

DESCRIPCIÓN Y APLICACIÓN DE LA LEY DE LAMBERT-BEER-BOUGER PARA LA DETERMINACIÓN DE ETANOL EN TEQUILA, EMPLEANDO INSTRUMENTACIÓN CONSTRUIDA CON MATERIALES DE BAJO COSTO Y ADQUISICIÓN LOCAL.

Arturo García-Mendoza, Adrián de Santiago-Zárate, Alejandro Baeza-Reyes
Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, México 04510, CDMX, México
arturogm@unam.mx, desantiago@hotmail.fr, baeza@unam.mx , microelectrochemalexbaeza.com

Resumen

En este trabajo se usó una fotocelda colocada sobre una pantalla LCD, para determinar el poder radiante de las imágenes escaneadas de varias disoluciones coloridas, producto de la reacción del etanol con dicromato de potasio en disolución acuosa. La respuesta de la fotocelda fue utilizada para calcular la absorbancia en función de la concentración de cromo(III) generado. Las curvas de calibración resultantes fueron utilizadas para determinar la concentración de etanol en muestras comerciales de tequila. En muchos laboratorios de enseñanza representa una oportunidad para la enseñanza del análisis instrumental.

Palabras clave: microescala, fotolorimetría, escáner, determinación de etanol

Abstract

In this work, radiant power of several colored solutions was determined from its scanned images using a computer, by means of a photodetector placed on the LCD screen. The electrical responses of this photodetector were used to determine the absorbance associated of the color of that solutions, due to the reaction of ethanol with dichromate ions in aqueous solution. Calibration plots are used to determine the concentration of ethanol in Tequila as an example.

keywords: microscale, photolorimetry scanner, ethanol determination.

Introducción

La determinación experimental del parámetro adimensional absorbancia, $A = -\log T = pT$, requiere de un conocimiento adecuado de la expresión combinada de Lambert-Beer-Bouger. Lohman describió una forma sistemática de conocerla, basada en la diferencial total de una función de dos variables (Lohman 1955) y cuya expresión más conocida se muestra en la Ecuación 1, donde I_0 y I representan, respectivamente, el poder radiante incidente, P_0 y P , en términos de *intensidades de luz* (Strobel 1979), como se maneja en la mayoría de la literatura sobre el tema, l es la longitud de paso óptico [cm], $[i]$ es la concentración molar efectiva de la especie absorbente y K es una constante operativa. Cuando se utiliza logaritmo base diez para deducir la expresión de Lambert-Beer-Bouger, la constante K recibe el nombre coloquial de absorptividad molar, ϵ , [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]:

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = Kl[i]$$

Ecuación 1

Ahora bien, el cociente I/I_0 se puede conocer experimentalmente usando la respuesta de un detector sensible a la luz bajo dos condiciones operacionales. Se sabe que los fotodetectores usados en fotolorimetría proporcionan una respuesta en forma de diferencia de potencial eléctrico que puede

medirse con un voltímetro. Se busca que el detector responda de acuerdo a la Ecuación 2 que es válida cuando $I_0 < I < I_{\infty}$, donde R_r es la respuesta residual, es decir, la respuesta del detector a la poca luz que se filtra al sistema conocida como luz parásita; k es una constante que representa la rapidez de respuesta lineal del detector, dR/dI ; I_0 es la intensidad luminosa umbral, es decir, la mínima cantidad de luz que genera una respuesta lineal en el detector; y I_{∞} es la intensidad de saturación, es decir, la máxima cantidad de luz que proporciona una respuesta lineal y se caracteriza porque $(dR/dI) \rightarrow 0$.

$$R = R_r + kI \quad \text{Ecuación 2}$$

El detector ideal para fotolorimetría y espectrofotometría es aquel en el que $R_r = 0$, $I_0 = 0$, y tanto I_{∞} como k tengan valores máximos. La determinación del cociente I/I_0 , conocido como transmitancia, T , puede efectuarse experimentalmente si se determina R_r (la respuesta con la luz apagada), R_0 (la respuesta del medio de reacción) y R_i (la respuesta de cada una de las disoluciones del analito absorbente de concentración molar $[i]$) (Reilly and Crawford 1955). Para el blanco se cumple la Ecuación 3.

