

CUANTIFICACIÓN DE ETANOL EN GASOLINA POR MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO Y VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Arely M. López-Martínez¹, Jorge M. Fernández-Marcos², Miguel Velázquez-Manzanares¹, Edith M. Colunga Urbina¹, Iliana M. de la Garza Rodríguez¹, Judith Amador-Hernández^{1}*

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza s/n, 25280 Saltillo, Coahuila - México

² Universidad del Mar, Ingeniería Ambiental, Ciudad Universitaria S/N, 70902 Puerto Ángel, Oaxaca – México

Recibido noviembre 2017; aceptado Julio 2018

Abstract

A new and practical method is proposed for the determination of ethanol in gasoline. It is based on ultrasonic assisted liquid-liquid microextraction (LLME) with hexane-water and a redox back-titration, in which ethanol is oxidized with potassium dichromate in excess, and later the remaining dichromate is titrated with ferrous ammonium sulfate. Detection of the end point of the titration was by potentiometry with a redox electrode. To estimate the accuracy of the method, fuel samples were fortified with ethanol at different concentrations, obtaining an average recovery of 99 ± 6 %. The precision of the method expressed as a relative standard deviation in percentage was of 5 %. Thus, an accurate and precise analytical method was developed, a practical and easy to implement tool in any laboratory.

Resumen

Se propone un nuevo método práctico para la determinación de etanol en gasolina. Se basa en una microextracción líquido-líquido (LLME) asistida por ultrasonido con hexano-agua y una retrovaloración redox, donde el etanol es oxidado con dicromato de potasio en exceso, para después valorarse el dicromato restante con sulfato ferroso amoniacal. La detección del punto final de la valoración fue mediante potenciometría con un electrodo redox. Para estimar la exactitud del método, se fortificaron muestras de combustible con etanol a distintas concentraciones, encontrándose un promedio del porcentaje de recuperación de 99 ± 6 %. La precisión del método fue estimada en 5 % expresada como desviación estándar relativa en porcentaje. Así, se desarrolló con éxito un método analítico exacto y preciso, que constituye una herramienta fácil de implementar en cualquier laboratorio de análisis.

Key words: ethanol, analytical method, biofuel, LLME, volumetric titrimetry

Palabras clave: etanol, método analítico, biocombustible, LLME, volumetría

I. INTRODUCCIÓN

La industria de los vehículos automotores se incrementa continuamente pese a sus efectos nocivos en el ambiente. Tan sólo en 2015, se registraron aproximadamente 58 millones de vehículos nuevos en China, Estados Unidos de América, Comunidad Europea, Japón e India (Statística, 2015). De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía, la industria del transporte es la responsable de un cuarto de la energía relacionada con las emisiones a la atmósfera, siendo la mitad de éstas prácticamente las asociadas a vehículos de uso particular. Por ello, la industria automotriz centra sus esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías que aminoren el impacto de sus productos en el efecto invernadero y el calentamiento global que enfrenta la Tierra.

Actualmente existen iniciativas internacionales que buscan hacer la industria automotriz más sustentable, mediante dos ejes rectores: a) una mayor regulación en materia de emisiones de gases de efecto invernadero para abatir el cambio climático y, b) innovaciones tecnológicas que hagan más competitivos sus modelos vehiculares a la vez que reducen su consumo de carbono (IIGCC, 2016). Así, la diversificación de

* Autor para correspondencia: amadorjudith@live.com.mx

los combustibles, el ahorro energético y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero son directrices orientadas a contener los problemas ambientales del sector (Kanari, Toba & Shibata, 2014).

