categoría III.

7. Además de las acciones legales sobre control de calidad, las propias empresas de reventa de combustible tienen sus propios programas de monitoreo de calidad, con el uso de laboratorios móviles, donde se realizan las pruebas más simples, para certificar que el producto comercializado con su marca están dentro de las especificaciones. Algunas empresas usan también marcadores químicos que permiten identificar y rastrear el origen y la calidad del combustible.

Ciertamente no existe otro país que posea una diversidad de combustibles tan grande, en un mercado abierto, lo que justifica un programa de calidad tan atado, que ha permitido controlar los problemas en un país de dimensiones continentales. Mercados más cerrados, ciertamente necesitaran de controles menores, entre tanto, el modelo brasileño podrá auxiliar la elaboración de otros controles más adecuados a la realidad de cada país.

6 Infraestructura Básica Necesaria para el Análisis de Combustibles

La Tabla 17 presenta una lista de los principales materiales de laboratorio necesarios para satisfacer las pruebas más importantes de caracterización de combustibles (mezcla gasolina, etanol y alcohol anhidro), los precios por unidad están en dólares obtenidos a partir de cotizaciones en reales brasileños y convertidos a dólares americanos (base: julio de 2009). Se recomienda considerar lo siguiente:

- Los modelos y proveedores presentados no son las únicas opciones para cumplir normas específicas, sino equipos modernos y de calidad capaces de satisfacer completamente los requisitos exigidos por las normas.
- Los valores presentados fueron considerados para importación directa sin tasas. Esas tasas deben ser verificadas caso por caso dada la especificidad de la legislación aplicada.
- El laboratorio no necesita contar con todos los equipos enumerados en la lista, pero en algunos casos, dependiendo del número de muestras, necesitará adquirir más de un ejemplar del mismo equipo.
- Los motores CFR, equipos de costo elevado (más de USD\$S 200.000,00) no están cotizados en esta lista.
- En algunos casos se presentaron cotizaciones de distintos proveedores para el mismo equipo.
- Además, de los equipos se presentaron algunos materiales de consumo esenciales, a fin de dar una idea general clara de lo que se requiere para la ejecución de las pruebas fundamentales.

Tabla 17: Equipos, modelo/marca, proveedores y precios (en dólares americanos) para cumplir las normas de caracterización de combustibles

Item	Equipo/ Material	Norma	Marca	Modelo	Proveedor	Precio – U\$S
1	Densímetro para alcohol y sus mezclas con agua, banda 0.800 a 0.850 g/cm ³	NBR 5992 NBR 5995			Bioquímica	30.45
2	Termómetro para alcohol y sus mezclas con agua (graduación 0,5 °C con lecturas entre -10 y 40 °C - 250 mm de largo)	NBR 5994	Incoterm		Bioquímica	25.00
3	Probeta de vidrio 1000 mL				Bioquímica	13.64
4	Conductímetro equipado con célula de medición con constante aproximada de 0,1 cm ⁻¹ ;	ASTM D1125 NBR 10547	Digimed	DM 31	Datamed	2,315.91
				célula DMC-001M y K= 0,1cm		531.82
5	Solución patrón de conductividad		Digimed	146,9	Datamed	32.73

