http://dx.doi.org/10.18623/rvd.v23.n2.4354

ETANOL EN COMBUSTIBLES: DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA EN MODALIDAD CONTINUA VS. VALORACIÓN REDOX DESDE UNA PERSPECTIVA VERDE

ETHANOL IN FUELS: CONTINUOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION VS. REDOX TITRATION FROM A GREEN PERSPECTIVE

Artículo recibido el: 8/29/2025
Artículo aceptado el: 11/28/2025

Arely Monserrat López Martínez*
*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, Mexico
Orcid: https://orcid.org/0000-0002-4186-0782
arely.lopez@ciqa.edu.mx

Miguel Velázquez Manzanares**
**Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México
Orcid: https://orcid.org/0000-0002-5125-1040
miguel_velazquez@uadec.edu.mx

Judith Amador Hernández**
**Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México
Orcid: https://orcid.org/0000-0003-1873-024X
judith.amador@uadec.edu.mx

The authors declare that there is no conflict of interest

Resumen

Los biocombustibles son un recurso cada vez más difundido internacionalmente para el reemplazo parcial de los combustibles fósiles en vehículos con motores de combustión interna. En este trabajo se desarrolla un nuevo método analítico para la determinación del hidrocarburo oxigenado etanol en combustibles fósiles de uso vehicular. A través de una microextracción líquido-líquido dispersiva previamente reportada, el etanol se transfiere de la matriz orgánica hacia fase acuosa, en la que se cuantifica mediante su oxidación con dicromato de potasio en medio ácido; la reacción química se desarrolla en continuo a través de un sistema de inyección en flujo, con detección espectrofotométrica soportada en la reducción del cromo. Finalmente, se comparan dos métodos para la determinación de etanol en fase acuosa en muestras fortificadas de gasolinas y diésel: a) un procedimiento en batch con detección potenciométrica mediante retrovaloración del exceso de dicromato de potasio con sulfato ferroso amoniacal, y b) un procedimiento en continuo por inyección en flujo con detección espectrofotométrica. Se observa que sin bien ambas metodologías arrojan resultados estadísticamente equivalentes, el método en continuo ofrece mayores ventajas por alinearse a los Principios de la Química Analítica Verde.

Keywords: *Biofuels. Comparative Analysis. Green Analytical Chemistry.*

Abstract

Biofuels are increasingly widespread internationally as a partial replacement for fossil fuels in vehicles with internal combustion engines. In this work, a new analytical method is developed to determine ethanol, an oxygenated hydrocarbon, in vehicle fuels. Through a previously reported dispersive liquid-liquid microextraction, ethanol is transferred from the organic matrix to the aqueous phase, where it is quantified by oxidation with potassium dichromate in an acidic medium. Chemical reaction occurs continuously in a flow injection system, with spectrophotometric detection supported by chromium reduction. Finally, two methods for determining ethanol in the aqueous phase in fortified gasoline and diesel samples are compared: a) a batch procedure with potentiometric detection by back titration of excess potassium dichromate with ferrous ammonium sulfate, and b) the continuous flow injection procedure with spectrophotometric detection. It is observed that although both methodologies yield statistically equivalent results, the continuous method offers greater advantages because it aligns with the Principles of Green Analytical Chemistry.

Este trabalho está licenciado sob uma licença Creative Commons

Palabras clave: Análisis Comparativo. Biocombustibles. Química Analítica Verde.

1 INTRODUCCIÓN

La producción de biocombustibles figura entre las estrategias clave para alcanzar la meta de Cero Emisiones Netas para el 2050 y, con ello, mitigar el cambio climático, así como para perseguir la soberanía energética de muchos países. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA, *International Energy Agency*), el uso de biocombustibles evitó el consumo de 2 millones de barriles de petróleo diarios en 2022, lo que representó el 4 % de la demanda del sector del transporte, especialmente de vehículos ligeros; además, gran parte de estos recursos energéticos se produjeron en los propios países de consumo, lo que redujo sus costos. Por otro lado, países como Argentina, Brasil y la India han incrementado significativamente su producción, gracias a la disponibilidad de materias primas (residuos y cultivos no destinados a consumo humano), cadenas de producción competitivas, redes de distribución eficientes y políticas internas flexibles, en contraposición a su alta dependencia de las importaciones de combustibles petrolíferos (IEA, 2023).

