

207 29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE FLUORUROS SACAROSA Y ALMIDON EN PASTAS DENTALES



EXAMEN DE TESIS
FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
MARIA GUADALUPE ESPEJEL MAYA



MEXICO, D. F.

1989

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO

	INTRODUCCION	1
1	FLUORUROS	2
2	ALMIDON	36
3	SACAROSA	57
4	PARTE EXPERIMENTAL	71
4.1	FLUORUROS	72
4.2	ALMIDON	78
4.3	SACAROSA	81
5	RESULTADOS	86
5.1	FLUORUROS	87
5.2	ALMIDON	107
5.3	SACAROSA	110
6	CONCLUSIONES	112
	APENDICE	115
	BIBLIOGRAFIA	119

INTRODUCCION

Este proyecto se realizó en colaboración con la División de estudios de posgrado de la Facultad de Odontología de la UNAM. En esta dependencia se están avocando al estudio de prevención de caries .

Por tal motivo se pensó en analizar el contenido de fluoruro, sacarosa y almidón en pastas dentales y comprobar si efectivamente este producto contribuye a la prevención de dicho mal .

Por otra parte con este trabajo se pretende sugerir un análisis sencillo, preciso y económico que se pueda aplicar a las pastas dentales y de esta manera se lleve un control más riguroso sobre este producto .

C A P I T U L O I

F L U O R U R O S

1.1. Composición Química y Anatómica del Diente.

Anatomía y Fisiología.- Las piezas dentarias constan de una corona, un cuello y una raíz; estas son diferentes entre sí dependiendo del tipo de pieza de la que se trate.

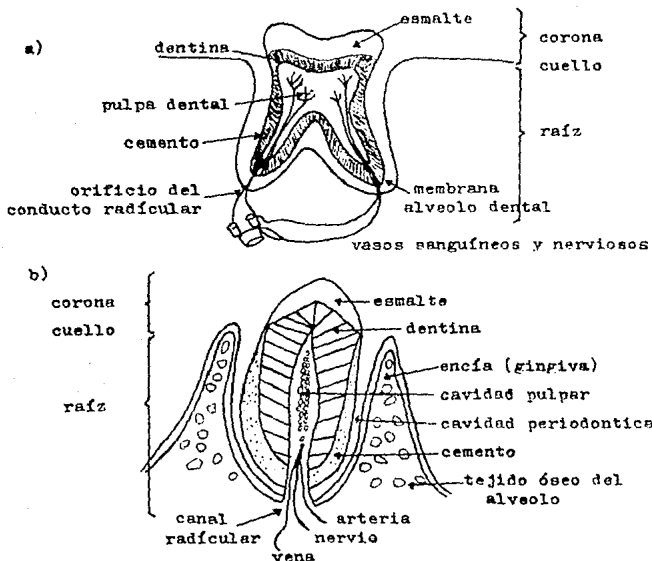


Fig. 1 Muestra las partes que constituyen una pieza dentaria a) en un molar. b) en un incisivo.

Las partes más importantes de la pieza dentaria en cuanto a su estructura interna se refiere son : el esmalte, la dentina y la pulpa dentaria.

Esmalte.- cubre la dentina en la parte de la corona, es blanco y brillante siendo la sustancia más dura del cuerpo. Se compone del 95-97% de sustancias inorgánicas principalmente de fosfato de calcio.

Dentina.- forma parte de la corona, cuello y raíz, es amarilla y muy calcificada. Está atravesada por una serie de canales por donde pasan prolongaciones de la pulpa dental y nervios por lo cual la hace sensible a diferencia del esmalte, su composición es parecida a la del hueso.

Pulpa .- se encuentra en la cavidad del diente, constituida por tejido conectivo vascular con muchos nervios linfáticos, de esta se nutre el diente en desarrollo y en la vida adulta. La pulpa se abre paso a través de la raíz por el canal radicular en el ápice dentario.

Cemento.- este al igual que la dentina son de composición parecida al hueso, cubre la raíz del diente.

Composición Química del Diente.

El diente se encuentra formado por sustancias orgánicas e inorgánicas cuya proporción se encuentra enlistada en la siguiente tabla.

	Agua	% en pese Sust. orgánicas	Sust. minerales
Hueso	28	26	46
Cemento	23	20	57
Dentina	17	17	66
Esmalte	4	1	95

Sustancias Orgánicas

Dentina y Cemento

{
 colágeno 90-95%
 mucoproteínas
 sialoproteínas
 mucopolisacaridos

Esmalte

{
 proteínas.- como la queratina, con
 alto contenido de fosfa -
 tos generalmente combina -
 dos con el aminoácido -
 serina
 lípidos
 mucopolisacaridos neutros y sulfa -
 tados
 citratos
 lactatos

Sustancias Inorgánicas ó Minerales

En la literatura se menciona la siguiente composición : sodio, carbonatos, calcio, fluoruro, potasio, cloruro, fosfatos y magnesio entre otros; también se sabe que cuenta con la estructura cristalina de la HIDROXIAPATITA cuya fórmula condensada es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es la sustancia principal que da dureza a los dientes. 1,2,3.

1.2. Caries y Mecanismo de Acción sobre el Diente.

1.2.1. Definición de Caries.

Caries proviene de la palabra latina degradación entonces, la caries es la degradación ó ruptura del diente; es una enfermedad progresiva que comienza con la formación de una placa gelatinosa sobre el esmalte y continúa atacando la dentina y en algunas ocasiones la pulpa dental.

Desmineraliza la parte inorgánica y destruye totalmente la parte orgánica del diente.

Placa dentaria.- es una capa gelatinosa formada por la proteína mucina y por la flora microbiana, la cual se adquiere fácilmente porque la cavidad bucal es accesible a la introducción de muchos tipos diferentes de microorganismos como son los del agua, alimentos, aire y de las manos. El estudio de la placa dental es importante porque se ha encontrado que la formación de ésta se encuentra íntimamente relacionada con la aparición de la caries dental.



Fig. 2 La placa dentaria se localiza adherida a la superficie de las piezas dentarias.

1.2.2. Factores causantes de la caries dental

Las causas por las que se inicia la caries dental son de muy diversa índole y entre ellas se han encontrado fundamentalmente las siguientes :

Factores del Huésped

composición de la saliva
nutrición
factores hereditarios

Factores del Agente

placa dentaria
bacterias

Factores del
Medio Ambiente

azúcares.- se ha observado que en general los azúcares de origen natural como la sacarosa, - fructosa, etc. son más cariogénicos que los sintéticos - como por ejemplo el xilitol, manitol, sorbitol, etc.

alimentos incluidos en la dieta.- los más cariogénicos son los almidones, polisacáridos, di sacáridos como sacarosa y monosacáridos como la glucosa.

3,4,6.

1.2.3. Mecanismo de Acción de la Caries.

El mecanismo de acción de la caries se ha intentado explicar por varias teorías; de ellas, dos son las que han adquirido mayor importancia.

A) Teoría Ácida.

Esta teoría explica que al ser fermentados los carbohidratos se producen ácidos orgánicos débiles principalmente ácido láctico por ello el pH de la cavidad bucal baja hasta 4.5 - 5. En este intervalo de pH, el compuesto de calcio y fósforo es soluble produciéndose entonces la descalcificación del esmalte.

Entre los microorganismos que intervienen en la disminución del pH están los *Lactobacillus*, *Streptococcus* y especies de *Actinomyces*.

B) Teoría Quelática.

La quelación es un proceso de incorporación de un ion metálico a una sustancia compleja mediante una unión covalente coordinada que da por resultado un compuesto estable, poco dissociable ó débilmente ionizable. La quelación es independiente del pH del medio y existen muchos agentes quelantes biológicos naturales siendo el más común el citrato, compuesto que forma parte del esmalte de las piezas dentarias; otros agentes quelantes son los aminoácidos, ciertos antibióticos, productos de fermentación, algunas proteínas, carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos, ciertas enzimas, aminas, algunas vitaminas, oxalatos, tártratos, salicilatos, etc.

La teoría quelática propone un ataque bacteriano del esmalte en el que se liberan las proteínas y los demás componentes orgánicos de este, como los lípidos y citratos que actúan como quelantes. De esta manera es posible la formación de quelatos con los compuestos minerales del diente y por esta vía se descalcifica el esmalte a pH neutro ó alcalino.

1.3 Abundancia de Fluoruros.

Fluoruros en la Naturaleza.

El fluoruro se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en agua, aire y tierra, formando compuestos elementales como fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de calcio (CaF_2), etc. ó fluoruros complejos como el fluorosilicato (SiF_6)²⁻, fluoroborato (BF_4)⁻, etc.

Es el decimoséptimo elemento más abundante sobre la corteza terrestre, siendo el CaF_2 , llamado también fluorita el fluoruro natural más abundante, este se encuentra en minerales tales como criolita, apatita, mica y topacio.

En el agua el fluoruro se encuentra en concentraciones variadas, siendo las aguas subterráneas de ríos, pozos y manantiales las más concentradas ya que se encuentran en íntimo contacto con los minerales.

Para el agua potable donde el fluoruro se encuentra totalmente disociado se informa un contenido de fluoruro de menos de 0.1 ppm. Debiéndose considerar que esta agua es tratada con alúmina, cloruro férrico ó silicato de sodio; coagulantes necesarios para hacerla potable pero, que pueden complejar al ion fluoruro evitando así su acción anticaries.

En el medio ambiente se pueden encontrar fluoruros como consecuencia de algunos procesos químicos tales como la combustión del carbón de hulla, de las refinerías de aluminio, fundidoras e industrias de fertilizantes.

Fuentes Naturales de Fluoruros.

La amplia presencia de fluoruros en agua, depósitos minerales, suelo, rocas y en el medio ambiente, parece indicar que este elemento se encuentra fácilmente disponible para la población humana en alimentos y en el agua de beber, sin embargo no es así. Algunos pescados de huesos blandos como el salmón y sardinillas, el té, la leche de vaca y otros alimentos son las fuentes naturales más importantes de fluoruros.

En la literatura se menciona que la leche materna también proporciona una fuente de fluoruros, con una concentración promedio de 0.05 ppm siendo ésta menor que la que se informa para la leche de vaca con 0.1 ppm de fluoruros, debiéndose considerar la presencia de hierro, aluminio, magnesio y calcio en ella.

Fuentes Artificiales de Fluoruros

Se consideran tres las fuentes artificiales más importantes de fluoruro:

- a) dentríficos con fluoruros
- b) aplicaciones tópicas de fluoruro
- c) fluoración del agua potable con fluoruro de sodio, silico - fluoruro de sodio ó otro compuesto fluorado. 5,4

1.4 Descubrimiento del fluoruro como preventivo de la caries dental.

En 1804, se inicia la investigación científica sobre el efecto del fluoruro en la prevención de la caries dental y es hasta 1855 que se confirma la presencia de fluoruros en dientes y huesos. A principios del siglo XX en Estados Unidos se empieza a aplicar fluoruro como agente preventivo de la caries dental. Es en esta época cuando sale al mercado el primer producto anticaries que consistía simplemente en fluoruro de calcio en polvo, años más tarde se incorpora el fluoruro a los dentríficos. A pesar del auge que toma esta teoría, queda olvidada por un tiempo ya que surge una nueva idea para la prevención de la caries dental que consistía en la remineralización, queratinización y lanolización del esmalte mediante la nutrición.