7	Béquer		Laborglas	cuello largo, altura 5,5cm, diámetro 3,50	Bioquímica	7.27
8	Medidor de pH con impedancia mínima de entrada de 10^{13} ohm y resolución de +/-0,1 – digital	NBR 10891	GEHAKA	PG1800	Datamed	534.09
		NBR 7353				
		ASTM E70				
9	Electrodo de vidrio combinado de doble unión, Ag/AgCl con electrolito de referencia y electrolito de medición, llenos con soluciones de KCl 3 mol L ⁻¹ acuosa saturada con AgCl, y LiCl 3 mol L ⁻¹ en etanol, respectivamente	NBR 10891 NBR 7353 ASTM E70	Analion	NSH7049	SOS	112.27
10	Solución tapón con pH de aproximadamente 7;	NBR 10891	Radiometer Análítica	pH Standard solution ph7,000 at 25" c/certificado	Sovereign	88.64
	Solución tapón con pH de aproximadamente 4;	NBR 7353	Radiometer Análítica	pH Standard solution ph4,005 at 25" c/certificado	Sovereign	88.64
	Solución de KCl 3 mol L ⁻¹ acuosa, saturada con AgCl;	ASTM E70			Omega	6.82
11	Béquer		Vidrolabor		Bioquímica	8.64
12	Densímetro automático según especificado en el inciso 6.1 de la Norma ASTM D4052	ASTM D4052	Anton Paar	DMA4500	Polimate	13,636.36
	Densímetro automático		KYOTO	DA500	ICR3	18,409.09
13	Jeringas con capacidad de 3mL a 5mL			BRAUN	Bioquímica	18.18
14	Densímetro de vidrio graduado en unidades de densidad o densidad relativa según Norma ASTM D1298, calibrado (diesel banda 0,800 a 0,850 y 0,850 a 0,950 g/cm ³) (gasolina banda 0,700 a 0,750 y 0,750 a 0,850 g/cm ³)	Resolución CNP 6 de junio de 1970 ASTM D1298		Diesel	Bioquímica	30.45
				Gasolina		
				Gasolina		
15	Termómetro de acuerdo con la ASTM D1298, calibrado	ASTM D1298	Incoterm	Alcohol	Bioquímica	118.18
				diesel/gasolina		41.82

16	Probeta de vidrio con diámetro interno de 25 mm, superior al del densímetro de vidrio, con altura suficiente para contener la muestra en un nivel que, estando el densímetro en equilibrio, queda con la extremidad inferior a por lo menos 2,5 cm arriba del fondo de la probeta 1000 mL	ASTM D1298	Laborglas		Bioquímica	18.18
17	Baño de temperatura constante y de dimensiones tales que, en caso necesario, puede acomodar la probeta con la muestra completamente sumergida.		Julabo	EH-39	ICR3	2,590.91
18	Probeta de vidrio calibrada de 100,0 mL, graduada en subdivisiones de 1,0 mL, con boca esmerilada y tapa.	NBR 13992			RED	50.00
19	Probeta de vidrio de 1 L o béquer de 1 L.		Laborglas		Bioquímica	13.64
20	Destilador automático compuesto de: condensador, baño de enfriamiento, fuente de calentamiento, sistema para medición y registro automático de la temperatura y de los volúmenes recuperados asociados en el cilindro colector, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	HDA627 código 0627.000-00	Pensalab	23,636.36
			Tanaka	AD86	ICR3	17,272.73
21	Probeta de vidrio con base de metal con capacidad para 100,0 mL para recoger el destilado;	ASTM D 86	Herzog	código 511-003	Pensalab	195.35
22	Gotero	ASTM D86	Herzog	código 301.016	Pensalab	88.26
23	Balón de destilación con capacidad para 100 mL, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	código 510-009	Pensalab	121.90
24	Balón de destilación con capacidad para 125 mL, de acuerdo con la ASTM D86	ASTM D 86	Herzog	código 510.005 c/bocal recto	Pensalab	68.35
25	Sensor de temperatura PT100 calibrado	ASTM D 86	Herzog	código 636-077 c/certificado en 03 puntos	Pensalab	1,234.04
26	Dispositivo centralizador de PT100 p/destilador c/bocal recto	ASTM D 86	Herzog	código 413-220	Pensalab	159.01
27	Placas de soporte del balón de destilación en cerámica para gasolina y solventes;	ASTM D 86	Herzog	código 305.052 c/38mm	Pensalab	135.93
				código 305053 c/50mmm		