Entre tales biocombustibles, destaca el bioetanol como combustible de combustión limpia, capaz de reemplazar parcialmente a los combustibles fósiles en vehículos con motor de encendido por chispa. Esto se debe a que la adición de etanol a la gasolina en bajas proporciones, como E5 y E10 (5 y 10 % de etanol anhidro), mejora el índice de octano del combustible y su contenido de oxígeno, lo que, a su vez, incide en un mayor rendimiento del motor. Además, presenta un calor de vaporización mayor, lo que aumenta la eficiencia de llenado del cilindro. Por otro lado, permite la combustión a baja temperatura, lo que reduce las emisiones de gases contaminantes, como el monóxido de carbono (CO). Es importante destacar que la mayoría de los motores de gasolina convencionales no presentan problemas técnicos con el uso de mezclas de gasolina con bajos porcentajes de etanol (también llamado gasohol), si bien proporciones mayores de biocombustible (como en E85) sólo pueden usarse en motores adaptados para ello. Además, el uso de etanol hidratado se ha extendido en países con climas tropicales y subtropicales (Iodice *et al.*, 2021; *United Nations Industrial Development Organization* [UNIDO], 2022).

En el marco del III Simposio Internacional de Biocombustibles, auspiciado por la Plataforma Mesoamericana de Cooperación Sur-Sur en octubre del 2025, el Director General de la Asociación para la Movilidad con Biocombustibles en México AC manifestó que es imperativa la modificación de la NOM-016-CRE-2016 Especificaciones de calidad de los petrolíferos, para el incremento de la proporción de etanol en combustibles en México, con el fin de alinearse a tendencias internacionales que promueven una producción más limpia en materia de energéticos (Galo, 2025). Actualmente, la NOM-016-CRE-2016 establece que se permite un contenido máximo de 5.8 % de etanol anhidro en las gasolinas en el territorio mexicano, con excepción de las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey (Comisión Reguladora de Energía [CRE], 2016). Si bien ha habido iniciativas en México para incrementar la proporción de este biocombustible en las gasolinas, estas no han prosperado, aun cuando se reconozca su pertinencia. Por ejemplo, en las Consideraciones Generales sobre la Producción y Mezcla del Etanol y Bioetanol en Estados Unidos y en México (Guerrero *et al.*, 2022), se reconoce que la mayor parte de la gasolina que circula actualmente en Estados Unidos de Norteamérica contiene del 10 al 15 % de etanol anhidro, lo cual ha sido aprobado por la Agencia de Protección Ambiental por reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, abatir costos en la producción de combustibles y ofrecer nuevas estrategias que conducen a la independencia energética.

Desde el punto de vista analítico, la determinación de alcoholes de bajo peso molecular y compuestos oxigenados en combustibles como la gasolina se lleva a cabo convencionalmente por cromatografía de gases, debido a la baja volatilidad de los compuestos, así como la gran selectividad de la técnica. Tal es el caso de los métodos ASTM D4815-22 (ASTM International, 2022), ASTM D5599-22 (ASTM International, 2022a) e ISO 22854:2025 (*International Organization for Standardization [ISO]*, 2025). También existen métodos analíticos no oficiales, como los reportados por Lutz *et al.* (2014) y Borille *et al.* (2015). Estos análisis químicos son importantes para evaluar si la composición de los combustibles se ajusta a las directrices regulatorias, así como para evitar separación de fases y problemas con el desempeño de los motores. Sin embargo, ante el costo y complejidad del análisis, resulta de utilidad disponer de métodos analíticos más simples, rápidos y económicos.

En este trabajo, se presenta el desarrollo de un nuevo método para la determinación de etanol en combustibles fósiles, basado en su micro-extracción líquido-

líquido dispersiva hacia fase acuosa previamente reportada, donde se oxida con dicromato de potasio en medio ácido para su cuantificación en continuo por inyección en flujo con detección espectrofotométrica. Este método se compara con un método potenciométrico por retrovaloración mediante la prueba t pareada (P=0.05), encontrándose resultados estadísticamente equivalentes. Finalmente, se comparan ambos métodos desde la perspectiva de la Química Analítica Verde, utilizando indicadores de materia y energía, la Eco-Escala Analítica y su sostenibilidad analítica con AGREE.

2 METODOLOGÍA

2.1 Instrumentación

Se usó un espectrofotómetro UV/Vis (Agilent Technologies, Cary 300), así como un potenciómetro con electrodo redox (Orion), una parrilla de calentamiento con agitación magnética (Bransted Thermolyne), un baño ultrasónico (Branson), una centrífuga de laboratorio (CRM Globe), una balanza analítica (Oaurus). Para la inyección en flujo, se utilizaron una bomba peristáltica (Gilson), una válvula de inyección manual de seis puertos (Rheodyne) y una celda de flujo de cuarzo de 18 µL (Hellma), así como tubos y conectores químicamente inertes.