En 1931 se vuelve a estudiar el fluoruro como agente anticaries, debido a que se observa el fenómeno del moteado del esmalte dentario y la baja incidencia de caries en algunas poblaciones de Estados Unidos donde se consume agua con una concentración alta de fluoruro. Gracias a este descubrimiento se sugiere la fluoración del agua potable y la aplicación tópica de fluoruro, siguiendo una terapéutica que consistía en aplicar fluoruro de sodio al 2% en niños con edades de 3, 7, 10 y 13 años con objeto de prevenir el cariado de las piezas dentarias primarias y permanentes. Los resultados obtenidos son impresionantes y se vuelve a la idea de incluir fluoruro de sodio en dentríficos además del agua fluorada. Con esta metodología se observa lo siguiente, el uso de dentríficos no contribuyen significativamente a mejorar los resultados que se habían logrado con el agua fluorada.

Hasta la fecha quedan todavía algunas interrogantes sobre el uso del fluoruro como preventivo de caries dental las cuales son :

- ¿Cuál es el mecanismo de acción ?
- ¿ Sirve el fluoruro para la prevención de la caries en adultos ?
- ¿Cuál es la dosis recomendada ?

1.5. Concentración óptima de fluoruros en la prevención de la caries dental.

En agua.

Aún no se tienen datos aplicables a toda la población debido a que, como se menciona antes el contenido de fluoruro en el agua es muy variado dependiendo la fuente de donde provenga. Sin embargo, se han hecho estudios al respecto y se ha encontrado que la concentración óptima de fluoruros es de 0.7 a 1.2 ppm, apareciendo moteado del esmalte dental cuando la concentración es mayor de 2 ppm por lo que la apariencia estética se afecta - aunque clínicamente no causa daño. Estos datos no deben aplicarse a cualquier población, sin embargo S.G.Ciancio y Discher Clarence A. recomiendan la fluoración del agua a la concentración de 1 ppm de fluoruro reduciendo de manera significativa la caries dental. El agua de bebida fluorada produce :

- a) Una disminución del 60 % en la incidencia de caries.
- b) Una disminución del 75 % en la pérdida de molares en niños de 6 años.
- c) Una reducción del 90 % en la frecuencia de caries en los cuatro dientes superiores anteriores.

Aunque se obtienen estos beneficios de la fluoración del agua, frecuentemente surgen problemas emocionales y a veces políticos por lo que en algunas poblaciones se prefiere evitar esta práctica.

En pastas dentales.

No se ha encontrado información con respecto al contenido

do de fluoruro en pastas dentales que alcancen la concentración adecuada para prevenir la caries. Lo que si se sabe es que para cada población se necesita una concentración diferente de fluoruros, ya que la incidencia de caries dental se encuentra determinada por diversos factores, los cuales se mencionaron anteriormente.

1.6. Toxicidad y Metabolismo del fluoruro.

Respecto a su toxicidad, se observa una toxicidad inicial promedio en adultos de 4 mg de fluoruro de sodio por Kg de peso corporal y una dosis letal promedio de 5 g de fluoruro de sodio. Cantidades menores pueden causar intoxicación accidental o en niños pequeños la muerte.

El mecanismo de toxicidad del fluoruro consiste en que a altas concentraciones del ion F^- en la sangre se forman complejos de éste con K^+ , Na^+ y Ca^{++} , produciendo un desequilibrio en la concentración de estos iones. El fluoruro inhibe también varios sistemas enzimáticos y altera la respiración tisular y el metabolismo. Sus efectos tóxicos se pueden clasificar como agudos ó crónicos.

La intoxicación aguda con fluoruro afecta primeramente al sistema digestivo, produce salivación, náusea, diarrea, dolor abdominal y vómito. Al incrementarse la toxicidad se produce parestesia, dolor muscular, reflejos hiperactivos y convulsiones, esto se debe a la fijación del fluoruro al calcio. También es posible que ocurra una disminución repentina de la pre-

sión arterial debido a la depresión directa del centro vasomotor, así como de la acción del músculo cardíaco. Las muertes que se presentan se deben principalmente a una parálisis respiratoria, insuficiencia cardíaca o ambas.

Intoxicación crónica, se produce cuando se ingieren cantidades excesivas de fluoruro continuamente lo cual puede causar dientes manchados y osteoesclerosis. En su forma más intensa, es una enfermedad incapacitante llamada fluorosis invalidante, para que se de esta sintomatología un individuo debería beber 2 litros al día de agua con una concentración de 10 ppm de fluoruro durante varios años. Las intoxicaciones crónicas no se presentan frecuentemente ya que se requieren grandes dosis de fluoruros por día.

Metabolismo del fluoruro.

El fluoruro ingerido ó inhalado es rápidamente absorbido por el estómago y el intestino delgado en forma iónica, esta absorción puede ser dificultada por la presencia de iones como Fe, Al, Mg, Ca, etc. y la consecuente formación de complejos.

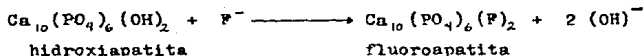
La concentración de fluoruro en la sangre es aproximadamente 0.10 y 0.15 ppm siendo independiente de la cantidad de fluoruro ingerido. El fluoruro en la sangre se fija al esqueleto en mayor concentración que al esmalte dental ó bien se elimina rápidamente por la orina. El grado de captación de fluoruro por los huesos y dientes se encuentra relacionado con su consumo y la edad. Los dientes en desarrollo y el hueso en crecimiento captan mayor cantidad de fluoruro que los dientes y huesos de un adulto. 4

1.7. Mecanismo de acción del fluoruro sobre la caries dental.

Se sabe que el fluoruro ingerido se fija principalmente en dientes y huesos fortaleciéndolos y dándoles propiedades de dureza también se concentra en la tiroides, aorta y quizá en los riñones. Si existe un exceso en el consumo de fluoruro se puede llegar a motear el esmalte dental ó bien se provoca una osteoesclerosis.

El mecanismo por el cual el fluoruro se ha considerado como un agente anticaries se ha explicado desde hace tiempo - como antibacteriano y antienzimático. Las teorías han seguido evolucionando hasta llegar a explicar su efecto de dos maneras. Una, el fluoruro ingerido se incorpora a la estructura cristalina del esmalte que es la hidroxiapatita sustituyendo el ión OH por F formando así la fluoroapatita que es más resistente al ataque de los ácidos, disminuyendo así la solubilidad del fosfato a pH ácido evitando de esta manera la desmineralización del esmalte dental.

Reacción que explica la formación de fluoroapatita.



La otra teoría explica el efecto anticaries por un efecto antienzimático, afirma que no existe la formación de fluoroapatita sino que, simplemente se incorpora el ión fluoruro a la red cristalina haciéndola más resistente. El fluoruro actúa como veneno protoplasmático al anular la acción de la enzima bacteriana formadora de ácidos. ⁴

1.8. Métodos de Determinación de fluoruros.

El fluoruro es un elemento que cuenta con una amplia variedad de métodos de determinación cuantitativa. Su análisis requiere muchas veces de una separación previa. Entre los métodos de separación más frecuentemente usados se encuentran : Destilación , Pirohidrólisis , Extracción e Intercambio Iónico y Difracción .⁸

Los métodos de determinación más utilizados son :

1.8.1. Gravimétricos

a) Precipitación como clorofluoruro de plomo $PbClF$.

Este se basa en la solubilidad de $PbClF$, la cual decrece en presencia de un exceso de cloruro de plomo formando de esta manera un precipitado. Las condiciones en las que se forma el precipitado deben ser cuidadosamente controladas ya que de otra manera no se obtiene una composición estequiométrica exacta. La muestra libre de interferencias se ajusta a $pH = 4$, se agrega un exceso de nitrato de plomo y una solución de acetato de plomo, se digiere la mezcla en baño maría y se deja precipitar toda la noche.

b) Precipitación como fluoruro de calcio .

El fluoruro de calcio es un precipitado gelatinoso difícil de filtrar, aumenta su solubilidad en soluciones concentradas de ácido acético, obteniéndose un precipitado más fácil de filtrar en medio acético diluido. También se puede hacer la precipitación con una mezcla de cloruro de calcio, clorato de potasio, yoduro y vanadato. Una modificación del método incluye la

coprecipitación de carbonato con fluoruro de calcio eliminando después el carbonato con solución diluida de ácido acético.

c) Precipitación como fluoruro de lantano .

Realmente ocurre una coprecipitación de fluoruro de lantano y acetato el cual se convierte en un óxido para dejar solamente el fluoruro de lantano. Recientemente el método se modificó, se agrega un exceso de un estándar de lantano a la muestra ajustada a $\text{pH} = 2$, donde se precipita el fluoruro de lantano. El exceso de lantano se precipita con cupferron a pH neutro y - se pesa después de la ignición como óxido. Este método no es - muy recomendado.

d) Precipitación con torio como fluoruro de torio .

No es un método confiable ya que se forman varios hidratos de fluoruro de torio los cuales son estables en un intervalo de temperaturas de 205 a 474°C fuera de estos límites se - convierten en óxidos. Ya que el torio forma complejos de fluoruro de baja solubilidad, debe considerarse antes de la precipitación el producto de solubilidad de la especie predominante.

e) Precipitación como fluoruro de litio .

Se forma el precipitado de fluoruro de litio en una solución neutra cuando se le agrega una solución de cloruro de litio al 3% en etanol. Con este método se detectan concentraciones de 20 a 200 mg de fluoruro, con una precisión del 0.1 % . La presencia de sulfatos causa interferencias por la formación de Na_2SO_4 ó Li_2SO_4 .

f) Precipitación como fluoruro de magnesio .

Se forma el precipitado de fluoruro de magnesio en un intervalo de pH de 5.5 a 6.7 con el reactivo de óxido de magnesio. El método gravimétrico se basa en el cambio de peso de óxido a fluoruro de magnesio.

1.8.2. Titulométricos

a) Titulación con nitrato de torio .

Es el método más utilizado, la titulación del fluoruro - se realiza con nitrato de torio usando como indicador rojo de alizarina, el punto final de la titulación se determina visualmente por un cambio en la coloración de la solución de amarillo a rosa pálido tomando una tonalidad rojo intensa con un exceso del estándar de torio. En esta titulación el pH y la composición del medio deben mantenerse constantes para poder reproducir los resultados, además el titulante debe estandarizarse bajo las mismas condiciones debido a que la reacción que se presenta no es estequiométrica. El pH se ajusta alrededor de 3, dependiendo de la fuerza iónica del medio, del indicador utilizado, de los complejos presentes y cualquier otra influencia ; para ello se adicionan pequeñas cantidades de ácido ó base, no debiendo agregar sales ó buffer para evitar la formación de complejos que interfirieran en la titulación.

Otros indicadores usados en la titulación en orden de efectividad creciente son los siguientes : cromo azul S , 2,3-dicianoquinizarina , eriocromo cianuro R , rojo de alizarina , sulfonato púrpura .

Es aconsejable hacer una separación previa a la titulación ya que fosfatos, arsenitos, arsenatos, sulfitos y sulfatos interfieren en ella.

b) Titulación con zirconio .

El fluoruro se titula con una solución ácida de oxicloryro de zirconio en medio fuertemente ácido usando como indicador purpurin ó rojo de alizarina S .

Antes de ser titulado, el fluoruro requiere ser separado de otros iones ó compuestos interferentes. Si se realiza la separación por destilación del fluoruro en ácido sulfúrico, el sulfato en el destilado debe ser precipitado con cloruro de bario antes de la titulación con zirconio. También es posible utilizar como titulante nitrato de zirconio diluido. Si es necesario se debe hacer una corrección por el contenido de sulfato en la muestra sobre todo para los casos de análisis de agua.

c) Titulación con aluminio .