$$I_0 = \frac{R_0 - R_r}{k} \quad \text{Ecuación 3}$$

Mientras que para las disoluciones con el analito se cumple la Ecuación 4.

$$I = \frac{R_i - R_r}{k} \quad \text{Ecuación 4}$$

Finalmente, se puede determinar el parámetro adimensional T por medio de la medición de la respuesta R del detector. Con la T se puede calcular un segundo parámetro adimensional conocido como absorbancia, como muestra la Ecuación 5.

$$A = -\log T = pT = -\log \left(\frac{R_i - R_r}{R_0 - R_r} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

En este trabajo se propone nombrar a la absorbancia por el nombre asignado por el operador matemático que lo define, cologaritmo de la transmitancia, pT , (de manera análoga a como se utiliza para definir otros parámetros analíticos adimensionales: pH , pK_a , pC , etc) utilizando un equipo de mínima instrumentación construido con materiales locales de bajo costo, llamado MIMC (Minimal Instrumentation Micro Colorimeter) (Martínez and Baeza 2005).

Hipótesis

Si las imágenes escaneadas de disoluciones coloridas, capturadas con ayuda de un software de computadora, emiten luz al ser proyectadas por un monitor LCD y su poder radiante es directamente proporcional a la concentración de la sustancia colorida en tales disoluciones entonces, la intensidad puede ser detectada con una fotocelda fotoresistiva cuyo valor de resistencia puede ser usado para determinar la absorbancia o pT en las disoluciones.

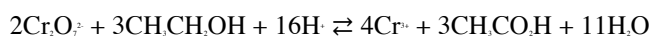
Objetivos

Construir las curvas de calibración con etanol estándar, usando como reactivo de color disoluciones ácidas de dicromato de potasio.

Determinar el contenido de etanol en una muestra de una bebida alcohólica comercial de Tequila.

Sección experimental

Se prepararon disoluciones con alícuotas de 1,5 mL de dicromato de potasio 0,1 mol/dm³ en presencia de diferentes volúmenes de etanol 0,1 mol/dm³ y llevadas a un volumen final de 3,0 mL con ácido sulfúrico concentrado. De acuerdo con la reacción mostrada en la ecuación 6 se obtuvieron disoluciones con diferentes tonos verde (A); dichas disoluciones se colocan sobre el escáner (B). Una vez obtenidas las imágenes escaneadas, se coloca la fotocelda sobre la pantalla en cada imagen de sendas disoluciones (C) y se mide la resistencia de la fotocelda (D), procedimiento que se muestra esquemáticamente en la siguiente Figura 1.



Ecuación 6

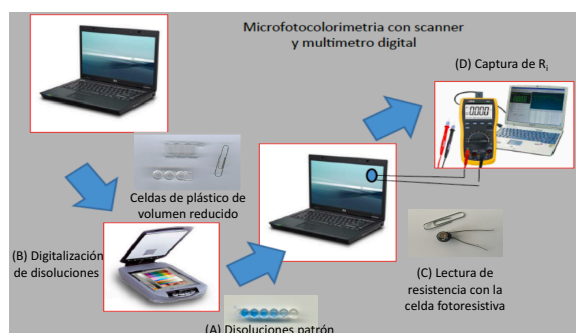


Figura 1. Representación esquemática de la adquisición de datos. Preparación de la curva patrón de disoluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en presencia de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Las disoluciones se vierten en la serie de microceldas de plástico (A), las cuales se colocan sobre el escáner para ser digitalizadas (B). Se coloca la celda fotoresistiva sobre la imagen de cada disolución proyectada en la pantalla (C). Se mide la resistencia de la fotocelda y se captura en una hoja de cálculo (D).

Con la celda fotoresistiva se determinó la resistencia, en ohmios, asociada a los incrementos de la tonalidad de las disoluciones proyectadas en la pantalla LCD, debido a cambios de concentración de la especie Cr^{3+} en cada ensayo. Los datos fueron evaluados con la Ecuación 5 donde R es la resistencia en cada ensayo donde se tenga un valor de concentración para la especie Cr^{3+} , R_0 es la resistencia máxima que puede ser determinada por el multímetro. Este valor es constante e igual a 2000 Ω . R_0 es la resistencia determinada al medio de reacción, sin la especie absorbente (*respuesta residual*). El fuerte color verde producido por las disoluciones fue detectado usando un porta objetos de vidrio coloreado de amarillo como filtro colocado sobre el escáner.