28	Probeta de 5 mL calibrada para medir el residuo (destilador)	ASTM D 86		Clase "A"	RED	34.09
29	Analizador por fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDX)	ASTM D4294	Shimadzu	EDX800	Shimadzu	54,545.45
			Tanaka	RX-360SH	ICR3	25,545.45
30	Dibutilazufre PA, con certificado declarando el contenido de azufre;	ASTM D4294	Merck	frasco c/100 mL	Merck	173.18
31	Aceite mineral conteniendo menos de 2 mg/Kg de azufre;	ASTM D4294	Conostan		Danon	409.09
32	Célula portamuestra (vasos)	ASTM D4294		SC4031	Anacom	118.18
33	Película fina tipo mylar (6 micrones) caja c/1000 unidades	ASTM D4294	Anacon	TF160-2510	Anacom	159.09
			Shimadzu		Shimadzu	285.38
34	Balanza analítica calibrada, 04 decimales	ASTM D4294	Mettler	Modelo AB204 SRF	Micronal	5,000.00
35	Analizador portátil de gasolina Petrospec - GS 1000	ASTM D 6277	Petrospec	BTGS1000 plus	Pensalab	26,818.18
36	Filtros de combustible de teflón p/ Petrospec	ASTM D 6277	Petrospec	código BTGS 1420 código 3926.90.90	Pensalab	122.54
37	Impresora acoplada al equipo		HP		Pensalab	363.64
38	Período de Inducción c/04 bombas p/prueba en bloque de aluminio	ASTM D525, D873, D942	E.Technol	AD0525-530	Pensalab	25,000.00
	Período de Indução c/04 bombas y 04 manómetros digitales		Petrospec	OBA-1/T	ICR3	25,454.55

39	Bomba para período de inducción sin manómetro		AISI	código AD0525.0000	Pensalab	2,090.91
40	Manómetro para período de inducción (cabeza de transductor de presión c/cable y conexión)			código AD0525-S11	Pensalab	2,347.35
	Manómetro digital para período de inducción				ICR3	2,636.36
41	Equipo para grado de goma	ASTM D381	Herzog	código 9151.000-01	Pensalab	8,181.82
			Petrospec		ICR3	14,090.91
42	Manómetro para grado de goma		Herzog	código 307.027	Pensalab	696.90
43	Equipo para presión de vapor		Herzog	código 0971.000-00	Pensalab	16,818.18
	Mini-presión de vapor automático	ASTM D323 D4953	GRABNER	CCA-VPSH	ICR3	15,500.00
44	Equipo para prueba de corrosión en cobre	ASTM D130 DIN 51759 IP154	Herzog	código 9011.000-00	Pensalab	10,000.00

	Baño para prueba de corrosión en lámina de cobre	ASTM D130	Petrospec		ICR3	6,954.55
45	Analizador de gasolina	ASTM D4052	GRABNER	IROX2000	ICR3	29,090.91
46	Cromatógrafo a gas con detector FID		Varían			40,000.00
47	Sistema de Extracción para laboratorio					150,000.00

Fuente: Elaboración propia

7 Recomendaciones

Las especificaciones de un combustible son resultado del seguimiento histórico de la calidad de los productos que pueden ser producidos en el parque industrial de un país, de tendencias internacionales, de adelantos tecnológicos proporcionados por la industria de automóviles y de cuestiones estratégicas, entre otras. Se trata de un asunto que merece el seguimiento continuo de equipos multidisciplinarios. Frente a ese hecho, caben algunas recomendaciones:

- a) Hacer un levantamiento continuo de las composiciones de las gasolinas producidas en México, cuantificando los grados de parafinas, aromáticos, olefinas y nafténicos, así como el grado de azufre y benceno, para ayudar a modificaciones futuras de las especificaciones.
- b) Crear, también, una base de datos de los parámetros de volatilidad de las gasolinas y de sus mezclas con etanol, o sea, presión de vapor y curva de destilación, con el mismo objetivo citado en el punto anterior.
- c) Hacer un levantamiento continuo de la calidad del etanol producido en México para auxiliar modificaciones a los límites de los parámetros de calidad en próximas revisiones de la especificación.
- d) Evaluar la necesidad de regular la calidad del etanol hidratado, lo que solo se justifica si hubiera un mercado establecido para este intermediario, ya que es la materia prima del proceso de producción del etanol anhidro. La garantía de calidad de un etanol hidratado implica, que la garantía del etanol anhidro esté dentro de sus especificaciones.
- e) Trabajar de manera conjunta en la especificación de la gasolina regular y de la gasolina mezclada con etanol, es decir:
 - Determinar los parámetros de octanaje para la mezcla gasolina/etanol, en lugar de establecer este parámetro para la gasolina regular. Evaluar la posibilidad de excluir de la especificación de una gasolina mezclada con etanol uno de los valores de octanaje, especificando apenas dos; MON y RON o MON y IAD.
 - Determinar la estabilidad de oxidación -período de inducción a 100°C para la mezcla gasolina/etanol en lugar de la gasolina regular.
 - Aumentar gradualmente la estabilidad de la oxidación necesaria para la gasolina mezclada con etanol.
 - Aumentar gradualmente el contenido de alcohol en la gasolina.
- f) Establecer que, el grado de etanol en la gasolina mezclada con etanol esté obligatoriamente determinado cuando este producto sea entregado en las estaciones de servicio, a fin de uniformizar el producto comercializado. También se puede realizar la prueba de aspecto visual (evitar que la mezcla gasolina/etanol contenga partículas en suspensión provenientes de la producción del etanol, separación de fases o agua soluble) y masa específica.
- g) Monitorear la calidad del etanol anhidro continuamente, sobre todo al iniciar el proceso de mezcla, garantizando la adecuación a la especificación.
- h) Desalentar la producción de etanol en destilerías de cobre.
- i) Organizar grupos de estudio con empresas manufactureras de automóviles y fabricantes de combustibles para discutir especificidades técnicas y minimizar problemas para el consumidor, de forma similar a lo que se está haciendo, con éxito, en Brasil.

- j) Para la manipulación/bombeo de etanol anhidro, utilizar, en lo posible, materiales poliméricos más inertes como gomas con aditivos o mezclas de polímeros, además de polímeros de ingeniería como viton, teflón, neopreno, fluorel y otros a fin de reducir el mantenimiento de los equipos. Si no es posible, entonces se deben intensificar las inspecciones de mantenimiento a fin de minimizar problemas y recabar datos históricos para fundamentar futuras decisiones.
- k) Reglamentar el proceso de mezcla de etanol en la gasolina a manera de evitar actividades de mezclado clandestino.
- l) Implementar un programa de control de calidad de las líneas de distribución del etanol y de la gasolina mezclada con etanol buscando monitorear la presencia de agua, minimizándola. El cual debe ser hecho para el control de la corrosión.
- m) Implementar un programa de monitoreo de calidad de los combustibles a fin de detectar adulteraciones o no conformidades. En Brasil, este trabajo se realiza con éxito a través de acuerdos entre los laboratorios de las universidades, montados especialmente para esa finalidad, y la agencia reguladora (ANP). Este modelo permite colocar profesionales académicos calificados al servicio de la sociedad y de los gobiernos garantizando el monitoreo imparcial y un mejoramiento permanente de la calidad de los combustibles comercializados

Anexo

Tabla 18: Métodos de ensayo para caracterización del alcohol etílico anhidro combustible-AEAC