La titulación con cloruro de aluminio como titulante, depende de la precipitación de fluoroaluminato de sodio Na_3AlF_6 . El exceso de aluminio produce una acidez detectada por el cambio de color del indicador rojo de metilo. La titulación debe realizarse en caliente, pudiéndose utilizar otros titulantes como sulfato de aluminio y potasio así como los indicadores azul de metileno, eriocromo cianuro R , etc. El punto final de la titulación también puede detectarse por potenciometría ó amperometría.

d) Titulación con metales del grupo de tierras raras .

Se ha utilizado como titulante nitrato de cerio III en presencia de metanol, se observa el punto final de la titulación con el indicador murexida.

Titulación con acetato de lantano, se realiza en medio de ácido acético con trazas de una amina débil para prevenir la pre cipitación de sales básicas de lantano, está es una titulación conductimétrica. También se puede utilizar como titulante acetato de estroncio.

El uso de estas titulaciones se recomienda para determinar pocos miligramos de fluoruro .

e) Titulación indirecta de clorofluoruro de plomo .

Consiste en titular el exceso de cloruro después de la - formación del precipitado de clorofluoruro de plomo. El cloruro puede ser titulado con nitrato de plata, en esta titulación interfiere aluminio, hierro III, boratos, fosfatos y sulfitos .

Otra técnica, consiste en titular el plomo con EDTA utilizando eriocromo negro T como indicador. Este método es ampliamente recomendado por su exactitud.

f) Titulación indirecta de fluoruro de calcio .

El exceso de calcio, una vez que se ha formado el precipitado de fluoruro de calcio con un exceso de solución estándar de calcio, se titula en diferentes condiciones. Una de ellas indica el uso de EDTA como titulante usando como indicador eriocromo negro T ó bien la titulación potenciométrica con ferrocianuro de potasio.

g) Titulación potenciométrica empleando un electrodo selectivo de fluoruros .

Su fundamentación se presenta posteriormente en el inciso (1.9) .

1.8.3. Potométricos

Estos métodos basados en los cambios de intensidad ó carácter de la luz se dividen en :

Colorimétricos

Fluorométricos

Nefelométricos y Turbidimétricos

Espectrográficos.

a) Colorimétricos .

Para la determinación colorimétrica del fluoruro se utiliza una amplia variedad de sistemas metálicos con grupos cromóforos. En cada caso el fluoruro en la solución, compleja una porción del metal más fuertemente que el grupo cromóforo, incrementando el color de este grupo liberado del complejo ó bien disminuyendo el color del complejo metal-grupo cromóforo. Estos métodos se basan en la absorción de luz.

ejemplos	metal usado	complejo cromofórico
	aluminio Al^{+3}	aluminon cromo azulol R
	titanio Ti^{+4}	ácido ascórbico peróxido
	zirconio Zr^{+4}	rojo de alizarina S eriocromo cianuro R

b) Fluorométricos .

Estos métodos son menos sensibles que los métodos colorimétricos y son seriamente afectados por iones extraños en solución. En vista de esta dificultad, se han desarrollado pocas técnicas para este método las cuales consisten básicamente en la -

destrucción de la fluorescencia ó la restauración de ésta en una muestra. Por ejemplo el decremento de la fluorescencia del complejo de aluminio-eriocromo rojo B, se requiere esperar de 1 a 3 horas para ver la diferencia de fluorescencia.

c) Nefelométricos y Turbidimétricos .

Ambos métodos basados en la reflexión de luz, dependen de la formación de una dispersión ó suspensión coloidal de un fluoruro insoluble. Aquí también interfieren los iones que complejan el catión del titulante. El punto final se determina gráficamente cantidad de luz transmitida contra volumen de titulante adicionado. Entre los titulantes más empleados se encuentra el nitrato de torio y el cloruro de calcio.

d) Espectrográficos .

De estos métodos, fotometría de flama y absorción atómica son los más usados. Anteriormente se usaban como métodos calitativos, actualmente se desarrollan nuevas técnicas y las existentes se modificaron para utilizarlos como métodos cuantitativos.⁹

1.9. Método de análisis empleado en el presente trabajo .

Titulación potenciométrica empleando un electrodo selectivo de fluoruros .

La determinación de iones mediante un electrodo selectivo es un método muy sensible, económico, rápido y preciso. El electrodo selectivo, es un electrodo indicador ó llamado también electrodo de medida, el cual tiene una membrana de intercambio iónico selectivo para una clase de iones ó un solo ion y su potencial se mide con respecto a un electrodo de referencia de potencial constante con una precisión de ± 1 mv ó ± 0.1 mv , totalmente diferente a la solución problema.

La diferencia de potencial ó fuerza electromotriz (fem) de la celda, se mide en un potenciómetro y esta dada por el potencial del electrodo de referencia (E_R), potencial del electrodo indicador ó de medida (E_M) y el potencial de unión líquida (E_j) .

$$E = E_R + E_M + E_j$$

El potencial de unión líquida se refiere a la interfase líquido-líquido y generalmente es despreciable por ello no se considera en los cálculos.

El intercambio iónico que se lleva a cabo al determinar el potencial de la celda, esta dado por la ley de Nernst. Esta ley relaciona el efecto de la concentración con los potenciales de electrodo y se expresa de la forma siguiente.

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

donde :

E° = potencial normal del sistema involucrado .

R = constante molar de los gases .

T = temperatura absoluta 25°C en $^\circ\text{K}$.

n = número de electrones transferidos en la reacción del electrodo .

F = constante de Faraday $9.649 \times 10^4 \text{ C}$.

Q_{ox} y Q_{red} = son las actividades de las formas oxidadas y reducidas respectivamente del sistema involucrado.

transformando ln a log tenemos

$$E = E^\circ - \frac{2.3 RT}{n F} \log \frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}}$$

sustituyendo los valores de las constantes

$$E = E^\circ - \frac{0.05915}{n} \log \frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}}$$

considerando para fines prácticos

$$E = E^\circ - \frac{0.06}{n} \log \frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}}$$

10

Electrodo Selectivo de Fluoruros .

Pertenece a la clasificación de electrodos de estado sólido, cuenta con una membrana sólida de intercambio iónico en lugar de la membrana de vidrio.

La porción activa del electrodo es un cristal de fluoruro de lantano (LaF_3), dopado con Eu^{+2} el cual sirve para bajar la resistencia eléctrica y hacer más fácil el transporte de las cargas iónicas. Este cristal tiene forma de disco de aproximadamente 1 cm de diámetro y pocos milímetros de espesor, se encuentra colocado en el extremo de un tubo de cloruro de polivinilo (plástico). La solución interna es una mezcla de fluoruro de sodio - 0.1 M y cloruro de sodio 0.1 M cuyas concentraciones pueden variar para ajustar el intervalo de operación del potencial.

El potencial del electrodo interno $\text{Ag} - \text{AgCl}$ esta controlado por la actividad del ion cloruro y la actividad del ion fluoruro controla el potencial de la superficie interna del LaF_3 .

La resistencia del electrodo es del orden de 10^6 ohms, se puede utilizar a temperaturas de -5 a 100°C pero, no se recomienda usarlo a temperaturas mayores de 50°C porque es posible que se dañe la membrana y el cuerpo de plástico.¹¹ Además durante la lectura de las muestras debe mantenerse la temperatura constante.¹²

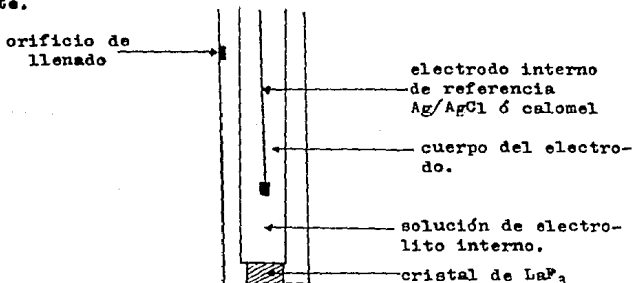
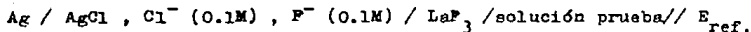


Fig. 3 electrodo combinado-selectivo de fluoruros. ^{13,14}

La ley de Nernst se cumple para actividades del ion fluoruro desde 1 M a 10^{-6} M.¹² Si la actividad del ion es menor el potencial tiende a ser constante ya que la membrana de LaF_3 se solubiliza dejando iones libres en la solución (F^-).

Al sumergir el electrodo en una solución de fluoruros se establece una diferencia de potencial a través de la membrana - cuya magnitud depende de la razón de la actividad del ion fluoruro dentro y fuera de la membrana. El potencial del electrodo se mide en relación a un electrodo de referencia.

La celda se representa como :



La fem se obtiene aplicando la ecuación de Nernst .

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{F}^-} \text{ interna}}{a_{\text{F}^-} \text{ externa}} \right)$$

Con esta ecuación se indica la relación de potencial a través de una membrana selectiva a ciertos iones indicando que - el LaF_3 es permeable solamente al ion fluoruro. Considerando que la actividad del ion fluoruro en la parte interna del electrodo es constante entonces la ecuación se reduce a :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{F}^-} \text{ externa})$$

Sustituyendo los valores de las constantes y considerando una temperatura de 25 °C tenemos :

$$E = E^\circ + 0.05915 \text{ pF}$$

donde $pF = -\log (F^-)$

Considerando para fines prácticos

$$E = E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log \alpha F^- \quad 12,13,14.$$

Relación actividad-concentración.

Ya que en la práctica generalmente se habla de concentraciones y no de actividades, se podría pensar que ambas son equivalentes lo cual no es verdad a menos que se cumpla con la relación :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad \text{donde} \quad \gamma_i \Rightarrow 1$$

donde

- a_i = actividad del ion
- γ_i = coeficiente de actividad
- C_i = concentración

Pero, generalmente γ_i difiere mucho de la unidad. Entonces para considerar estos terminos equivalentes debe considerarse la fuerza iónica la cual se relaciona con el coeficiente de actividad de la manera siguiente.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

donde

C_i = concentración del ion

Z_i = carga del ion

I = fuerza iónica

Y Debye - Hückel proporciona una ecuación que relaciona a_i e I aplicable a soluciones diluidas.

$$-\log a_i = \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad \text{A y B son constantes.}$$

De esta manera, si la fuerza iónica es alta y constante, la actividad es directamente proporcional a la concentración. ²⁰

Interferencias del Método .

Las interferencias del método potenciométrico usando un electrodo selectivo de iones son de dos tipos.

- 1.- Interferencias del electrodo, ocurren cuando el electrodo responde a otros iones y no a los que está destinado su uso.
- 2.- Interferencias del método, se presentan cuando en la solución problema existen sustancias complejantes del ion de interés impidiendo así su detección. ¹⁰

Para el electrodo selectivo de fluoruros las interferencias que se presentan son :

- Al^{+3} , Fe^{+3} , Ca^{+2} y Mg^{+2} estos iones forman complejos con fluoruros, para evitar este problema se recomienda adicionar a la solución problema un agente complejante como citrato con objeto de asegurar que el ion fluoruro se mantenga libre en la solución. ^{11,15.}

- Si la muestra por analizar contiene carbonatos, no se obtienen buenos resultados por la formación de dióxido de carbono.⁸
- El anión OH^- interfiere solamente en el caso de encontrarse en una concentración mayor de 0.1 M formándose el precipitado de $\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$.²³
- La tendencia del fluoruro a reaccionar con iones OH^- y H^+ para formar bases y ácidos fuertes respectivamente se evita controlando el pH de la solución en un intervalo de 5 a 6.^{11,12,14.}

Ventajas del método .