Una alternativa viable que atrae cada vez más la atención es el uso de combustibles fósiles con etanol. Esto se debe a que puede obtenerse a partir de material ligno-celulósico como madera, residuos forestales, agrícolas y municipales (Tabassum, Prakash & Choube, 2012). También es relevante que se adapta parcialmente a la tecnología automotora actual, ya que una mezcla de gasolina-etanol en proporciones de 85-15 % (v/v) no requiere modificaciones en el diseño del motor (Thangavelu, Ahmed & Ani, 2016). La producción neta de energía del etanol es positiva en función de los insumos y la tecnología utilizada para su producción y su uso como mezcla o combustible directo reduce las emisiones de CO₂ al disminuir la carga de hidrocarburos (HC) en el combustible (Castillo-Hernández, Mendoza-Domínguez & Caballero-Mata, 2012). Esto fue corroborado por Dogan et al., quienes mediante un análisis de exergía reconocieron que el uso de gasolina con etanol en bajas proporciones no redujo la potencia en un motor de cuatro cilindros en comparación con la gasolina pura, además de reducir las emisiones de CO, CO₂ y óxidos de nitrógeno (NOx) (Doğan, Erol, Yaman & Kodanli, 2017).

Así, países como Australia y Turquía, entre otros, comercializan mezclas de este tipo con un contenido volumétrico de etanol de 2-3 %, mientras que Brasil pone a disponibilidad del público mezclas hasta con un 85 % V/V de etanol (Ugurlu & Oztuna, 2015). Actualmente se comercializa gasolina sin plomo con un 10 % V/V de etanol en algunos estados de los Estados Unidos de América (Hansen, Zhang & Lyne, 2005). Sólo para el mercado estadounidense, Gallagher y Sleper (2016) han estimado una demanda de combustible con 20 % V/V de etanol de 46.7 billones de galones por año, con una ganancia neta anual para los consumidores de 1.8 billones de dólares, lo que constituye un ahorro entre \$ 800 y \$ 1 000 dólares en la vida de un vehículo. De acuerdo a Ugurlu y Oztuna (2015), entre las ventajas del uso de combustibles con etanol están:

- Se incrementa la potencia del motor y se reduce el consumo de combustible.
- Conforme aumenta su proporción en la mezcla, disminuyen las emisiones de CO y CO₂.
- La flamabilidad del etanol es menor que la de la gasolina, siendo su uso más seguro.

Sin embargo, también deben reconocerse inconvenientes como:

- Se incrementa el volumen de combustible requerido conforme aumenta su proporción en la mezcla.
- Los motores son más complejos.
- Existen serios problemas de corrosión en el motor por la presencia de agua en el etanol, por lo que debe utilizarse anhidro (si el etanol se obtiene mediante procesos biotecnológicos debe purificarse adecuadamente).

Ante la creciente demanda, la norma ASTM D4806 (2016) establece las especificaciones del etanol usado en gasolina como combustible de motores de encendido por chispa. Por otro lado, existen métodos oficiales para la determinación de varios componentes de la gasolina, entre ellos compuestos oxigenados como el etanol, tales como el ASTM D6839 (2016), ASTM D4815 (2015), CSN EN 1601 (2016) o CSN EN 13132 (2016) basados en cromatografía de gases; algunos de estos métodos fueron ya comparados (Beens, Feuerhelm, Fröhling, Watt & Schaatsbergen, 2003). Sin embargo, en los últimos años se han dirigido importantes esfuerzos al desarrollo de nuevos dispositivos analíticos para la determinación de etanol en gasolinas, tales como un sensor con configuración Mach-Zehnder propuesto por Osorio et al. (2013) o un espectrómetro portátil del infrarrojo cercano desarrollado por Lutz, Bonn, Rode & Huck (2014), con el fin de disponer de metodologías más rápidas, sencillas y robustas.