2.2 Reactivos y materiales

Todos los reactivos fueron al menos de grado analítico; el agua fue tridestilada. Para la valoración potenciométrica se prepararon disoluciones patrón de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0.14 M en ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10 % v/v y de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) 0.42 M en ácido sulfúrico al 10 % v/v. Para la determinación espectrofotométrica, se preparó una disolución de dicromato de potasio 0.3 M en ácido sulfúrico al 20 % v/v.

2.3 Procedimiento

2.3.1 Microextracción líquido-líquido de etanol

Se utilizó el procedimiento propuesto por López-Martínez *et al.* (2018). En matraces volumétricos de 5 mL se adicionan volúmenes variables de etanol y 2 mL de hexano, completándose el volumen hasta el aforo con gasolina. Cada muestra se introduce en el baño ultrasónico durante 10 min para su homogeneización. Posteriormente, en tubos eppendorf de 1.5 mL se mezclan 0.5 mL de la mezcla anterior y 0.5 mL de agua. Se llevan las muestras al baño ultrasónico durante 15 min y se centrifugan a 8 000 rpm durante 15 min. Se recupera la fase acuosa para su análisis posterior.

2.3.2 Determinación de etanol por valoración potenciométrica

En un matraz erlenmeyer de 125 mL se adicionan 5 mL de dicromato de potasio al 0.14 M, 70 mL de ácido sulfúrico al 10 % v/v en agua y 0.3 mL de la fase acuosa extraída conteniendo etanol. La mezcla se calienta en condiciones de reflujo a 60 °C durante 30 min. Posteriormente, se deja enfriar y se valora el exceso de dicromato con sulfato ferroso amoniacal 0.42 M, de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ + 3C_2H_5OH \rightarrow 4Cr^{3+} + 11H_2O + 3CH_3COOH \quad (1)$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (2)$$

2.3.3 Determinación de etanol por inyección en flujo y espectrofotometría UV-Vis

En la Figura 1 se muestra el sistema de inyección en flujo *(FI, Flow Injection)* utilizado para la determinación automatizada por espectrofotometría del etanol. Se basa en la reacción 1, en la que el Cr^{6+} de color naranja cambia a verde al reducirse a Cr^{3+}; finalmente, la concentración del ión Cr^{3+} es proporcional a la concentración de etanol en la muestra. Con la válvula en posición de inyección, se inserta la muestra a través de una jeringa y se llena el bucle de 20 µL, mientras el dicromato de potasio, en medio ácido, es impulsado por la bomba peristáltica a través del sistema hasta llegar al detector, donde

puede registrarse la línea base. Con la válvula en posición B, la muestra con etanol es transportada con agua hacia el punto de confluencia, donde se encuentra con el dicromato de potasio en medio ácido para reaccionar tras el calentamiento del reactor; el registro continuo de la señal se realiza a 580 nm, en el máximo de absorción del Cr^{3+}, considerando la altura del pico en el fiagrama como la señal analítica.

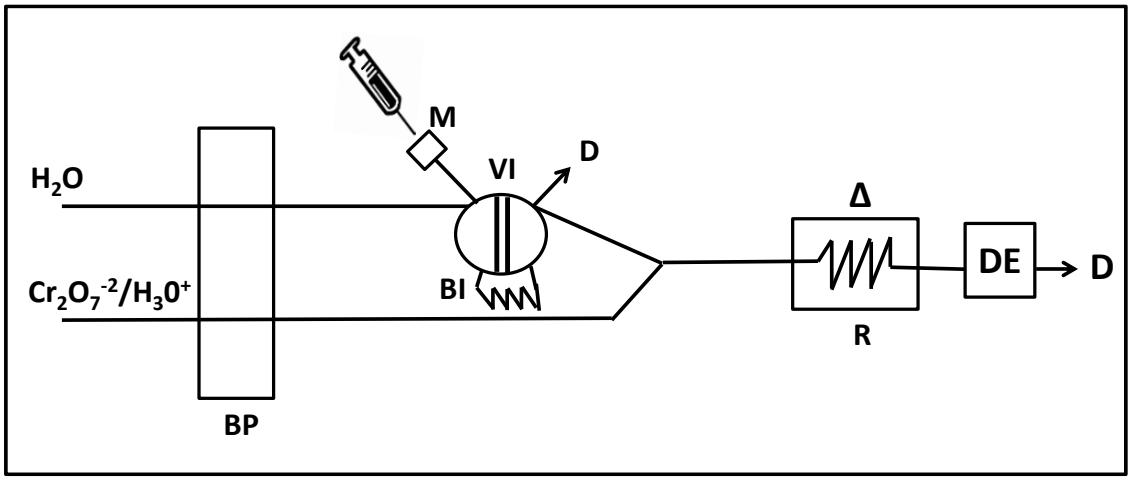
2.3.4 Indicadores y herramientas de la química analítica verde