MÉTODO	TÍTULO
NBR 5992	Determinação da massa específica e do teor alcoólico do Álcool Etílico e suas misturas com água. Determinación de la masa específica y del grado alcohólico del Alcohol Etílico y sus mezclas con agua.
NBR 9866	Álcool Etílico – Verificação da alcalinidade e determinação da acidez total. Alcohol Etílico – Verificación de la alcalinidad y determinación de la acidez total.
NBR 10422	Álcool Etílico – Determinação do Teor de Sódio por Fotometria de Chama. Alcohol Etílico – Determinación del Grado de Sodio por Fotometría de Llama.
NBR 10547	Álcool Etílico – Determinação da Condutividade Elétrica. Alcohol Etílico – Determinación de la Conductividad Eléctrica.
NBR 10893	Álcool Etílico – Determinação do Teor de cobre por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Alcohol Etílico – Determinación del Grado de cobre por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
NBR 10894	Álcool Etílico – Determinação dos íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica. Alcohol Etílico – Determinación de los iones cloruro y sulfato por cromatografía iónica.
NBR 10895	Álcool Etílico – Determinação do teor de íon cloreto por técnica potenciométrica. Alcohol Etílico – Determinación del grado de ion cloruro por técnica potenciométrica.
NBR 11331	Álcool Etílico – Determinação do teor de ferro por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Alcohol Etílico – Determinación del grado de hierro por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
NBR 12120	Álcool Etílico – Determinação do teor de sulfato por volumetria. Alcohol Etílico – Determinación del grado de sulfato por volumetría.
NBR 13993	Álcool Etílico – Determinação do teor de hidrocarbonetos. Alcohol Etílico – Determinación del grado de hidrocarburos.
NBR 8644	Álcool Etílico Combustível – Determinação do residuo por evaporação
ASTM D 512	Chloride Ion in Water. Ion Cloruro en Agua.
ASTM D 1125	Electrical Conductivity and Resistivity of Water. Conductividad Eléctrica y Resistividad del Agua.
ASTM D 1613	Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer and Related Products. Acidez en Solventes Volátiles e Intermediarios Químicos Usados en Pintura, Barniz, Laca y Productos Relacionados.
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. Densidad y

	Densidad Relativa de los Líquidos por Medidor Digital de Densidad.
ASTM D 5501	Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gás Chromatography. Determinación del Contenido de Etanol del Etanol Combustible Desnaturalizado por Cromatografía de Gas.
ASTM D6423	Standard Test Method for Determination of pHe of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol (Ed75-Ed85)
ASTM D381	Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation
ASTM D7319	Standard Test Method for Determination of Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography
ASTM D7328	Standard Test Method for Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection
ASTM E203	Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration
ASTM D2622	Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
ASTM D5453	Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D32231	Standard Test Method for Phosphorus in Gasoline
ASTM 1688	Tentative Method of Test for Copper in High-Purity Water
ASTM D3120	Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
EN 15489	Ethanol as a blending component for petrol. Determination of water content. Karl Fischer coulometric titration method
EN 15487	Ethanol as a blending component for petrol. Determination of phosphorus content. Ammonium molybdate spectrometric method
EN 15488	Ethanol as a blending component for petrol. Determination of copper content. Graphite furnace atomic absorption spectrometric method
EN 15721	Ethanol as a blending component for petrol. Determination of higher alcohols, methanol and volatile impurities. Gas chromatographic method
EN15492	Ethanol as a blending component for petrol - Determination of inorganic chloride and sulfate content - Ion chromatographic method.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 19: Métodos ASTM de ensayo para caracterización del gasohol.

	TÍTULO
NBR 13992	Gasolina Automotiva – Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC). Gasolina para Automóviles - Determinación del Grado de Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC).
ASTM D 4057	Standard Practice of Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. Práctica Estándar para Muestreo Manual de Petróleo y Productos de Petróleo.
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products. Método de Prueba Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Atmosférica.
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test. Método de Prueba Estándar para Detección de Corrosión en Cobre para Productos de Petróleo por la Prueba de Empañamiento de la Tira de Cobre.
ASTM D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation. Método de Prueba Estándar para Contenido de Goma en Combustibles por Evaporación de Chorro.
ASTM D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). Método de Prueba Estándar para Estabilidad de Oxidación de Gasolina (Método del Período de Inducción).
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. Método de Prueba Estándar para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por el Método del Hidrómetro.
ASTM D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption. Método de Prueba Estándar para Tipos de Hidrocarburos en Productos Líquidos de Petróleo por Absorción de Indicador Fluorescente.
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. Método de Prueba Estándar para Azufre en Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.
ASTM D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Research Method. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Investigación en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa.
ASTM D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Motor Method. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Motor en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa.
ASTM D 3237	Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Plomo en Gasolina por Espectroscopia de Absorción Atómica.
ASTM D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography. Método de Prueba Estándar para Determinación de Benceno y Tolueno en Gasolina Final para Motor y en Gasolina de Aviación por Cromatografía de Gas.
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquid by Digital Density Meter. Método de Prueba