Particularmente, LLME forma parte de un grupo de técnicas destinadas al tratamiento de muestras en el ámbito analítico. En general, se basa en la adición de un disolvente en la escala de microlitros a una muestra líquida, ambos de distinta polaridad; al ser inmiscibles, requieren mezclarse mediante distintas estrategias para facilitar la transferencia de masa de la fase original a la extractante. Así, el analito puede preconcentrarse o liberarse de interferentes provenientes de la muestra (Kokosa, 2013). Entre sus ventajas, destacan la reducción de disolventes utilizados, la disminución en los residuos generados y por ende un menor costo de análisis por muestra, por lo que se ajusta a los principios de la química analítica verde (Spietelun, Marcinkowski, De la Guardia & Namieśnik, 2014) y la posibilidad de combinarse con distintas técnicas de detección (Rezaee, Yamini & Faraji, 2010). Sin embargo, su aplicación se limita a analitos con coeficientes de partición favorables hacia la fase extractante, para que la eficiencia de la extracción sea satisfactoria.

CUANTIFICACIÓN DE ETANOL EN GASOLINA POR MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO Y VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

En este trabajo, se propone un nuevo método rápido, de bajo costo y fácil implementación, para la determinación de etanol en gasolina usada como combustible de motores de encendido por chispa. El método se basa en LLME asistida por ultrasonido para la separación del etanol de la matriz orgánica, donde el extracto acuoso es posteriormente analizado por retrovaloración redox con detección potenciométrica.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se usó un potenciómetro de Orion con electrodo redox de platino de Thermo Scientific, una parrilla de calentamiento con agitación magnética de Bransted Thermolyne, baño ultrasónico de Branson, centrifuga de laboratorio de CRM Globe, balanza analítica de Oaurus.

Todos los reactivos fueron al menos grado analítico; el etanol fue anhidro grado ACS (pureza de 99.8%). Para la valoración potenciométrica se prepararon disoluciones patrón de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0.14 mol/L en ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10 % V/V, así como sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 0.42 mol/L en ácido sulfúrico al 10 % V/V. El agua fue grado reactivo ACS.

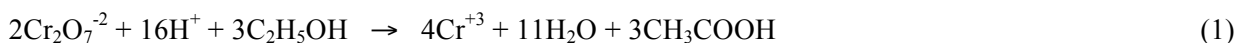
Cabe destacar que el dicromato de potasio es un patrón primario, por lo que sólo requirió secado a 120-150°C durante dos horas, antes de la preparación de la disolución patrón. Por el contrario, el sulfato ferroso amoniacal es un patrón secundario, por lo que en cada sesión de trabajo fue necesaria su valoración con dicromato de potasio en medio ácido. Por otro lado, es importante tener en cuenta que la disolución de hierro no es estable en medio acuoso neutro, por lo que se recomienda que esté en medio ácido para estabilizarla; en tales condiciones, la concentración fue estable durante al menos 72 hr de acuerdo a los ensayos realizados.

En cuanto a la muestra, la gasolina analizada fue Pemex Magna®, libre de etanol, comercializada en el mercado local. Se trata de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, olefinas, cicloparafinas, y aromáticos, obtenida en la refinación de petróleo. Se utiliza como combustible en motores de combustión interna; el índice de octano es igual a 87 y tiene 1 000 ppm de contenido máximo de azufre total; no contiene plomo (PEMEX, 2017).

Procedimiento

Para la microextracción líquido-líquido, en matraces volumétricos de 5 mL se adicionaron volúmenes variables de etanol para alcanzar concentraciones finales de 1 a 25 % V/V, 2 mL de hexano y se completó el volumen hasta el aforo con gasolina. Se introdujo al baño ultrasónico por 10 min para su homogenización. Posteriormente, en tubos eppendorf de 1.5 mL se mezclaron 500 μ L de la mezcla anterior y 500 μ L de agua; se introdujeron al baño ultrasónico por 15 min y se centrifugaron a 8 000 rpm durante 15 min. Se recuperó la fase acuosa para su análisis posterior.