Se utilizaron distintas estrategias para comparar el método extracto-potenciométrico por retrovaloración (A) y el método extracto-espectrofotométrico (B) para la determinación de etanol en combustibles:

a) Indicadores de materia y energía, propuestos por Amador-Hernández *et al.* (2016).
b) Eco-Escala Analítica, propuesta por Gałuszka *et al.* (2012).
c) Calculadora analítica de sostenibilidad, desarrollada por Pena-Pereira *et al.* (2020), disponible gratuitamente en https://agree-index.anvil.app/.

Figura 1

Configuración del sistema FI para la determinación de etanol: BP, bomba peristáltica; VI, válvula de inyección; BI, bucle de inyección; M, conector tipo luer para inyección directa de muestra; D, desechos; R, reactor con suministro de calor (Δ); DE, detector.



3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Optimización del sistema FI

En la Tabla 1 se muestran las variables hidrodinámicas y químicas estudiadas para el seguimiento en continuo de la reacción 1 y su detección espectrofotométrica a 580 nm.

Tabla 1

Variables hidrodinámicas y químicas por evaluar en el sistema FI.

Tipo	Variable	Intervalo
Hidrodinámica	Volumen de la muestra	20 a 60 µL
	Volumen del reactor	40 a 200 µL
	Caudal del $K_2Cr_2O_7$	0.2 a 2.2 mL/min
Químicas	Concentracion del $K_2Cr_2O_7$	0.15 a 0.40 M
	Temperatura	25 a 70 °C

3.1.1 Influencia del volumen del bucle de inyección y reactor

En esta etapa se utilizó una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.2 M en H_2SO_4 acuoso al 20 % v/v, a un caudal de 1.20 mL/min y una mezcla de etanol-agua al 20 % v/v. Inicialmente, se observó que, conforme aumentaba el volumen de muestra, se ensanchaba el pico del fiagrama sin incremento de su intensidad. Además, en los mayores volúmenes de muestra no fue proporcional la concentración de etanol a la altura del pico, ya que, en dichos volúmenes, la concentración del oxidante estaba por debajo de lo requerido para la reacción cuantitativa del analito. Aunque en estos sistemas comúnmente no se alcanza el equilibrio ni la conversión estequiométrica del analito, se priorizó la relación proporcional entre etanol y señal, por lo que se eligió el volumen más bajo de muestra (20 µL). Por otro lado, la altura de pico en el fiagrama se incrementó conforme aumentó el volumen del reactor, eligiéndose el de 200 µL.

3.1.2 Influencia del caudal del agente oxidante

Se observó que conforme aumentó el caudal de la disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.2 M en H_2SO_4 acuoso al 20 % v/v, la altura de los picos en los fiagramas disminuyó. Comúnmente, a medida que aumenta el caudal, disminuye el fenómeno de dispersión en

el sistema, con picos más altos y estrechos. Sin embargo, en este caso ocurrió lo contrario: al aumentar el caudal del agente oxidante, disminuyó el tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor, por lo que el alcohol se oxidó solo parcialmente, lo que se tradujo en una señal analítica más baja.

Por otro lado, se estudió el tiempo de residencia (tiempo que transcurre desde que la muestra se introduce en el sistema, llega al reactor y finalmente al detector) en función del caudal del agente oxidante, así como la anchura de los picos en los fiagramas en función del mismo caudal. Se observó que, a un caudal menor de 1 mL/min, el tiempo de residencia se reduce drásticamente en menos de la tercera parte del tiempo, con un cambio menos acusado entre 1 y 2 mL/min. En este caso, se eligió un caudal de 1.52 mL/min para el $K_2Cr_2O_7$ 0.2 M en H_2SO_4 acuoso al 20 % v/v, lo que equivale a un tiempo en el reactor de alrededor de 30 s, suficiente para obtener señales reproducibles. Por otro lado, este tiempo también correspondió a picos estrechos, según lo observado en la Figura 3 (línea roja), debido a una menor dispersión del producto de reacción en el sistema en flujo.