	Estándar para la Densidad y Densidad Relativa de Líquidos mediante Medidor Digital.
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Azufre en Petróleo y Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.
ASTM D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenated Blends (Dry Method). Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor en Gasolina y Mezclas de Gasolina Oxigenada (Método Seco).
ASTM D 323	Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method). Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Método Reid).
ASTM D 6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy. Método de Prueba Estándar para Determinación de Benceno en Combustible para Motores a Chispa por Espectroscopia de Infrarrojo.
ASTM D 287	Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)
ASTM D 4952	Standard Test Method for Qualitative Analysis for Active Sulfur Species in Fuels and Solvents (Doctor Test)
ASTM D 3227	Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)
ASTM D 3606	Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
ASTM D 1319	Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
ASTM D 4815	Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C ₁ to C ₄ Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography
ASTM D 3120	Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
ASTM D 5190	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
ASTM D 5191	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
ASTM D 5443	Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography
ASTM D 5453	Standard Test Method for Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence
ASTM D 5482	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method - Atmospheric)

Fuente: Elaboración propia

**Tabla 20: Normas Brasileñas expedidas por la ANBT -
Asociación Brasileña de Normas Técnicas para análisis de gasolina automotriz.**

Método ABNT	TÍTULO
MB 424	Produtos Líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB 457	Combustível - Determinação das características antidetonantes - Índice de octano - Método motor
NBR 4149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor - Método seco
NBR 6563	Gás Liqüefeito de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de enxofre - Método da lâmpada
NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa °API - Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação das propriedades de destilação
NBR 13992	Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14156	Produtos de Petróleo - Determinação da pressão de vapor - Minimétodo
NBR 14359	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)

Fuente: ANP, resolução 309, 2001⁹⁹

⁹⁹ ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução 309, op. cit., passim.

Bibliografía

- ABNT. 2009. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 02 Jan.2009 <http://www.abnt.org.br>
- ANFAVEA. 2009. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotivos. São Paulo. 20 Fev. 2009 <http://www.anfavea.com.br>
- ANP. 2009. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, “Resolução 36-06/12/2005”. 02 Jan.2009 <http://www.anp.gov.br>
- ANP. 2009. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, “Resolução 309-27/12/2001” 05 Jan. 2009 <http://www.anp.gov.br>
- ASTM D4806 - 09 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, 2009.
- ASTM D4814 -09b Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.
- ASTM D5798 - 09B Standard Specification for Fuel Ethanol (Ed75-Ed85) for Automotive Spark-Ignition Engines, 2009.
- Biopolietileno Baseado em Etanol, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, 2009. 2 Ago. 2009 < <http://www.scielo.br/pdf/po/v19n2/v19n2a04.pdf>>
- CONFAB. 2009. Confab Equipamentos. 20 Abr.2009 <http://www.confabequipamentos.com.br>
- EN228 - Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods gasoline (2004)
- EN15376- Automotive Fuels - Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods - European Norms, 2008.
- Ethanol Guidelines from the Worldwide Fuel Charter Committee, ACEA. Brussels, 20. 05 Jun.2009 <http://www.acea.be>
- French R.; Malone, P. “Phase equilibria of ethanol fuel blends.” Fluid Phase Equilibria, 228-229(2005): 2740.
- Goldemberg, J. and Guardabassi, P. “Are biofuels a feasible option?” Energy Policy, vol 37, issue 1 (2009):10-14.
- Goldemberg, J. “ Prefacio”., Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Ed. Horta Nogueira. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. p.14. 02 mai. 2009 <http://www.bioetanoldecana.org>
- Gueiro E. “Paradigmas Globais: A experiência nos EUA e no Brasil”. SINDICOM, Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes, 2007.10 Ago 2009 http://www.mp.go.gov.br/nat_sucroalcooleiro/documents/palestras/summit/evandro.pdf
- Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85. NREL-National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 2008. 06 Mai. 2009 <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/30849.pdf>
- Horta Nogueira, L. A. et al. Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. p.27,41-52, 69-101, 125-