Para la determinación de etanol por valoración potenciométrica, en un matraz erlenmeyer de 125 mL se adicionaron 5 mL de dicromato de potasio al 0.14 mol/L, 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 calentó en condiciones de reflujo a 60 °C por 30 min. Posteriormente, se dejó enfriar y se valoró el exceso de dicromato con sulfato ferroso amoniacal 0.42 mol/L. La determinación se basa en las siguientes reacciones (Bermejo, Bermejo & Bermejo, 1991; Mendham, Denney, Barnes & Thomas, 2000):



Finalmente, la curva sigmoideal de diferencia de potencial en función del volumen de valorante fue convertida a su primera derivada ($\Delta E/\Delta V$) utilizando el algoritmo de Savitzky-Golay, para determinar el punto de equivalencia. Los ensayos se hicieron por triplicado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la microextracción líquido-líquido

El etanol es un líquido orgánico miscible tanto con disolventes orgánicos hidrofóbicos (cloroformo, éter dietílico) como con agua (Speight, 2016). En los primeros ensayos que se llevaron a cabo para su microextracción asistida por ultrasonido con agua a partir de gasolina, se tuvo una eficiencia de la separación inferior al 50 %. Arey y Gschwend (2005) estimaron un coeficiente de partición del etanol en gasolina sintética-agua del orden de 1×10^{-2} , lo que debería favorecer su recuperación en la fase acuosa. Sin embargo, las diferencias en composición de los combustibles comerciales en relación a la presencia de compuestos oxigenados derivaron en una partición mayor del etanol hacia la fase orgánica. Finalmente, el coeficiente de partición octanol-agua para el etanol es de 0.49 (OECD SIDS, 2004), lo que permite explicar su partición hacia ambas fases.

Bauer, Zhong, Meninger & Davis (2011) determinaron experimentalmente las energías de transferencia de alcoholes de bajo peso molecular a través de la interface agua-hexano. Para el etanol, determinaron una energía libre de transferencia en la interfase agua-hexano (ΔG_{w-h}) de $+3.65 \pm 0.49$; mientras que la energía libre de transferencia del agua a la interfase (ΔG_{w-i}) fue de -1.18 ± 0.08 , la energía libre de transferencia de la interfase al hexano (ΔG_{i-h}) fue de $+4.83 \pm 0.53$. A partir de estos datos, se deduce que el proceso favorecido termodinámicamente es la transferencia del etanol del hexano al agua y no a la inversa. Por ello, se planteó adicionar hexano a la muestra para aumentar la hidrofobicidad del medio e incrementar la transferencia del alcohol hacia la fase acuosa (Mitra & Hoboken, 2003).

En consecuencia, se llevó a cabo un ensayo en el que se adicionaron volúmenes comprendidos entre 0.0 y 2.5 mL de hexano en matraces de 5 mL que contenían muestras de gasolina con etanol a una concentración del 20 % V/V. A tales muestras se añadieron alícuotas de 5 mL de agua y se mezclaron con agitación vigorosa en matraces de separación de 30 mL. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis del extracto acuoso, expresados como promedio del porcentaje de recuperación \pm desviación estándar (% Rec \pm DE). Puede apreciarse que a partir de un volumen de hexano de 2 mL por cada 3 mL de gasolina con etanol se obtienen porcentajes de recuperación satisfactorios, por lo que se recomienda su mezcla antes de la separación en una relación 2:3 (hexano:gasolina con etanol).

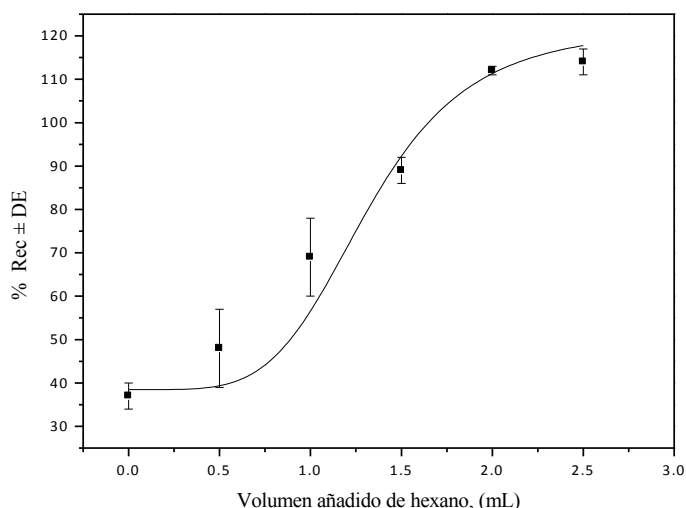


Figura 1. Influencia del volumen de hexano en la extracción de etanol en agua.