3.1.3. Influencia de variables químicas en el sistema FI

En primera instancia, se evaluaron concentraciones del $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 acuoso al 20 % v/v, en un intervalo de 0.15 a 0.40 M. Se observó que la altura del pico en el fiagrama se incrementó conforme aumentó la concentración del agente oxidante, lo cual se atribuye a mayor conversión de etanol a ácido acético, teniéndose por ende una mayor reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+}. Así, se eligió una concentración de $K_2Cr_2O_7$ de 0.3 M, ya que a concentraciones mayores no se observó un cambio significativo en la señal.

También se evaluó la influencia de la temperatura del reactor en el intervalo de 24 a 70 °C, ya que se reconoce que esta reacción requiere energía térmica para su desarrollo. Se observó que la señal analítica aumentó con la temperatura, lo cual se atribuye a un incremento de la cinética de oxidación del alcohol, con la correspondiente reducción del cromo. Desafortunadamente, a mayor temperatura, también se presentó un mayor problema de formación de burbujas en el sistema, lo que se traduce en serias distorsiones de la línea base que afectan negativamente el registro de la señal analítica. Por ello, se eligió una temperatura intermedia de 50 °C, en la que la repetibilidad de la señal resultó satisfactoria.

3.2 Calibración y validación del método espectrofotométrico en continuo

Una vez establecidas las condiciones de operación del sistema FI, se realizó la curva de calibración utilizando como intervalo lineal de trabajo mezclas de etanol-agua con concentraciones del 1 al 25% v/v. La ecuación de la curva de calibración estimada fue:

$$Señal\ analítica = 0.06972[\%\ Etanol, \frac{V}{V}] + 0.06836 \qquad (3)$$

siendo la señal analítica la altura de pico en el fiagrama. El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.999. Después, se llevó a cabo la validación del método mediante la estimación de la exactitud y la precisión a partir de una serie de muestras en el intervalo de trabajo. La exactitud se estimó en 98 ± 11, expresada como el promedio del porcentaje de recuperación ± desviación estándar, para 10 muestras problema con concentraciones de etanol dentro del intervalo de trabajo, pero distintas a las concentraciones usadas en las muestras de calibración. La repetibilidad fue de 6.1 % a una concentración de 2 % v/v, expresada como desviación estándar relativa en porcentaje (n=5), mientras que a 25 % v/v de etanol fue de 1.9 % (n=5). El límite de detección fue de 0.13 % v/v, mientras que el de determinación fue de 0.44 % v/v.

3.3 Análisis de muestras reales

El método desarrollado se aplicó al análisis de muestras de combustibles fósiles fortificadas con etanol, adquiridas en establecimientos de servicio de la franquicia de PEMEX en el norte de México. En primera instancia, se analizaron las muestras para determinar si estaba presente etanol, tal como lo establece la NOM-016-CRE-2016 (CRE, 2016), no encontrándose etanol en ninguna de ellas. Posteriormente, muestras de combustibles se fortificaron con etanol a concentraciones de 1, 10 y 20 % v/v, las cuales se analizaron mediante el método extracto-potenciométrico por retrovaloración (Método A) y el método extracto-espectrofotométrico en continuo (Método B). En la Tabla 2 se presentan los porcentajes de recuperación encontrados. Para comparar ambos métodos, se utilizó la prueba t para muestras pareadas, obteniéndose un valor de $t = 1.12$. Dado que el valor de t encontrado fue menor que t_{tab} = 2.31 (8 grados de libertad, P = 0.05, dos

sesgos), se dedujo que no hubo diferencias estadísticamente significativas en la concentración de etanol estimada por ambos métodos.

Tabla 2

Análisis de muestras de combustibles fósiles convencionales fortificados con etanol.