- 132, 153-160,181-236. 02 mai. 2009 <http://www.bioetanoldecana.org>
- Joseph Jr., H. “Long Term Experience from Dedicated and Flex-fuel Ethanol Vehicles in Brazil”. Clean Vehicles and Fuels Symposium, 2005. Stockholm. 28 jul. 2009 <http://www.managenergy.net/conference/0511cvf/joseph.pdf>.
 - Labrunie, C.S. “Precisamos quebrar paradigmas”. Revista Opiniões sobre o setor sucroalcooleiro, 2008. 20 Ago 2009 <http://www.revistaopiniões.com.br>
 - Macedo, I.C, et al. “Balanço das Emissões de Gases do Efeito Estufa na Produção e no Uso do Etanol no Brasil”. Secretaria do Meio Ambiente, Governo de São Paulo, 2004 apud Horta Nogueira, L.A. et.al.. Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. BNDES, 2008. p.27. 02 mai. 2009. <http://www.bioetanoldecana.org>
 - Motor Gasolines Technical review, Chevron Technical Bulletin. 12 Fev 2009 http://www.chevron.com/products/ourfuels/prodsv/fuels/documents/69083_MotorGas_Tech%20Review.pdf
 - Pasa, V. M.D. 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, LC/MEX/L.741/Rev.1, 2006. 10 Mar. 2009 <http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/6/26436/L741-1.pdf> y <http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/6/26436/L741-2.pdf>
 - Pereira, R.C.C and Pasa V. M. D. “Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline”. Energy & Fuels 19 (2005): 426-432.
 - Pereira R.C.C and Pasa V. M. D. “Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline”. Fuel 85 (2006):1860-1865.
 - Pereira, R.C.C. Estudo dos Parâmetros que Influenciam na Formação de Goma de Gasolinas Automotivas, dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
 - Pumphrey J. A., Brand J. I. AND Scheller W. A. “Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends”. Fuel 79 (2000): 1405-1411.
 - Research and Markets- Europe`s Ethanol Market Potential. 20 ago.2009 http://www.researchandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=607430&t=d&cat_id=
 - Renewable Fuel Standard Program - US Environmental Protection. 15 Mai.2009 <http://www.epa.gov/otaq/renewablefuels/index.htm>
 - Silva R.,Cataluna R., Menezes E. W.,Samios D. and Piatnicki C. M. S. “Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline”. Fuel 84(2005): 951-959.
 - Szwarc, A. Panel II Biofuels. IPC`S Fall Seminar Sustainability in the Food & Agricultural Sector. Strafford – Upon- Avon, 2007. 16 Jul. 2009 http://www.agritrade.org/events/speeches/40th_seminar/Szwarc.ppt
 - “Technical Background for Harmonised Fuel Recommendations- Gasoline”. Worldwide Fuel Charter. Fourth edition, Brussels, 2006, p.25. 25 Jul 2009 <http://www.naamsa.co.za/unleaded/WWFC%204%20Sep%202006.pdf>
 - Thompson, N. D. et all. Guidelines for Blending and Handling Motor Gasoline Containing

up to 10% v/v Ethanol. CONCAWE report nº 3/08, Brussels, 2008.15 Ago. 2009
<http://www.concawe.org>

- UNICA_- União da Indústria de Cana de Açúcar, São Paulo, 2009. 10 Jun 2009
<http://www.unica.com.br>
- United States of America. Energy Independence and Security Act of 2007. Public Law 110-140-december, 19, 2007. 05 jul2009 http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=110_cong_public_laws&docid=f:publ140.110.pdf
- White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards-Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America- Bioethanol Task Force Report, 2007. 02 Feb.2009 <http://www.anp.gov.br>
- Worldwide Fuel Charter Fourth edition (2006). ACEA. Brussels, 60. 25 jul 2009
<http://www.naamsa.co.za/unleaded/WWFC%204%20Sep%202006.pdf>



Vivir Mejor