Para lograr el éxito de este método es necesario controlar el pH y la fuerza iónica de la solución.

- Es un método en el que no se requiere de una separación previa de fluoruros pero debe tenerse cuidado de que existan en solución en forma libre ya que el electrodo determina actividades y no concentraciones.^{12,16.}
- El electrodo funciona en muestras coloridas ó turbias.
- Es un análisis exacto aproximadamente 0.1 % .¹⁷

Desventajas .

Las constituyen las interferencias que pueden ser principalmente la complejación y los efectos de fuerza iónica.¹⁸

1.10. Métodos de determinación de la actividad iónica .

Método Directo .

Consiste en hacer una curva de calibración en un intervalo de concentraciones conocida. Enseguida se toma la lectura de la solución problema en mv y se relaciona gráfica ó matemáticamente con los datos obtenidos de la curva de calibración para obtener la concentración de la muestra.

Esté método es válido solo para soluciones muy puras del ion ó bien soluciones con una fuerza iónica grande y constante. Si se trata del último caso, la curva de calibración deberá ajustarse a la misma fuerza iónica de la muestra. (ver fig. 4)

Ecuación de Nernst

$$E = E^{\circ} - m \log a F^{-}$$

según la ecuación de la línea recta

$$y = m x + b$$

entonces

$$y = E$$

$$x = \log a F^{-}$$

$$m = \frac{0.06}{n}$$

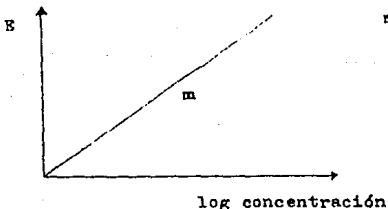


Fig. 4 Curva patrón .

Método de Gran .

Esté método consiste en colocar la solución problema a -
justada a una fuerza iónica determinada con el electrodo selec-
tivo de iones fluoruro y el electrodo de referencia ; se toma
la primera lectura y se van adicionando volúmenes conocidos de
una concentración cien veces mayor del ion en estudio, en el ca
so del ion fluoruro, en cada adición se miden las diferencias -
de potencial. Para hacer los cálculos respectivos la ecuación -
de Nernst se transforma de la siguiente manera : 20,21.

$$E = E_o - \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{(C_M V_M + CV)}{V_M + V} - \frac{2.3 RT}{F} \log \gamma' + E_j$$

donde :

E = potencial en equilibrio

E_o = potencial normal del sistema

E_j = potencial de unión líquida

CV = concentración y volumen del estándar

C_MV_M = concentración y volumen de la muestra

γ' = coeficiente de actividad del ion fluoruro.

Considerando que en el transcurso del análisis :

- La fuerza iónica de la solución permanece constante.
- El potencial de unión líquida es tan pequeño que puede despreciarse.

La ecuación se simplifica para obtener :

$$(V_M + V) 10^{-\frac{E - E_o}{\frac{2.3 RT}{F}}} = C_M V_M + CV$$

Y de acuerdo con la ecuación de la línea recta, los valores de potencial obtenidos se grafican como :

$$(V_M + V) 10^{-\frac{E F}{23 RT}} \text{ contra } V$$

de donde se obtiene una gráfica de este tipo . (ver fig. 5)

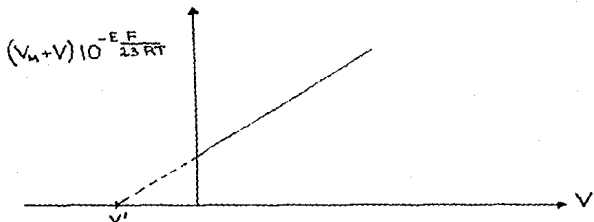


Fig. 5 V' es el desplazamiento observado cuyo volumen servirá para calcular la concentración del ion en la muestra original.

De la curva anterior se obtiene el volumen V' y sustituyendo en la ecuación :

$$C V' = C_M V_M$$

Se obtiene la concentración de fluoruros en la muestra despejando C_M .

$$C_M = \frac{C V'}{V_M}$$

donde :

C_M = concentración de la muestra

V_M = volumen de la muestra

$C V$ = concentración y volumen del estándar

V' = volumen correspondiente a la proporción de fluoruro de la muestra / fluoruro del estándar adicionado. 17,19,20.

C A P I T U L O 2

A L M I D O N

2.1. Generalidades .

El almidón cuya fórmula condensada es $(C_6H_{10}O_5)_n$, es un polisacárido que se almacena en las semillas de las plantas ó bien en el hígado de los animales. Este pertenece a una clase de compuestos orgánicos llamados carbohidratos, es de elevado - peso molecular, pudiendo ser degradado por enzimas que poseen - las plantas ó bien los animales hasta moléculas de oligosacáridos específicos ó monosacáridos como la (+) glucosa.

En las semillas, se encuentra el almidón en forma de gránulos que al molerlos se convierten en un sólido blanco no cris- talino, insoluble en agua fría y soluble en agua hirviendo en - una proporción de (1 : 50) formando un gel. Esta formado por - dos fracciones una insoluble en agua que es la amilopectina y - otra soluble llamada amilosa. La proporción en que se dan estos componentes varía según el origen del almidón (ver tabla 1) , dándose por regla general la composición de 20 % de amilosa y 80 % de amilopectina .

tabla 1

Contenido de amilosa en diferentes clases de almidones .

	% amilosa		% amilosa
arroz	0	papa	22
sorgo	0	tapioca	17
cebada	0	trigo	24
plátano	20.5	cebolla	34

Al hidrolizarse estos componentes, se producen mezclas - de polisacaridos de bajo peso molecular (dextrina) , disacari- dos como (+) maltosa y si se continúa la hidrólisis produce el monosacarido (+) glucosa . Es decir la amilosa y la amilopecti- na se encuentran formadas por moléculas de glucosa pero ordena- das de diferente manera.

Enzimas que intervienen en la hidrólisis del almidón .

- α - amilasa .- esta enzima se encuentra formando parte de la sa- liva y el jugo pancreático actúa sobre el almidón para formar maltosa y glucosa .
- β - amilasa .- esta es una enzima de las plantas y actúa sobre - el almidón hasta convertirlo en maltosa .
- amiloglucosidasa .- transforma el almidón en d-glucosa .

Todas las enzimas dan productos específicos mientras que en agua caliente el almidón resiste la hidrólisis . Una hidról^{is}is ácida produce una mezcla de azúcares.

Estructura de la amilosa .

Es la porción soluble en agua del almidón, se encuentra formada por varias cadenas de (+) glucosa , cada glucosa unida por un enlace α entre los C-1 Y C-4 . Se cree que cada cade- na de (+) glucosa esta formada por más de 1 000 unidades de es- ta sin ramificaciones ; ensayos realizados por difracción de - rayos 'X' demostraron que estas cadenas se acomodan en forma - de espiral dejando espacios libres entre ellas, lo cual permi-

te que en presencia de una solución de yoduro se forme un complejo azul característico debido a que en el interior de la espiral se retiene la especie I_5^- .

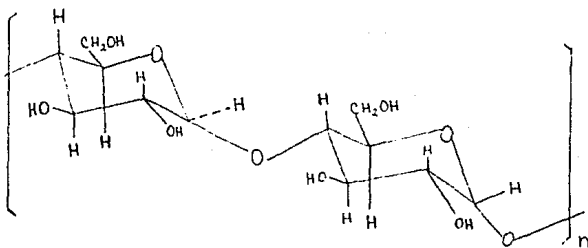


Fig. 1 estructura de la amilosa .

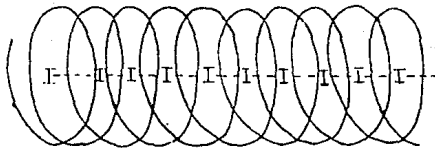


Fig. 2 espiral formada por la amilosa .

Estructura de la amilopectina .

Al degradarse se forma (+) maltosa ó bien el monosacárido (+) glucosa. Diversos estudios han demostrado que se encuentra formada por cadenas ramificadas de (+) glucosa hasta con más de un millón de éstas unidades. Las uniones glicosídicas se dan entre el C-1 y C-4 con un enlace α . Cada ramificación con tiene cadenas cortas de (+) glucosa hasta de 25 unidades. Al combinarse con yoduro se forma un complejo de color rojo bastante débil.^{24,25.}

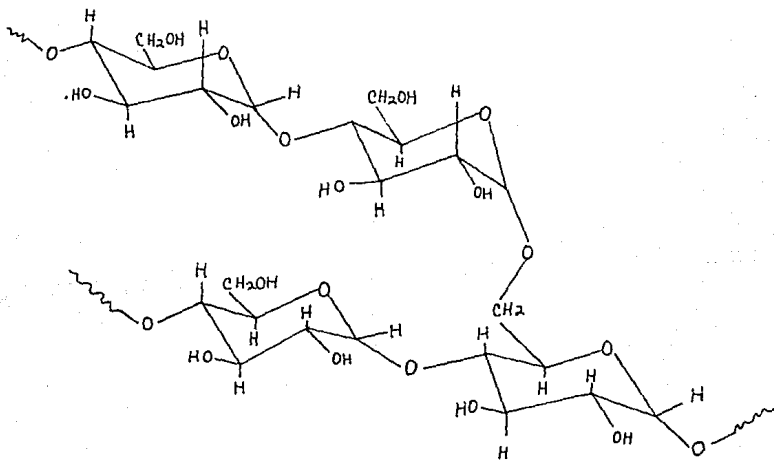


Fig. 3 estructura de la amilopectina .

2.2. Métodos de Análisis .

La determinación cuantitativa del almidón cuenta con métodos colorimétricos los cuales son los más importantes por su variedad y métodos titulométricos uno de los cuales, por su frecuente aplicación y los resultados obtenidos, se le considera como método oficial.

Ensayo de identidad, el almidón puede ser identificado en una muestra mediante la coloración característica azul-violeta que se produce cuando se forma el complejo almidón-yodo.

2.2.1. Métodos Colorimétricos .

a) Formación de un compuesto colorido de almidón-antrona .

Este método es sensible para concentraciones de 0 a 10 000 ppm de almidón, se toma una alícuota de la solución problema y se le adiciona el reactivo recientemente preparado de antrona al 0.1 % en ácido sulfúrico concentrado.

El proceso de adición de la antrona a la solución acuosa de almidón debe ser estandarizado de tal manera que la misma técnica pueda seguirse con cada muestra y los estándares. El calor que se produce en el mezclado de las soluciones es necesario para que se lleve a cabo la reacción, por ello se deja reposar la solución de 10 a 15 minutos y enseguida se enfría el tubo de reacción en un baño de agua fría .

De la misma manera se prepara un blanco de referencia y los estándares de almidón en el intervalo de concentraciones de la muestra que se trata. El compuesto colorido que se forma es estable por 3 horas y se lee a una λ máx de 620 nm. La presencia de hexosas interfiere en la determinación .²⁷

b) Formación de un compuesto colorido de almidón-yodo .

Es un método rápido y sencillo que además presenta una buena reproducibilidad. Este consiste en extraer el almidón de la muestra, eliminar las sustancias coloridas y finalmente cuantificar el almidón mediante la formación de un complejo colorido con una solución de yodo .

El almidón se extrae de la muestra mediante un tratamiento con ácido perclórico y las sustancias coloridas se eliminan por una extracción con una mezcla de metanol-agua ; el complejo colorido se forma adicionando una solución de yoduro de potasio con yodo y se mide su absorbancia a una λ máx de 600 nm, la cual puede variar dependiendo del tipo de almidón de que se trata, por la proporción de amilosa-amilopectina que contenga. La concentración de almidón en la muestra se obtiene utilizando - una curva de calibración .²⁸

c) Determinación de almidón con ferrocianuro de potasio .