Combustible	Etanol, % v/v	Método A	Método B
Gasolina con octanaje 91 o superior	*1*	102.4	105.8
	10	103.1	104.8
	20	104.5	106.9
Gasolina con octanaje 87	*1*	100.9	106.2
	10	103.7	107.2
	20	99.3	97.1
Diesel	*1*	89.4	85.1
	10	91.6	90.3
	20	97.2	99.1

3.4 Evaluación de metodologías desde el punto de vista de la química analítica verde

3.4.1 Indicadores de materia y energía

En la Tabla 3 se presenta la comparación de los parámetros que consideran reactivos, disolventes y energía requeridos en el análisis de una muestra, así como los desechos generados por la misma unidad de medida. Cabe recalcar que en el método A (método extracto-potenciométrico por retrovaloración) se considera el consumo máximo posible de sulfato ferroso amoniacal como referencia, ya que no puede perderse de vista que se trata de una retrovaloración y que el consumo de este reactivo es inversamente proporcional al contenido de etanol en las muestras. Como puede apreciarse en la citada tabla, el método B (método extracto-espectrofotométrico en continuo) incide satisfactoriamente en la reducción de los reactivos consumidos respecto al método A. En consecuencia, los residuos peligrosos generados también se reducen sustancialmente. Igualmente, en energía se observa una disminución significativa en el método B, ya que el volumen de muestra y el tiempo de calentamiento son menores que en el método A.

Tabla 3

Indicadores de materia y energía para comparar metodologías orientadas a la determinación de etanol en combustibles.

Indicador	**Método A**	**Método B**
Consumo de reactivos por muestra, g/muestra	14.4	0.5
Consumo de disolventes por muestra, mL/muestra	0.2	0.2
Consumo de agua por muestra, mL/muestra	75.0	1.0
Desechos por muestra, mL/muestra	86.0	2.2
Consumo de energía por muestra, kJ/muestra	14.8	1.0

3.4.2 Eco-escala analítica (AES, Analytical Eco-Scale)

Esta herramienta parte de una evaluación ideal de 100, a la que se descuentan puntos de penalización con base en la cantidad y los peligros asociados a reactivos, residuos y energía consumida. En reactivos, los puntos de penalización se calculan en base a su masa y/o volumen, así como al multiplicar el número de pictogramas de peligro establecidos por el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS, *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals*) y el grado de peligrosidad; la energía en instrumentación está dada en función de los kWh/muestra consumidos en cada análisis; el riesgo ocupacional toma en cuenta si se liberan vapores y gases en el análisis; finalmente, los residuos se vinculan a su masa o volumen, así como si se tratan o no (Gałuszka *et al*., 2012; Durand *et al*., 2025). En la Tabla 4 se presentan los resultados de la Eco-Escala Analítica para ambas metodologías. Resulta evidente que la mayor penalización en ambos casos corresponde a los reactivos implicados en el análisis, debido a la peligrosidad de $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4, lo que constituye un punto por atender en esta línea de investigación, así como el tratamiento de los residuos generados. A pesar de ello, el método B supera los 75 puntos, por lo que se considera un análisis verde; en contraste, el método A se encuentra entre 50 y 75 puntos, por lo que se clasifica como un análisis aceptable.

Tabla 4

Puntos de penalización (PP) en AES para los métodos de cuantificación de etanol en combustibles.

Concepto		**Método A**	**Método B**
Reactivos	*Cantidad/volumen de reactivos*	2	1
	Pictogramas GHS	14	14
Energía en instrumentación		1	0
Riesgo ocupacional		3	0
Residuos	*Cantidad*	5	3
	Tratamiento	3	3
Total de PP		28	21
Eco-Escala Analítica=100-PP		72	79

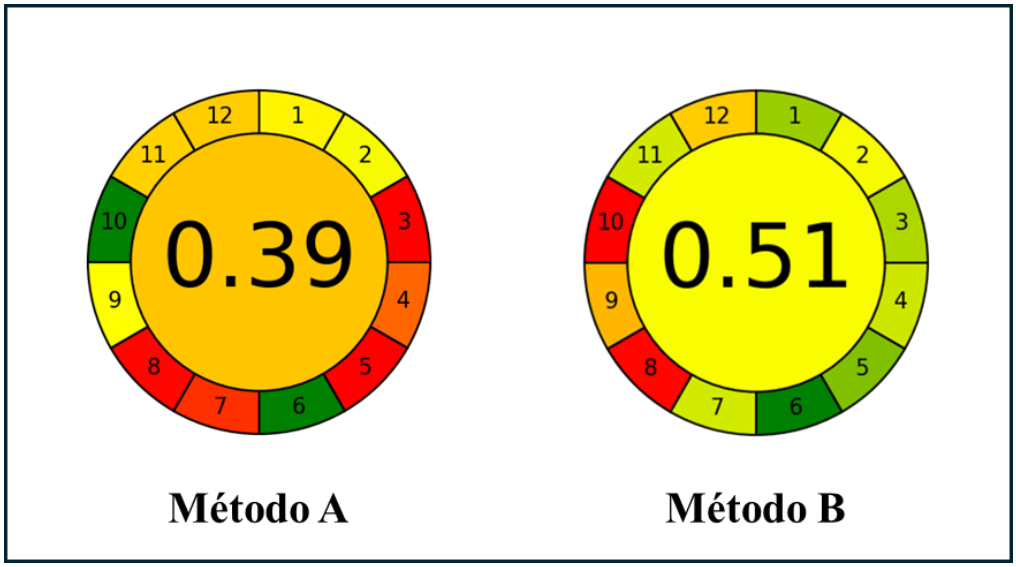
3.4.3 Calculadora analítica de sostenibilidad (AGREE, Analytical GREEnness calculator)