Para la microextracción líquido-líquido de la disolución anterior con agua, se mantuvieron las relaciones 1:1 de muestra y agua como extractante, pero se redujeron los volúmenes de cada uno a 500 μ L. Se observó que un punto crítico en la reproducibilidad de los resultados era el mezclado, recurriendo entonces al ultrasonido para facilitar el contacto entre las dos fases inmiscibles y con ello la transferencia del

CUANTIFICACIÓN DE ETANOL EN GASOLINA POR MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO Y VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

analito de fase orgánica a fase acuosa (Spietelun, Marcinkowski, De la Guardia & Namieśnik, 2014; Delgado-Povedano & Luque de Castro, 2013).

Por ello, se evaluó la influencia del tiempo de sonicación en la eficiencia del mezclado, midiendo el grado de dispersión entre fases mediante el registro de la transmitancia a una longitud de 420 nm (véase figura 2), tal como se hace en la determinación turbidimétrica de sulfatos (ASTM D516, 2016). Así como la presencia de partículas sólidas desvía el haz del paso óptico en el espectrofotómetro en la determinación turbidimétrica de sulfatos, también la presencia de microgotas de ambas fases (con densidades distintas) desvían el haz de luz del paso óptico, reduciéndose entonces la señal de transmitancia. Cabe destacar que para el tiempo 0 de sonicación, se realizó un mezclado manual de las fases durante 30 s. Como era de esperarse, conforme aumenta el tiempo de sonicación se reduce la transmitancia del medio por un aumento en la turbidez de la disolución, ante la formación de una microemulsión. A partir de seis minutos, no se observan cambios significativos en este sentido.

Lima *et al.* (2014) reportaron la utilidad de la formación de una microemulsión, pero para la determinación de agua en gasolina donde el hexano también se encontraba presente. En este caso, la elección de un tiempo de sonicación de 6-10 min parecía satisfactoria. Sin embargo, ensayos de recuperación en muestras analizadas por triplicado con tiempos de sonicación de 10 y 15 min, permitieron reconocer que era preferible el uso de 15 min de sonicación ya que sólo en tales condiciones se encontró una recuperación promedio del $100 \pm 1\%$ en el ejercicio realizado por triplicado.

Posterior a la sonicación, se evaluó la influencia del tiempo de centrifugación a 8 000 rpm, en un intervalo de 2 a 20 min. Se eligieron 15 min de centrifugación, tiempo tras el cual se observó una separación de fases satisfactoria tomando como referencia la transmitancia de la disolución. De esta manera, se obtuvo el extracto acuoso con etanol que fue sometido a análisis. En tales condiciones, la eficiencia de la extracción fue del $103 \pm 3\%$.