Es un método rápido, sencillo, exacto y reproducible ; el almidón se extrae de la muestra y se hidroliza hasta obtener azúcares reductores los cuales se determinan por colorimetría . Se emplea una reacción de óxido-reducción con el ferrocianuro de potasio el cual presenta en solución una coloración amarilla; cuando se pone a reaccionar en caliente con azúcares reductores, el color disminuye en proporción a la cantidad de azúcar presente. Las lecturas de absorbancia se toman a una λ máx de 420nm.²⁸

d) Formación de un compuesto colorido almidón-orcínol .

El método depende de la reacción de color de soluciones de azúcar con orcínol ó timol en presencia de ácido sulfúrico , para ello primero se debe hidrolizar el almidón. Se utiliza una solución de orcínol al 2 % , ácido sulfúrico concentrado y la muestra hidrolizada de almidón, se mezclan perfectamente y se pone a reaccionar en un baño de agua hirviente por 10 ó 12 minutos. Finalmente la muestra se enfría y se toma la lectura de absorbancia, al mismo tiempo debe correrse una curva patrón con un blanco de referencia. A concentraciones de 0.05 a 0.40 mg/ml la intensidad de color es proporcional al contenido de azúcar.²⁹

2.2.2. Método Gravimétrico .

La determinación gravimétrica de almidón no tiene interferencias. Se forma un precipitado de almidón-yodo con el reactivo de yodo-yoduro de potasio, se deja reposar un día, se lava muy bien y se libera el almidón del compuesto formado con una solución de cloruro de sodio alcohólica se centrifuga y se decanta. El almidón aislado, después de que ha sido lavado perfectamente se seca al vacío y se pesa .³⁰

El método gravimétrico también puede realizarse mediante la hidrólisis del almidón y la determinación de azúcares reductores .²⁸

2.2.3. Método Titulométrico .

En esta determinación primero se precipita el almidón y se aísla de los demás componentes de la muestra por analizar , esto se logra con la misma metodología del método gravimétrico.

El almidón obtenido se pone a reaccionar con ácido clorhídrico diluido en un baño de agua hirviente por un tiempo bien determinado. Se enfría la solución, se agregan unas gotas de indicador rojo de fenol y se adiciona hidróxido de sodio diluido hasta el vire del indicador ; de esta solución se toma una alícuota que se pone a reaccionar en baño de agua hirviente con un reactivo para azúcares reductores de CuSO_4 . Se enfría la solución hasta 25 ó 30°C y se adiciona KI al 2.5 % y ácido sulfúrico diluido. Después de que todo el óxido de cobre se disuelve se titula con tiosulfato de sodio utilizando almidón como indicador.

Este método determina la glucosa contenida en el almidón y por el factor correspondiente se determina el contenido del almidón en la muestra . 31,32.

2.3. Método de Análisis Utilizado .

Determinación Colorimétrica por la formación del compuesto colorido almidón-yodo .

Como se mencionó anteriormente la formación del complejo colorido se logra haciendo reaccionar el almidón, específicamente la fracción de amilosa, con el reactivo yodo-yoduro de potasio. Este complejo absorbe alrededor de una λ máx de 600 nm.³⁰

Interferencias del método .

Las principales interferencias que se presentan son las siguientes :

- Las sustancias coloridas que absorban en la cercanía de la λ máx de absorción del complejo.
- En presencia de una gran concentración de iones hidroxilo desaparece el color azul del complejo, por lo cual la presencia de hidróxidos ó carbonatos debe evitarse en este método.

2.4. Espectrofotometría .

La espectrofotometría de absorción es un método analítico que trata de la medición de radiación electromagnética absorbida por un elemento ó sustancia a una longitud de onda determinada .

La radiación electromagnética se divide en : radiación ultravioleta, visible e infrarrojo . Cada una de ellas se encuentra bien definida por su energía y longitud de onda y para medirlas se utilizan los espectrófotómetros y/ó colorímetros si solo se trata de la radiación electromagnética visible .

La radiación del ultravioleta es la que presenta mayor energía, siendo el infrarrojo lejano la de menor energía. Las longitudes de onda que abarca cada radiación son las siguientes:

Radiación electromagnética

ultravioleta	135-380 nm
visible	380-750 nm
infrarrojo cercano	750-2500 nm
infrarrojo lejano	2500-15000nm

Composición de la radiación visible

λ	color (absorbido)	color observado
380-435 nm	violeta	verde-amarillento
435-480 nm	azúl	amarillo
480-490 nm	verde-azúl	anaranjado
490-560 nm	azúl-verdoso	rojo
500-560 nm	verde	púrpura
560-580 nm	verde-amarillento	violeta

	color (absorbido)	color (observado)
580-595 nm	amarillo	azúl
595-650 nm	anaranjado	verde-azúl
650-780 nm	rojo	azúl-verdoso.

Espectrofotometría del Visible ó Colorimetría .

Se le llama colorimetría porque se trabaja en el intervalo de la luz visible la cual se divide en varios colores. El haz de luz que incide sobre una solución interacciona con las especies disueltas, iones ó moléculas las cuales absorben cierta cantidad de energía ocupándola para mantener sus procesos de energía interna. Por ello la energía emergente es menor que la energía incidente.

Unidades utilizadas en Espectrofotometría .

Absorbancia.- es la cantidad de radiación que absorbe una solución y se representa por A .

Transmitancia.- es la cantidad de radiación que se transmite por una sustancia ó solución, se representa por T .

% Transmitancia.- es la cantidad de radiación que se transmite por una sustancia ó solución, se representa por % T . 18, 31.

Radiación Electromagnética y sus propiedades .

Definición

Radiación electromagnética, es la propagación de energía por una alternación de campos de fuerza eléctricos y magnéticos. La cual se representa por ondas teniendo las siguientes propie-

dades para caracterizarla.

Longitud de onda .- es la distancia que hay entre dos picos de onda λ .



Las unidades que se utilizan para medir esta propiedad son :

Unidades		comunmente usadas en
nanómetros, nm	10^{-6} mm	UV y visible
angstrom, Å	10^{-7} mm	Rayos X
micron, μ m	10^{-3} mm	I.R.

Velocidad de propagación.- es la rapidez con la cual la onda avanza v .

Frecuencia.- es el número de ondas que pasan por un punto dado en una unidad de tiempo ν .

Número de onda.- es el número de ondas que se encuentran por unidad de longitud $\bar{\nu}$.

Todas estas propiedades se relacionan entre si por las ecuaciones :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{v}$$

Interacción de la energía radiante con la materia .

Debido a que la radiación de una frecuencia determinada muestra una variación de la longitud de onda de acuerdo al medio que atraviesa, se ha observado que al pasar una radiación a través de un medio, éste transmitirá algunas longitudes de onda

y absorberá otras. Por ello los colores que aprecia el ojo se refieren a las longitudes de onda transmitidas.

Para explicar este efecto la radiación electromagnética se explica en función de paquetes de energía llamados fotones ó cuantos de energía. La cantidad de energía por cuanto varía de una frecuencia de radiación a otra, pero es constante para radiaciones de una frecuencia dada .

La energía cuántica y la frecuencia se relacionan por la ecuación :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

donde :

E = energía cuántica, unidades ergs
 h = constante de Planck 6.626×10^{-27} erg . s
 c = velocidad de la luz en el vacío 3×10^{10} cm/s

En los métodos absorciométricos se debe considerar la energía total de las moléculas y esta se define como :

$$E_T = E_R + E_V + E_e$$

donde :

E_T = energía total de la molécula
 E_R = energía rotacional
 E_V = energía vibracional
 E_e = energía electrónica

Para una molécula dada, los cambios en los niveles de energía para cada uno de sus componentes energéticos puede tener lugar, considerando las limitaciones dadas de cada molécula; es decir, una molécula puede cambiar solo a ciertos niveles -

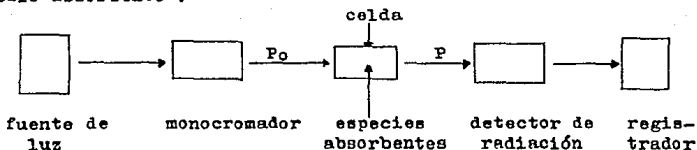
de energía ya sea vibracionales, rotacionales ó bien energéticos.

Para pasar de un nivel de baja energía a uno de alta energía se requiere de una cantidad de energía específica. La cantidad de energía requerida para cambiar de nivel energético, junto con la energía por "cuanto" y la frecuencia que se relacionan con la radiación electromagnética proporcionan las bases para comprender el fenómeno de interacción de la radiación con la materia .

Absorción de la radiación en base cuantitativa .

Ley de Bouguer-Lambert .

Si se irradia una solución conteniendo especies absorbentes, usando para ello una radiación monocromática de la región visible; se observa que la relación de la intensidad de la luz transmitida ó poder radiante P a la intensidad de la luz incidente P_0 es una función de la longitud de la celda b , del medio absorbente .



Está relación se expresa matemáticamente como sigue :

$$\Delta P = -K_1 P \Delta b$$

donde :

P = es un pequeño incremento en el poder radiante por un pequeño incremento de b (longitud de la celda). El signo menos indica que hay un decremento en el poder radiante después de que la luz ha atravesado el medio .

de esta manera se tiene :

$$-\frac{\Delta P}{P} = K_1 \Delta b \quad \text{y} \quad -\frac{dP}{P} = K_1 db$$

y por la integración entre P y P_0 para longitudes de celda b y cero se tiene .

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_0^b K_1 db$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = K_1 b \quad \text{y} \quad \log \frac{P_0}{P} = K_2 b$$

$$\text{con} \quad \frac{P_0}{P} = 10^{K_2 b}$$

Así, el poder radiante P varía exponencialmente con la longitud de la celda b y directamente con P_0 . Esta ley solamente se aplica cuando se utiliza radiación monocromática .

Ley de Beer

Relaciona el efecto de la concentración de las especies absorbentes considerando como constante b . Indica que el poder radiante P varía exponencialmente con la concentración C y directamente con la radiación incidente P_0 .

La expresión matemática es la siguiente :

$$\log \frac{P_o}{P} = K_3 C$$

con
$$\frac{P_o}{P} = 10^{K_3 C}$$

Las dos leyes se combinarán matemáticamente de la siguiente manera :

$$\log \frac{P_o}{P} = K b C$$

con
$$\frac{P_o}{P} = 10^{K_3 b C}$$

donde :

$$C = g/l$$

$$C = \text{moles/l}$$

$$b = \text{cm}$$

ó

$$b = \text{cm}$$

$$K = \alpha = \text{absortividad}$$

$$K = \epsilon = \text{absortividad molar}$$

Está ecuación solo es válida para luz monocromática.

Usualmente la expresión es :

$$\log \frac{P_o}{P} = abc \quad \text{y} \quad \frac{P_o}{P} = 10^{abc}$$

$$\log \frac{P_o}{P} = abc = A \quad \text{Absorbancia}$$

$$\frac{P}{P_o} = 10^{-abc} = T \quad \text{Transmitancia}$$

$$\frac{P}{P_o} \times 100 = \% T \quad \% \text{ Transmitancia}$$

Desviaciones de la Ley de Beer .