La herramienta propuesta por Pena-Pereira *et al.* (2020) utiliza indicadores vinculados a los doce principios de la Química Analítica Verde, los cuales se integran en un pictograma con colores que van del verde al rojo, según su concordancia con dichos principios. Los indicadores se evalúan en una escala de 0 a 1 con sus respectivas ponderaciones, para mostrarse en la periferia del pictograma, además de incidir en la evaluación final de la metodología analítica, la cual se muestra en el centro del pictograma, siendo 1 la evaluación ideal (Yin *et al.*, 2024). Esta herramienta considera tres de las cuatro etapas del proceso analítico: muestreo, tratamiento de la muestra y adquisición de la señal analítica; se priorizan el análisis in situ automatizado y el análisis directo (sin tratamiento de la muestra).

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos con esta métrica para los métodos analíticos considerados en este trabajo. Como puede observarse, algunos parámetros son iguales en ambas metodologías, debido al mismo tipo de muestreo y tratamiento de muestra (micro-extracción líquido-líquido dispersiva). Sin embargo, las mayores penalizaciones en el método A obedecen a la mayor cantidad de reactivos utilizados, a la emisión de vapores tóxicos al ambiente y al mayor volumen de residuos generados, así como a un mayor consumo energético. De acuerdo con esta métrica, ambas metodologías requieren replantearse en cuanto al uso de reactivos menos tóxicos, para considerarse como verdes.

Figura 2

AGREE, calculadora para la evaluación analítica de ambos métodos desde una perspectiva verde.



4 CONCLUSIONES

Se desarrolló satisfactoriamente un método analítico sencillo y confiable para la determinación en continuo de etanol en combustibles (1 a 20 % v/v), mediante su micro-extracción líquido-líquido dispersiva hacia fase acuosa y su posterior reacción con dicromato de potasio en medio ácido en un sistema de inyección en flujo con detección espectrofotométrica. El método extracto-espectrofotométrico se aplicó al análisis de tres tipos de combustibles disponibles en México, cuyos resultados fueron estadísticamente equivalentes a los obtenidos mediante el análisis de las mismas muestras a través de un método extracto-potenciométrico con retrovaloración. Finalmente, ambas metodologías se compararon mediante tres herramientas de la Química Analítica Verde; la reducción de reactivos, disolventes, residuos y energía en el método extracto-espectrofotométrico derivó en mayores ventajas sustentables para su uso rutinario respecto al método extracto-potenciométrico, si bien la toxicidad de sus reactivos constituyó la principal área de oportunidad en ambos casos.

AGRADECIMIENTOS

AMLM agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) el apoyo financiero para la realización de estudios de posgrado (CVU 427609).

REFERENCIAS

Amador-Hernández, J., de la Garza Rodríguez, I. M., Colunga Urbina, E. M., Velázquez-Manzanares, M., Enríquez Rosado, R., & López-Martínez, A. M. A framework for evaluating green analytical methodologies. *Wulfenia Journal*, Klagenfurt, v. 23, n. 4, p. 264-280, 2016. https://www.researchgate.net/publication/301676270_A_FRAMEWORK_FOR_EVALUATING_GREEN_ANALYTICAL_METHODOLOGIES

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D4815-22. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography*. 2022. https://doi.org/10.1520/D4815-22

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D5599-22. Standard test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection*. 2022a. https://doi.org/10.1520/D5599-22

Borille, B. T., Fiorentin, T. R., Coppe, B. C., Comiran, E., Bemvenuti Jacques, A. L., Sousa, T. R. V., …, & Limberger, R. P. Detection of ethanol in Brazilian gasoline station attendants. *Analytical Methods*, Cambridge, v. 7, n. 7, p. 2936-2942, 2015.