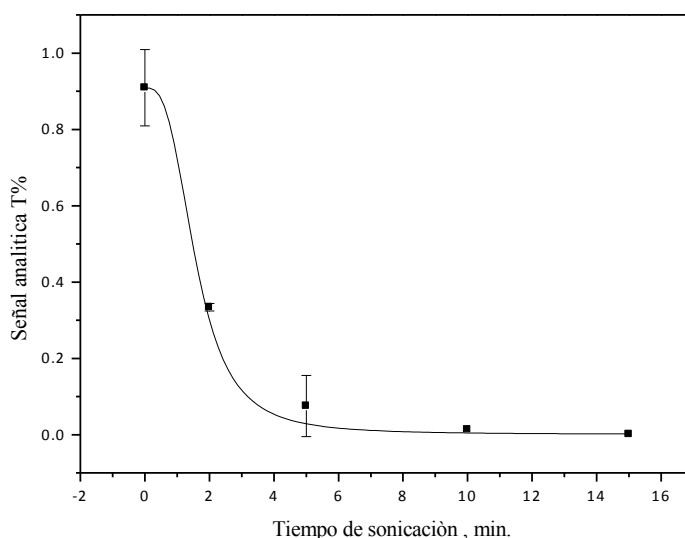


Figura 2. Influencia del tiempo de sonicación en la formación de la microemulsión.

Determinación de etanol en medio acuoso por retrovaloración potenciométrica

Las reacciones de oxidación con dicromato de potasio son ampliamente reconocidas, entre ellas la oxidación de alcoholes. No habiendo un indicador visual apropiado, se suele recurrir a la retrovaloración donde el exceso de Cr (VI) es reducido a Cr (III) por oxidación del Fe (II) a Fe (III) en la sal de Mohr. La detección del punto final de esta última reacción puede llevarse a cabo con algunos indicadores visuales como el difenilaminsulfonato sódico, la dianisidina o brucina (Bermejo, Bermejo & Bermejo, 1991). Sin embargo, en este trabajo se eligió la identificación del punto final de la valoración mediante potenciometría.

En la figura 3 se presenta la curva de valoración potenciométrica de Cr (VI) con Fe (II), tanto en su orden cero (o datos originales) como su primera derivada. En el segundo caso puede reconocerse claramente el punto final de la valoración, que de acuerdo a la estequiometría de la reacción y la concentración de las disoluciones utilizadas corresponde a 10 mL. Es necesario destacar que en este trabajo se requirió el uso de condiciones de reflujo a 60°C durante 30 min, para que la reacción de oxidación del etanol a ácido acético se llevase a cabo de manera cuantitativa; esto pudo comprobarse a través de la valoración por triplicado de una disolución acuosa estándar de etanol al 20 % V/V, donde el volumen consumido de Fe (II) para titular el exceso de Cr (VI) correspondió a la estimación teórica siguiendo cálculos estequiométricos.

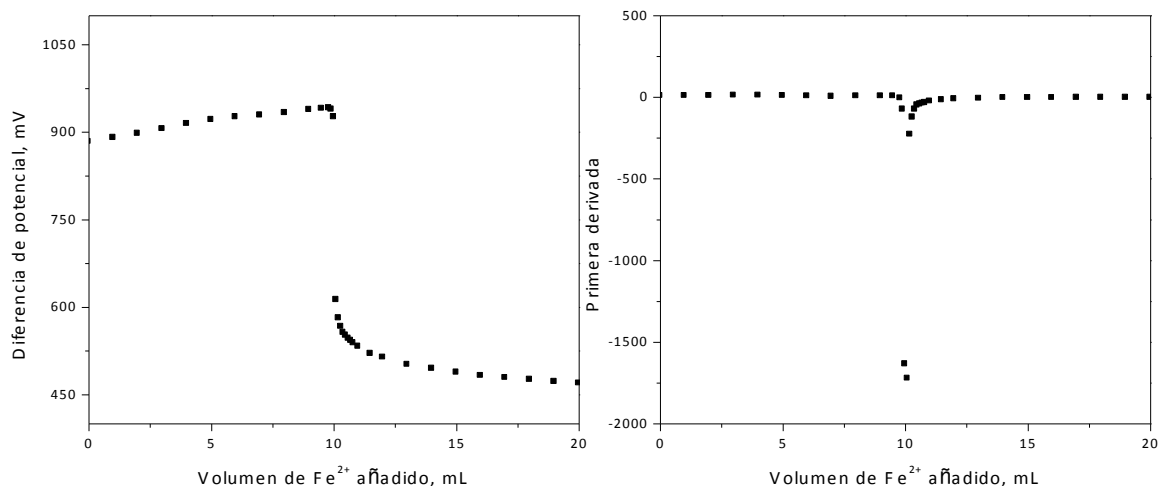


Figura 3. Curva de titulación potenciométrica de Cr⁶⁺ con Fe⁺²: (izquierda) orden cero; (derecha) primera derivada.