La ley de Beer se cumple solo en un intervalo de concentraciones y en algunos sistemas no se puede aplicar esta ley . En estos casos, se presenta lo que se llama desviaciones de la ley de Beer y están dados por las reacciones que ocurren en solución . Si la absorbancia es una función de la concentración , al variar esta última se afectará también la absorbancia . Y - las formas en que puede variar la concentración de la especie - absorbente son las reacciones químicas que puedan ocurrir en solución tal es el caso de las reacciones de complejación, hidratación y disociación .

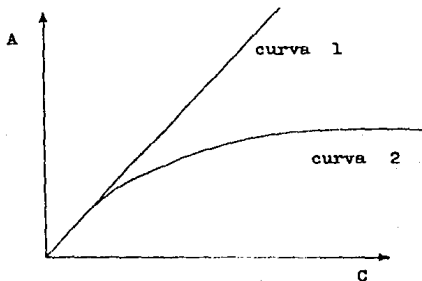


Fig. 4

- curva 1 . la ley de Beer se cumple perfectamente
- curva 2 . muestra la desviación a la ley de Beer.

Fuentes Instrumentales de Desviación .

Para considerar estas debe recordarse que la ley de Beer se cumple solamente cuando se utiliza luz monocromática. Cuando la radiación es policromática, ciertas longitudes de onda se absorben más fuertemente que otras lo cual causa desviaciones en la linealidad de esta ley. Si se utiliza la radiación monocromática es porque a una longitud de onda determinada se proporciona el cambio máximo de absorbancia por unidad de cambio en la concentración de la especie absorbente .

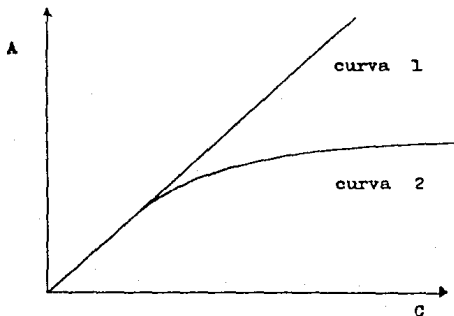


Fig. 5 Muestra el efecto de la amplitud de la banda de la luz monocromática .

curva 1 .- amplitud de banda 2 nm

curva 2 .- amplitud de banda 50 nm .

Mínimo Error Relativo .

Los errores en las técnicas absorciométricas son varios, pero algunos de ellos pueden controlarse aplicando reglas muy sencillas de seguir como : limpiar muy bien las celdas donde se coloca la muestra, revisar regularmente el equipo, analizar - muestras perfectamente claras y libres de burbujas .

A parte de estas fuentes de error obvias, existe una - fuente de error distinta llamada Error Relativo el cual se asocia con la medida de absorbancia ó transmitancia. Este error relativo es alto donde la transmitancia es alta y decrece con el decremento de la transmitancia a un valor mínimo que es un valor fijo de transmitancia ó absorbancia; para luego incrementar se otra vez con un decremento de transmitancia después de este valor. El error relativo aquí es referido a la incertidumbre de los instrumentos en la medida de transmitancia ó absorbancia y para sistemas que obedece la ley de Beer es independiente de la naturaleza del sistema .

Usando la expresión :

$$A = \log \frac{P_0}{P} = a b c$$

Se obtiene la siguiente relación :

$$A = \frac{1}{\ln 10} = 0.4343$$

El valor de absorbancia corresponde al % de T de 36.8

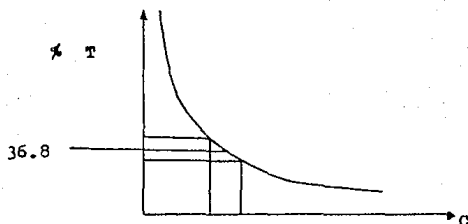


Fig. 6 Muestra el punto de mínimo error fotométrico y máxima exactitud, experimentalmente esta ley no se trabaja a altas ó bajas concentraciones ya que da un error fotométrico.

Selección de la longitud de onda .

Al graficar absorbancia contra longitud de onda se obtiene un pico en la curva, el cual corresponde a una longitud de onda específica donde el cambio en la absorbancia por unidad de cambio en la concentración es un máximo y de esta manera se realiza la máxima sensibilidad . ³⁵

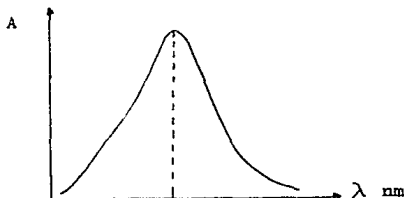


Fig. 7 Gráfica de absorbancia contra longitud de onda que muestra la longitud de onda de máxima absorbancia .

CAPITULO 3

S A C A R O S A

3.1. Generalidades .

La sacarosa se encuentra abundantemente distribuida en jugos de frutas, la savia y en algunos vegetales. Se obtiene comercialmente de la remolacha y la caña de azúcar, comeciéndose comunmente como azúcar de mesa. Se presenta en forma de gránulos cristalinos blancos ó bien como polvo y terrones, de sabor dulce e inodoro. Es muy soluble en agua a 25°C (1 : 0.5) y en agua hirviendo (1 : 0.2), insoluble en cloroforme y éter; presenta una rotación específica de + 66.5° .

La fórmula condensada de la (+) sacarosa es $C_{12}H_{22}O_{11}$ de P.M. 342.20, las dos unidades que la forman se encuentran unidas por un enlace glicosídico entre el C-2 de la fructosa y el C-1 de la glucosa, con este hecho se elimina la posibilidad de que la molécula tenga un enlace aldehído ó cetona libre que al parecer son los que otorgan la propiedad de azúcar reductor .

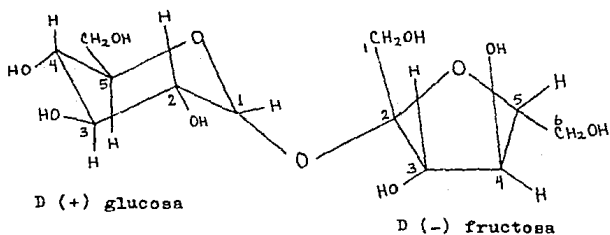


Fig. 1 estructura de la sacarosa .

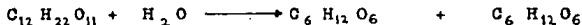
La (+) sacarosa es un carbohidrato, clasificado en el grupo de los disacáridos. Este compuesto por una molécula de D-glucosa y una de D-fructosa. Se le ha determinado como un azúcar no reductor, siendo esta la única excepción dentro de los disacáridos y monosacáridos los cuales son azúcares reductores. Un azúcar reductor, reduce el reactivo de Fehling, Benedict y Tollens. 24,25,34.

Tabla 1.

Reactivo	Composición	Reacción
Fehling	solución alcalina de ión cúprico complejoado con tartrato.	reducción de Cu^{2+} a Cu^+ .
Benedict	complejo de ión cúprico con citrato.	reducción de Cu^{2+} a Cu^+ .
Tollens	solución de plata	reducción de Ag^+ a Ag^0 .

3.2. Inversión de la sacarosa .

La suerosa ó sacarosa se invierte por la acción de una enzima llamada invertasa ó bien por la acción de un ácido. Este fenómeno consiste en la hidrólisis de la molécula para dar dos moléculas ; una de d-(+)-glucosa y otra de d-(-)-fructosa como se muestra en la reacción.



Al ocurrir la inversión, la rotación específica también cambia ya que la d-glucosa y la d-fructosa presentan $[\alpha]_D^{25} + 52.7$ y $[\alpha]_D^{25} = -92.4$ respectivamente: haciendo un promedio de las dos rotaciones se obtiene una rotación específica negativa en la solución resultante de la inversión, por ello al hacer la determinación experimental de la rotación específica de un azúcar invertido se obtiene un valor de aproximadamente $[\alpha]_D^{25} = -19.9$

Las condiciones experimentales para lograr la inversión de la sacarosa se encuentran bien estudiadas y se han elaborado tablas donde se puede obtener la información necesaria. ³⁶
(ver tabla 2)

Tabla 2

Condiciones de temperatura y tiempo para la inversión de la sacarosa utilizando una solución de HCl concentrado.

Temperatura °C	Tiempo requerido para obtener el 99 % de inversión
20	30.8 horas
25	14.6 horas
30	7.1 horas
35	3.5 horas
40	106 minutos
50	20.3 minutos
60	8.7 minutos

3.3. Agentes Edulcorantes .

Un edulcorante es una sustancia que tiene la capacidad de endulzar siendo la sacarosa el primer edulcorante natural que se conoce, se encuentra en la miel, jugos de frutas y en la caña de azúcar. A través del tiempo se fue desarrollando la industria farmacéutica y alimentaria con lo cual surgió la necesidad de utilizar en mayor proporción a los agentes edulcorantes. Se empezaron a sintetizar edulcorantes con la misma estructura de la sacarosa y después de muchos intentos se logró obtener edulcorantes que no contenían esta estructura. Sin embargo, la sacarosa es más dulce que cualquier carbohidrato simple, excepto el azúcar invertido ó su componente fructosa y es más barata por unidad que cualquier otro carbohidrato ; puede ser que esto se deba a la escala en que es producida la sacarosa. También debe considerarse, que los sustitutos de la sacarosa no ganaron mucha aceptación ya que algunos de ellos presentaban sabor y textura peor al equivalente de la sacarosa y su costo resultaba más elevado. Aún con estas desventajas, en el área de odontología se encontró que los edulcorantes difieren de los azúcares de la dieta en que son sustratos muy pobres para la formación de ácido por las bacterias orales y existe evidencia por lo menos para algunos edulcorantes, que su bajo efecto en el metabolismo de las bacterias orales produce un menor crecimiento de las bacterias y como consecuencia menos cantidad de placa dental en el diente y en tejidos blandos adyacentes. Otra de las ventajas se aplicó al área de producción de alimentos ya que al sustituir la sacarosa por un edulcorante sintético se eliminaba el aporte extra de calorías por el carbohidrato .²⁵

Aunque se descubrieron muchos edulcorantes, la sacarosa se siguió utilizando ya que se ha clasificado como un elemento

de gran utilidad no solo por su propiedad de edulcorante sino - por todas sus propiedades que proporcionan una amplia gama de - aplicaciones, entre ellas encontramos las siguientes :

Propiedades

Físicas -- ya que son cristales solubles en agua dan lugar a soluciones viscosas ; por lo cual se le utiliza como agente espesante .

Nutricionales.-proporciona energía debido al aporte de calorías .

Químicas -- se le utiliza como un agente antioxidante .

Microbiológicas.- permite la preservación de alimentos y bebidas, también se le puede utilizar como sustrato de fermentación .

Sensitivas -- es un agente edulcorante y saborizante .

Debido a que la sacarosa es el primer edulcorante utilizado, se construyeron tablas donde se relaciona con el dulzor de otros edulcorantes naturales y sintéticos. En el área de odontología, al desarrollar un producto debe tenerse la precaución de elegir un edulcorante que además no presente el problema de la cariogenicidad es decir, que no provoque caries dental como es el caso de la sacarosa. Por ello también se construyeron tablas donde se muestra el poder cariogénico de cada edulcorante.

Específicamente en la formulación de las pastas dentales los edulcorantes que se ha permitido utilizar son : sorbitol , sacarina , sacarosa (actualmente se ha recomendado sustituirle por algún otro edulcorante) .³⁷ (ver tabla 3)

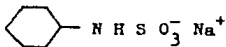
Tabla 3 Dulzor relativo

Compuesto	Dulzor relativo
lactosa	0.2
rafinosa	0.2
d-galactosa	0.3
maltosa	0.3
d-xilosa	0.4
glicerol	0.5
d-glucosa	0.7
sacarosa	1.0 patrón
d-fructosa	1.7
ciclamate	30
sorbitol	0.5
sacarina sódica	500
azúcar invertido	1.0
xylitol	1.0

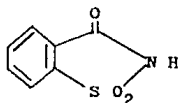
Cariogenicidad

Compuesto	Cariogenicidad
xylitol	-
sorbitol	-
d-manitol	-
d-glucosa	++
d-fructosa	+
sacarina	-
sacarosa	++
azúcar invertida	++

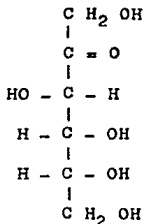
Fig. 2 Fórmulas de los edulcorantes más utilizados en la industria alimentaria y farmacéutica . 25, 26 .