https://doi.org/10.1039/C5AY00302D

COMISIÓN REGULADORA DE ENERGÍA [CRE]. *NOM-016-CRE-2016*: *Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Diario Oficial de la Federación, 29 de agosto de 2016. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016

Durand, L., Wiest, L., & Vulliet, E. Analytical chemistry in the era of sustainability: evaluating tools and challenges for a greener future. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, Amsterdam, v. 47, e00275, 2025.

https://doi.org/10.1016/j.teac.2025.e00275

Galeana Herrera, G. *Mercados emergentes: el caso mexicano* [Conferencia]. III Simposio Internacional de Biocombustibles, Colombia, 8 y 9 de octubre de 2025. https://cooperasur.org/wp-content/uploads/2025/10/Mercados-Emergentes-el-caso-mexicano-Galo-Galeana.pdf

Gałuszka, A., Konieczka, P., Migaszewski, Z. M., & Namiesnik, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, Amsterdam, vol. 37, p. 61-72, 2012. https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013

Guerrero Valencia, G., González Sánchez, R., Francisco Pérez, N., & Quezada Ortega, G. *Consideraciones Generales Sobre la Producción y Mezcla del Etanol y Bioetanol en Estados Unidos y en México*. Centro de Estudios Internacionales Gilberto Bosques del Senado Mexicano de la República, Texas, 2022. https://infosen.senado.gob.mx/sgsp/gaceta/65/1/2022-03-08-1/assets/documentos/Carpeta_Conferencia_Nacional_de_Etanol_feb_2022.pdf

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY [IEA]. *Renewable Energy Market Update, Outlook for 2023 and 2024* [Report]. 2023. https://www.iea.org/reports/renewable-energy-market-update-june-2023

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION [ISO]. *ISO 22854:2025. Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel — Multidimensional gas chromatography method*. 2025. https://www.iso.org/standard/85699.html

IODICE, P., Amoresano, A., & Langella, G. A review on the effects of ethanol/gasoline fuel blends on NOX emissions in spark-ignition engines. *Biofuel Research Journal*, Terengganu, v. 32, p. 1465-1480, 2021. https://doi.org/10.18331/BRJ2021.8.4.2

López-Martínez, A. M., Fernández-Marcos, J. M., Velázquez-Manzanares, M., Colunga Urbina, E. M., de la Garza Rodríguez, I. M., & Amador-Hernández, J. Cuantificación de etanol en gasolina por microextracción líquido-líquido y valoración potenciométrica. *Revista de Ciencia y Tecnología*, Costa Rica, v. 34, n. 1, p. 1-8, 2018. https://archivo.revistas.ucr.ac.cr//index.php/cienciaytecnologia/article/view/36403

Lutz, O. M. D., Bonn, G. K., Rode, B. M., & Huck, C. W. Reproducible quantification of ethanol in gasoline via a customized mobile near-infrared spectrometer. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 826, p. 61-68, 2014.

https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.002

Pena-Pereira, F., Wojnowski, W., & Tobiszewski, M. Agree—Analytical GREEnness Metric Approach and Software, *Analytical Chemistry*, Washington, v. 92, n. 14, p. 10076-10082, 2020. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION [UNIDO]. *Unlocking the Bioethanol Economy. A Pathway to Inclusive and Sustainable Industrial Development in Developing Countries* [Report]. 2022.

https://www.unido.org/sites/default/files/unido-publications/2022-12/UNIDO-Ethanol-Summary-Report-screen.pdf

Yin, L., Yu, L., Guo, Y., Wang, C., Ge, Y., Zheng, X., …, & Shi, M. Green analytical chemistry metrics for evaluating the greenness of analytical procedures. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, Amsterdam, v. 14, n. 11, 101013, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2024.101013

Contribución de los autores

Todos los autores contribuyeron por igual al desarrollo de este artículo.

Disponibilidad de datos

Todos los conjuntos de datos relevantes para los resultados de este estudio están disponibles en su totalidad en el artículo.

Cómo citar este artículo (APA)

Martínez, A. M. L., Manzanares, M. V., & Hernández, J. A. (2026). ETANOL EN COMBUSTIBLES: DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA EN MODALIDAD CONTINUA VS. VALORACIÓN REDOX DESDE UNA PERSPECTIVA VERDE. *Veredas Do Direito*, 23(2), e234354. https://doi.org/10.18623/rvd.v23.n2.4354