Para el análisis de la muestra se tomaron alícuotas de 1,0 mL de tequila con 2,0 mL de dicromato de potasio 0,1 mol/dm³ y se llevaron a un volumen final de 3,0 mL en medio sulfúrico concentrado. Se determinó la resistencia asociada a cada disolución por la metodología planteada en la Figura 1 y se determinó la absorbancia. La concentración de etanol en la muestra está dada por la relación $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = (6/8)[\text{Cr}^{3+}]$, debido a la relación estequiométrica de la Ecuación 6.

Discusión y resultados

La Figura 2 muestra una típica curva de calibración absorbancia o pT en función de la concentración de $\text{Cr}(\text{III})$ generado por reacción con el etanol.

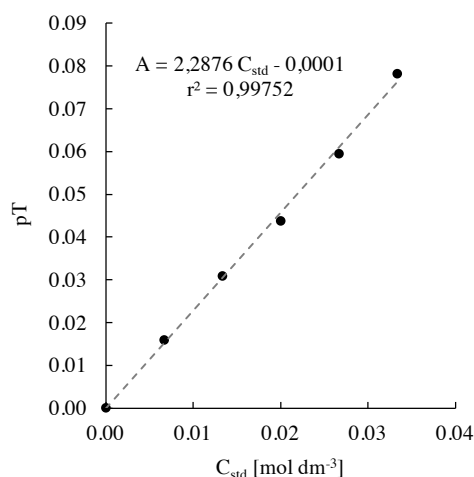


Figura 2. Curvas de calibración para la determinación de etanol en medio sulfúrico condicional con monitoreo colorimétrico para $n = 3$ y $r = 0,99752$ en promedio.

Las disoluciones de la muestra en medio condicional fueron analizadas por triplicado. Se obtuvieron valores promedio de $R_s = 470 \Omega$, $R_c = 2000 \Omega$, $R_e = 280 \Omega$. La absorbancia obtenida con la Ecuación 5 fue de $pT = 0,051$. Con la información de la curva de calibración de la Figura 2, se encontró que la concentración de fue de $0,0223 \text{ mol/dm}^3$, que corresponde la concentración de Cr(III) proveniente de la muestra de etanol, por tanto $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = (6/8) 0,0223 \text{ mol/dm}^3 = 0,0168 \text{ mol/dm}^3$ en la celda de análisis. Tras aplicar el factor de dilución se encontró que $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = (3/1) 0,0168 \text{ mol/dm}^3 = 0,050 \text{ M}$, que corresponde a un contenido de 29,19 mL de etanol por 100 mL de bebida, es decir, el 29.2%, considerando una densidad de $0,789 \text{ g dm}^{-3}$ para el etanol. Con respecto al contenido nominal de la bebida analizada (un 28% de etanol) se encontró un error típico del 4,28% en todos los casos.

Conclusiones

La metodología propuesta describe los pasos necesarios para determinar el contenido de etanol en bebidas alcohólicas usando instrumentación colorimétrica de bajo costo y herramientas computacionales básicas. La extensión de esta idea permitiría acceder a cualquier análisis basado en la fotolorimetría con materiales de bajo costo y de adquisición local. En el aula, es posible reafirmar los conocimientos de instrumentación analítica, así como introducir elementos básicos de quimiometría y desarrollo analítico.

Referencias

- Lohman, Fred H. 1955. "The Mathematical Combination of Lambert's Law and Beer's Law." *Journal of Chemical Education* 32 (3): 155. doi:10.1021/ed032p155.
- Martínez, Juan M, and Alejandro Baeza. 2005. "Química Microanalítica, Determinación De Ácido Acético Con Microfotocolorímetros De Mínima Instrumentación MIMC De Bajo Costo." *Revista Cubana De Química* 16 (3): 29–39.
- Reilley, Charles N, and Crayton M Crawford. 1955. "Principles of Precision Colorimetry. a General Approach to Photoelectric Spectrophotometry." *Analytical Chemistry* 27 (5). Analytical Chemistry: 716–25.
- Strobel, Howard A. "Instrumentación Química". 1979. Editorial Limusa, pág. 181.