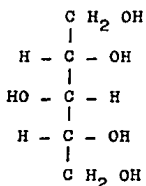
ciclamato sódico



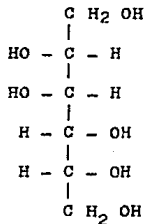
sacarina



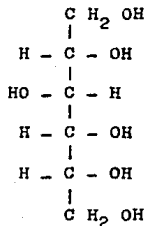
D-fructosa



xylytel



D-manitel



D-glucitol

6

serbitol

3.4. Reacciones de Identificación para Sacarosa .

La sacarosa se puede identificar mediante el uso de reacciones donde se forme un complejo colorido entre la sacarosa y un reactivo adecuado. Dentro de este tipo de reacciones se encuentran las siguientes : reacción con diazouracil y reacción con α - naftol .

a) Prueba de Schlemmer .

Esta prueba consiste en mezclar una solución de sacarosa con el reactivo α - naftol ó timol en medio ácido, si la prueba resulta positiva se forma un anillo color violeta en la interfase de las soluciones. Con esta prueba se pueden identificar trazas de sacarosa con una sensibilidad de 1 ppm ; la rafinosa también da positiva esta prueba.

b) Prueba de Raybin .

Una solución de sacarosa en medio básico de hidróxido de sodio reacciona con el reactivo de diazouracil, desarrollando una coloración azul-verdoso . Esta prueba también la dan compuestos que tienen la unión fructosa-glucosa característica de la sacarosa como es el caso de la rafinosa .

c) Prueba de Pictet .

Esta prueba consiste en dejar reposar una solución de al menos 10 % de sacarosa con sulfato de cobre en agua para que se forme un precipitado que al observarse al microscopio se aprecian unas agujas finisimas de la sal doble de $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CuSO_4 \cdot 4H_2O$.
 Está prueba no se da con la sacarosa sintética . 36, 39.

3.5. Métodos de Análisis para Sacarosa .

Debido a las propiedades de la sacarosa como agente edulcorante, espesante, etc. se le ha utilizado desde hace mucho tiempo en las preparaciones farmacéuticas, de tal manera que también ha sido necesario contar con un método de análisis cuantitativo .

El primer método utilizado se basó en la propiedad que presenta la sacarosa de desviar el plano de la luz polarizada ; es el método tradicional que aparece en la mayoría de la bibliografía pero, existen otras alternativas de análisis. Las cuales siempre resultan de gran utilidad ya que, esto permite elegir el método adecuado de análisis según sean las propiedades químicas y físicas de la muestra problema.

3.5.1. Polarimetría .

Este método consiste en determinar la desviación de la luz polarizada antes y después de la inversión a una solución de sacarosa; con esta medida se tiene la seguridad de que se cuantifica únicamente sacarosa y no alguna otra sustancia activa que pudiera estar presente en la muestra analizada. Para lograr la inversión se utiliza ácido clorhídrico diluido ó concentrado a una temperatura constante del baño de agua donde se coloca la solución por un tiempo determinado, estas condiciones se reportan en tablas.

El principio del método se debe a que la sacarosa es ópticamente activa y presenta una rotación específica de + 66.5 a 20°C . La actividad óptica de una sustancia es función de su constitución química y de su concentración. En consecuencia, la

determinación del poder rotatorio o la ausencia del mismo en una sustancia puede servir para establecer su identidad y su pureza. Las sustancias ópticamente activas se clasifican en levó-giras cuando desvían al plano de la luz polarizada hacia la izquierda y dextro-giras si lo desvían hacia la derecha.

El ángulo de rotación de la luz polarizada que atraviesa una sustancia varía con la longitud de la celda que contiene la solución, con la longitud de onda de la luz que se emplea así como de la temperatura. Si se consideran todos estos factores constantes se habla de rotación específica ó poder rotatorio específico . 36,40.

3.5.2. Colorimetría .

Este método consiste en la formación de un complejo colorido de la sacarosa y para ello se han encontrado los siguientes reactivos :

a) Complejo sacarosa-antrona

Es un método cualitativo y cuantitativo para la determinación de carbohidratos. Debe tenerse cuidado de utilizar una solución recién preparada de antrona entre 0.1 y 0.2 % en 95 % de ácido sulfúrico de alta pureza. El desarrollo del color debe ser leído después de 10 minutos a 620 nm, el método es sensible hasta concentraciones de 10 000 ppm , las interferencias que se presentan son las hexosas.

b) Complejo sacarosa-alcanfor

Se forma un complejo de color rojo, siendo sensible para el intervalo de concentraciones de 5 a 100 ppm de sacarosa. El reactivo utilizado es alcanfor al 1 % en ácido sulfúrico .

c) Complejo sacarosa-orceinol

El complejo colorido se forma haciendo reaccionar una solución de sacarosa con una solución reactivo de orceinol al 2 % en ácido sulfúrico al 66 % , la reacción se lleva a cabo a 90 ° C por un intervalo de 12 minutos después del cual se enfría la solución para leerse en un espectrofotómetro a una λ máx de 610 nm .²⁸

3.5.3. Titulométrico , Gravimétrico y Electrolítico .

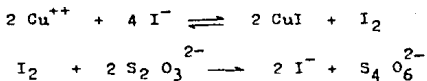
El principio de estos métodos consiste en formar el precipitado de óxido de cobre mediante la acción de la sacarosa invertida sobre el sulfato de cobre en una solución alcalina de tartrato ó citrato a temperatura de ebullición. El cobre se reduce a óxido cuproso que es un precipitado rojo, este se filtra y se lava para su determinación. De acuerdo a la naturaleza de la muestra es posible elegir el método de determinación más adecuado.

La reacción entre el azúcar y el cobre no es estenométrica, así que la cantidad de óxido de cobre precipitado depende de muchos factores tales como : concentración del azúcar en solución, tiempo de calentamiento, composición del reactivo, pureza de los reactivos utilizados etc. Aún cuando esto sucede es posible determinar la concentración de azúcar en una solución ya que se construyeron tablas empíricas donde se relaciona el peso del óxido de cobre con la concentración de azúcar.⁴¹ (ver apéndice 1)

En el método titulométrico el precipitado de óxido de cobre se disuelve en el medio adecuado para dar una solución débilmente ácida ó neutra, donde se encuentra el ión Cu^{++} que

al reaccionar con yoduro forma yoduro de cobre y yodo. Cuidando las condiciones de la reacción se logra que ésta sea cuantitativa y entonces el cobre puede ser determinado yodométricamente mediante la titulación del yodo liberado con tiosulfato de sodio usando solución de almidón como indicador .

reacciones :



El volumen de titulante gastado se relaciona con la cantidad de cobre en solución por la equivalencia :

1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N equivale a 6.36 mg de Cu .

La cantidad de Cu obtenido se relaciona con la cantidad de azúcar utilizando la tabla (ver apéndice 1)

El método gravimétrico no debe utilizarse cuando la muestra que se analiza contiene grandes cantidades de minerales ó impurezas orgánicas ya que el precipitado de óxido de cobre puede contaminarse con estos materiales. La técnica de análisis consiste en obtener el precipitado de óxido de cobre, lavarlo y secarlo perfectamente para después tomar el peso exacto del sólido obtenido, con lo cual se obtiene la cantidad de azúcar en la muestra mediante el uso de la tabla del apéndice 1 .

El método electrolítico consiste en solubilizar el precipitado de óxido de cobre y mediante el uso de una celda electrolítica se pasa una corriente a través de la solución proble

ma para depositar el cobre en los electrodos de ésta. Antes de utilizar los electrodos de platino, se lavan perfectamente y se dejan secar para registrar su peso exacto, después de la deposición electrolítica se enjuaga el cátodo con agua y alcohol se deja secar por unos minutos a 100°C , se enfría en un desecador y se pesa. El peso de cobre se obtiene por diferencia de peso del electrodo y el contenido del azúcar reductor equivalente a la cantidad de cobre obtenida se consulta en la tabla del apéndice 1 .³²

3.6. Método de Análisis Utilizado .

Para el caso particular de las pastas dentales, se eligió el método titulométrico. Este método se consideró el más adecuado debido a las características físicas de las pastas dentales como es su consistencia viscosa, rica en partículas finisimas de polvos abrasivos que hacen muy difícil el proceso de separación de la sacarosa .

CAPITULO 4

P A R T E E X P E R I M E N T A L

4.1. FLUORUROS

Equipo .

- potenciómetro Orion modelo 901 ionalyzer digital pH/mv meter
- electrodo combinado selectivo de fluoruros modelo 96-09 Orion
- agitador mecánico y barra magnética mag-mix
- balanza analítica type H5 E. Mettler Zürich
- balanza granataria Bosch
- centrífuga clínica International Instrument Co.

Material de plástico

- vasos de precipitados de 100 ml
- envases de 1 y 2 litros.

Material de vidrio

- matraces aferados de 50 , 100 , 250 y 1 000 ml
- vasos de precipitados de 100 ml
- pipetas graduadas de 5 y 10 ml
- pipetas volumétricas de 5 , 10 y 25 ml

Soluciones y Reactivos .

- agua desionizada
- solución estándar de fluoruros de 1 000 ppm
- solución indicadora de verde de bromocresol
- solución reguladora de pH 5-6 , 1 M en citratos
- solución 1:1 HCl-agua desionizada
- solución de NaOH saturada
- solución reguladora diluida 1:1 a partir de la solución concentrada, 1 M .

- cloruro de sodio Merck
- cloruro de potasio, R.A. Monterrey
- acetato de sodio, J.T. Baker
- citrato de potasio, J.T. Baker
- ácido clorhídrico Merck
- ácido acético Merck
- hidróxido de sodio, R.A. Merck
- ácido cítrico, R.A. Merck
- citrato de sodio Laitz S.A.

Preparación de las soluciones .

Solución stock de fluoruros .

Una pequeña porción de fluoruro de potasio se pone a secar en una estufa por 2 horas a 110°C , inmediatamente después se mete al desecador hasta que se encuentre a temperatura ambiente. Se pesan con precisión aproximadamente 3.06 g y se afora con agua desionizada a 100 ml para tener una solución de 10 000 ppm de fluoruros.

Solución estándar de fluoruros.

Se toman 25 ml de una solución stock de 10 000 ppm de fluoruros y se aforan a 250 ml con solución reguladora de fuerza iónica alta y controlada, con lo que se obtiene una solución de 1 000 ppm de fluoruros.

Solución reguladora de fuerza iónica alta y controlada de pH = 5-6 .

cloruro de sodio	1 M
acetato de sodio	0.75 M
citrato de sodio	1 M
ácido acético	concentrado.

Una vez pesados el cloruro de sodio, acetato de sodio y citrato de sodio, se colocan en un recipiente de plástico, se disuelven en 900 ml aproximadamente de agua desionizada y se ajusta el pH entre 5 y 6 con ácido acético concentrado con la ayuda del potenciómetro y del electrodo combinado de vidrio. Enseguida la solución se afora a 1 000 ml con agua desionizada.