Determinación de etanol en muestras fortificadas de gasolina

Con el método analítico a punto basado en microextracción líquido-líquido asistida por ultrasonido y retrovaloración potenciométrica, se fortificaron entonces muestras de gasolina Pemex Magna® con etanol, encontrándose como exactitud un promedio del porcentaje de recuperación \pm desviación estándar de 99 ± 6 % para una serie de 22 muestras con concentraciones comprendidas entre 0 y 20 % V/V. La precisión del método fue estimada en 5 % expresada como desviación estándar relativa en porcentaje para muestras con una concentración del 14 % V/V de etanol en gasolina (n=5).

De esta manera, se desarrolló con éxito un nuevo método sencillo y de bajo costo para la determinación de etanol en gasolina. La microextracción líquido-líquido asistida por ultrasonido fue una valiosa herramienta para limpieza de la muestra, que permitió la separación del etanol de la matriz orgánica. Su uso con la retrovaloración potenciométrica del extracto acuoso permitió cuantificar con exactitud y precisión este compuesto oxigenado en gasolina, proporcionando así una práctica herramienta fácil de implementar en cualquier laboratorio de análisis.

IV. REFERENCIAS

- ASTM D516. (2016). *Standard Test Method for Sulfate Ion in Water*. West Conshohocken PA: ASTM International. Recuperado de www.astm.org.
- ASTM D4806. (2016). *Standard specification for denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel*. West Conshohocken PA: ASTM International. Recuperado de www.astm.org.

CUANTIFICACIÓN DE ETANOL EN GASOLINA POR MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO Y
VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

- ASTM D4815 (2015). *Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography*. West Conshohocken PA: ASTM International. Recuperado de www.astm.org.
- ASTM D6839. (2016). *Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds, and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography*. West Conshohocken PA: ASTM International. Recuperado de www.astm.org.
- Arey, J. S., y Gschwend, P. M. (2005). Estimating partition coefficients for fuel-water systems: developing linear solvation energy relationships using Linear Solvent Strength Theory to handle mixtures. *Environmental Science & Technology*, 39, 2702-2710.
- Bauer, B. A., Zhong, Y., Meninger, D. J., Davis, J. E., y Patel, S. (2011). Phase-transfer energetics of small-molecule alcohols across the water-hexane interface: Molecular dynamics simulations using charge equilibration models. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 29, 876-887.
- Beens, J., Feuerhelm, H. T., Fröhling, J. C., Watt, J., y Schaatsbergen, G. (2003). A comparison of ten different methods for the analysis of saturates, olefins, benzene, total aromatics, and oxygenates in finished gasolines. *Journal of Chromatographic Science*, 41(10), 564-569
- Bermejo, F., Bermejo, M. P., y Bermejo, A. (1991). *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*, vol. 1. Madrid, España: Paraninfo.
- Castillo-Hernández, P., Mendoza-Domínguez, A., y Caballero-Mata, P. (2012). Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con etanol. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XIII (03), 293-306.
- CSN EN 1601. (2016). *Liquid petroleum products - Unleaded petrol - Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID)*. Brussels: CEN. Recuperado de www.en-standard.eu.
- CSN EN 13132. (2016). *Liquid petroleum products - Unleaded petrol - Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching*. Brussels: CEN. Recuperado de www.en-standard.eu.
- Delgado-Povedano, M. M., y Luque de Castro, M. D. (2013). Ultrasound-assisted analytical emulsification-extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 45, 1-13. doi:10.1016/j.trac.2012.12.011.
- Doğan, B., Erol, D., Yaman, H., y Kodanlı, E. (2017). The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis. *Applied Thermal Engineering*, 120, 433-443.
- Gallagher, P. W. y Slepser, D. (2016). The market and consumer welfare effects of mid-level ethanol blends in the US fuel market. *Energy Policy*, 98, 149-159.
- Hansen, A. C., Zhang, Q., y Lyne, P. W. L. (2005). Ethanol-diesel fuel blends-a review. *Biosource Technology*, 96, 277-285.
- IIGCC Institutional Investors Group on Climate Change. (2016). *Investor expectations of automotive companies*. Recuperado de http://www.iigcc.org/files/publication-files/IIGCC_2016_Auto_report_v13_Web.pdf.
- Kanari, S., Toba, Y., y Shibata, Y. (2014). Long term CO₂ analysis by considering future automotive technologies and integrated approaches in passenger car sectors of China, India and asean countries. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 93, 497-504.
- Kokosa, J. M. (2013). Advances in solvent-microextraction techniques. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 2-13.
- Lima, R. S., Shiroma, L. Y., Teixeira, A. V., De Toledo, J. R., Do Couto, B. C., De Carvalho, R. M., Carrilho, E., Kubota, L. T., Gobbi, A.L. (2014). Microemulsification: an approach for analytical determinations. *Analytical Chemistry*, 86(18), 9082-9090.
- Lutz, O.M.D., Bonn, G.K., Rode, B.M. & Huck, C.W. (2014). Reproducible quantification of ethanol in gasoline via a customized mobile near-infrared spectrometer. *Analytica Chimica Acta*, 826, 61-68. doi:10.1016/j.aca.2014.04.002.
- Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., y Thomas, M. J. K. (2000). *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*. New York, USA: Prentice Hall.
- Mitra, S., y Hoboken, N. J. (2003). *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. New Jersey, USA: Wiley-Interscience.

- OECD SIDS. (2004). *Ethanol CAS N° 64-17-5*. Berlin Germany: OECD SIDS. Recuperado de <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/64175.pdf>.
- Osorio, J. H., Mosquera, L., Gouveia, C. J., Biazoli, C. R., Hayashi, J. G., y Jorge, P. A. S. *et al.* (2013). High sensitivity LPG Mach–Zehnder sensor for real-time fuel conformity analysis. *Measurement Science and Technology*, 24(1), 015102, 8 pp. DOI:10.1088/0957-0233/24/1/015102.
- PEMEX. (2017). *Hoja de Datos de Seguridad de Pemex-Magna (1) Resto del País*. México: PEMEX. Recuperado de <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/refinados/HDSS-107%20Pemex%20Magna.pdf>.
- Rezaee, M., Yamini, Y., y Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2342-2357.
- Speight, J. (2016). *Lange's Handbook of Chemistry*. New York, USA: McGraw-Hill Education.
- Spietelun, A., Marcinkowski, L., De la Guardia, M., y Namieśnik, J. (2014). Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. *Talanta*, 119, 34–45. doi:10.1016/j.talanta.2013.10.050.
- Statistica. (2015). *Largest automobile markets worldwide between January and December 2015, based on new car registrations (in 1,000s), 2015, U.S.* Recuperado de <https://www.statista.com/statistics/269872/largest-automobile-markets-worldwide-based-on-new-car-registrations>.
- Tabassum Ansari, F., Prakash Verma, A. y Choube, A. (2012). Experimental determination of suitable ethanol-gasoline blend for Spark ignition engine. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 1(5), 1-10.
- Thangavelu, S. K., Ahmed, A. S. y Ani, F. N. (2016). Review on bioethanol as alternative fuel for spark ignition engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 820-835.
- Ugurlu, A., y Oztuna, S. (2015). A comparative analysis study of alternative energy sources for automotives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11178-11188.

AGRADECIMIENTO

AMLM agradece al CONACyT (México) la beca de estudios de Maestría (CVU 427609), así como JMFM agradece a la UAdeC las facilidades otorgadas para la realización de una estancia de investigación.