Solución indicadora de verde de bromocresol T.S.

Se pesan 50 mg de verde de bromocresol y se afora a 100 ml con etanol, filtrando si es necesario.

Preparación de la Muestra para Determinación de Fluoruros.

Se hizo un muestreo de las pastas dentales que se expenden en el comercio seleccionándose 10 pastas de cada marca. Se analizaron en total 10 marcas diferentes.

Pastas y Geles.

Se pesan aproximadamente 2 g de muestra en balanza analítica, registrando exactamente su peso. Se agregan 6 ml de HCl 1:1 y con ayuda de un agitador de vidrio se disuelve la muestra, la disolución se termina en un agitador mecánico. A la solución obtenida se agregan 1 ó 2 gotas de solución indicadora de verde de bromocresol se adicionan gota a gota solución saturada de NaOH hasta que el indicador vire de color amarillo a azul pálido." (ver nota)

Sólidos.

Se muele la muestra con ayuda de un mortero, una vez que se ha homogenizado se pesan aproximadamente 2 g de esta y se procede de la misma manera que para las pastas y geles.

Una vez que se tiene la muestra en solución se adicionan aproximadamente 10 ml de solución reguladora 0.5 M de citrato, se homogeniza la solución y se centrifuga a 2 500 rpm por 5 minutos ó 4 000 rpm por 2 minutos. La solución centrifugada se pasa cuidadosamente a un matraz aforado de 50 ml, - lavando el tubo de centrifuga con solución reguladora 0.5 M de citrato completándose al aforo con la misma solución. En este punto, se tiene ya la solución de fluoruros lista para ser analizada por el método de Gran, método Directo ó por Adición de estándares.

*Nota : algunas pastas, geles y sólidos no requieren la adición del indicador, ya que al completarse la neutralización se observa un cambio de coloración en la solución esto puede ser debido a que el colorante de la formulación tenga un carácter ácido-base.

Método de Gran .

A la muestra de 50 ml se le sumerge el electrodo combinado selectivo de fluoruros, se deja alcanzar el equilibrio y se toma la lectura. Enseguida se hace la adición de una alícuota de 5 ml de solución estándar de fluoruros de 1 000 ppm se deja estabilizar la lectura por un minuto, se anota ésta y se procede a hacer la segunda adición de 5 ml siguiendo los mismos pasos hasta completar cuatro adiciones de 5 ml ; es decir, 20 ml de solución estándar de 1 000 ppm de fluoruros por cada 50 ml de muestra .

Cálculos .

Los resultados de % de fluoruros que se muestran en las tablas del capítulo 5 , se obtuvieron aplicando las fórmulas - respectivas del método de Gran como se ejemplifica a continuación.

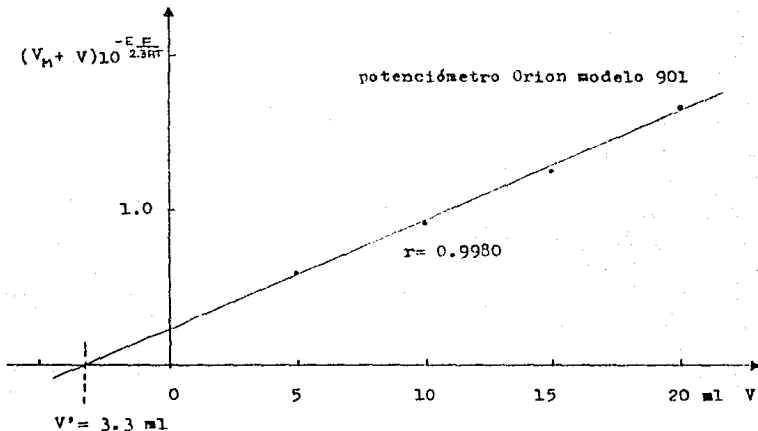
Datos .

Se pesaron 2.5370 g de muestra de pasta dental, se llevaron a un aforo de 50 ml. Se utilizó un estándar de fluoruros de 1 000 ppm con la metodología descrita anteriormente.

ml de estándar adicionados muestra	ΔE	$(V_M + V) 10^{-E} \frac{F}{2.3RT}$
5	-62.5	0.6053
10	-71.1	0.9186
15	-77.3	1.2625
20	-82.7	1.6727

Se grafica $(V_M + V) 10^{-E} \frac{F}{2.3RT}$ contra V de donde se ob-

tiene el valor de $V' = 3.3$ ml



Aplicando la fórmula

$$C_M = \frac{C V'}{V_M}$$

se obtiene una concen-

tración de fluoruros de $66 \mu\text{g/ml}$ que expresado en por ciento equivale a 0.13% .

4.2. ALMIDON

Equipo .

- espectrofotómetro Spectronic 21 con celdas de cuarzo
- equipo para filtración Millipore
- filtro Millipore 0.45 μ m
- parrilla eléctrica Termolyne type 1 900
- papel filtro de poro fino
- balanza analítica type H5 E. Mettler Zürich.

Material de vidrio

- matraces aforados de 50 y 100 ml
- pipetas graduadas de 5 y 10 ml
- pipetas volumétricas de 1,2,3,4,5 y 10 ml
- vasos de precipitados de 150 ml
- agitadores

Soluciones y Reactivos .

- solución reactivo de yodo 0.1 N
- solución estándar de almidón 1 mg/ml
- agua destilada
- almidón soluble Merck
- yodo metálico Merck
- yoduro de potasio Merck
- celita Johns-Manville

Preparación de las soluciones .

Solución reactivo de yodo 0.1 N

Se disuelven 40 g de yoduro de potasio libre de yodo en

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

20 ml de agua. Se disuelven 12.7 g de yodo en esta solución y se diluye con agua destilada a un litro.

Solución de almidón 1 mg/ml .

Se pesan aproximadamente 50 mg de almidón soluble, registrando su peso exacto. Se agregan 20 ml de agua fría y 20 ml de agua hirviendo, se hierve suavemente hasta obtener una solución transparente, se enfría y se afora a 50 ml con agua destilada.

Ensayo de Identidad .

Antes de proceder con la determinación colorimétrica, se hace la prueba de identificación de almidón para todas las pastas dentales en estudio.

Técnica de análisis.

Una pequeña porción de la pasta dental se disuelve en unos 10 ml de agua destilada, se deja sedimentar o se filtra y el precipitado blanquesino se lava con agua destilada fría y se completa a 20 ml con agua destilada hirviendo. Las muestras se hierven por 2 minutos, se dejan enfriar y se agregan unas gotas de solución reactivo de yodo. Se hacen las observaciones respectivas.

Preparación de la Muestra para el análisis Colorimétrico .

Se toman aproximadamente 50 mg de la muestra exactamente pesada y se disuelve con agua destilada fría; la suspensión obtenida se filtra a través de filtro millipore de 0.45 μ m y se hacen varios lavados con agua destilada fría. El polvo que ha quedado retenido en el papel filtro se transfiere a un vaso de precipitados con ayuda de una espátula y agua hirviendo. Se

ta mezcla se calienta a ebullición por 5 minutos, la solución que resulta se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra empleando filtro de poro fino y una capa delgada de celita. La solución obtenida se pasa a un matraz aforado de 50 ml, se agregan 0.5 ml de solución reactivo de yodo y se afora a la marca con agua destilada.

Trazo de la Curva del Espectro de Absorción almidón-yodo .

Con una solución de concentración 80 $\mu\text{g/ml}$ de almidón se procede a formar el complejo colorido con la solución reactivo de yodo y se determina la $\lambda_{\text{máx.}}$, las lecturas de absorbancia se toman en el intervalo de 400 a 800 nm . Finalmente se traza una gráfica de Absorbancia contra longitud de onda. (ver gráfica 5.2.1.)

Preparación de la Curva de Calibración almidón-yodo .

Se preparan los estándares siguientes, de una solución de almidón 1 mg/ml se toman alicuotas de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5 , 6 , 7 , 8, 10 y 12 ml. Cada una de estas alicuotas se deposita en un matraz aforado de 50 ml , se agregan 0.5 ml de solución reactivo de yodo y se afora con agua destilada. Se prepara un blanco de referencia con 0.5 ml de solución reactivo de yodo y se afora a 50 ml con agua destilada. Se hacen las lecturas de absorbancia a una $\lambda_{\text{máx.}}$ de 568 nm. (ver gráfica 5.2.2.)

4.3. SACAROSA

Equipo .

- parrilla eléctrica Termolyne type 1 900
- balanza analítica type H5 E. Mettler Zürich

Material de vidrio

- bureta graduada de 25 ml
- matraces erlenmeyer para yodometría
- gocch con fibra de asbesto
- kitasate con alargadera y manguera
- tubos de ensayo de 10 ml

Soluciones y Reactivos .

- solución alcohólica al 20% de α -naftol
- solución de tartrato alcalino
- solución de sulfato de cobre
- solución valorada de tiosulfato 0.01 N
- solución de almidón al 1%

- almidón soluble Merck
- tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ Merck
- tartrato de sodio y potasio KNa tartrato $\cdot \text{H}_2\text{O}$ Merck
- tiocianato de amonio NH_4CNS Mallinckrodt
- sulfato de cobre CuSO_4 Técnica Química
- ácido sulfúrico H_2SO_4 J.T Baker
- hidróxido de sodio Na OH Merck
- etanol absoluto Merck
- α -naftol Merck
- yoduro de potasio Merck
- asbesto Técnica Química

Preparación de las soluciones .

Solución alcohólica al 20 % de α - naftol

Se pesa 1 g de α - naftol y se disuelve con etanol - hasta 5 ml

Solución de tartrato alcalino .

Se pesan 173 g de tartrato de sodio y potasio y 50 g de hidróxido de sodio, se diluyen con agua destilada a 500 ml, se deja estandarizar por 2 días y se filtra la solución.

Solución de sulfato de cobre .

Pesar 35 g de sulfato de cobre y aforar a 500 ml con agua destilada.

. Solución de tiosulfato de sodio 0.2 N

Se pesan con precisión aproximadamente 13 g de tiosulfato de sodio y aforar a 250 ml con agua destilada fría recién hervida.

Valoración de una solución de tiosulfato de sodio con bromato de potasio.

Se pesan entre 0.11 y 0.12 g de bromato de potasio, se disuelven en agua destilada, se adicionan 2 g de yoduro de potasio y 5 ml de ácido clorhídrico 4 N . Titular con una solución de tiosulfato de sodio, agregar un poco de agua destilada y 2 ml de una solución de almidón entonces se completa la titulación.

La reacción que se lleva a cabo es :



Solución de almidón al 1 % .

Se pesa un gramo de almidón y se disuelve en un poco de agua destilada caliente, la pasta que se forma se pone a hervir hasta que se obtiene una solución clara, se afora a 100 ml una vez que la solución se ha enfriado.

Preparación del gooch con asbesto .

Una porción de asbesto se pone a digerir con ácido clorhídrico diluido (1:1) por un período de 2 días enseguida se elimina el ácido, se lava perfectamente con agua destilada y se pone a digerir con hidróxido de sodio al 10 % por el mismo tiempo. Una vez que se se ha tratado el asbesto se monta una capa fina en el gooch de porcelana, se hace pasar una solución de tartrato de sodio y potasio alcalino caliente, finalmente se lava la capa filtrante con agua caliente.

Ensayo de Identidad .

Este análisis se realizó para todas las pastas dentales siguiendo la siguiente metodología :

- Se colocan unos mililitros de muestra en un tubo de ensayo.
- Se agregan de 2 a 3 gotas de solución alcohólica al 20 % de α - naftol .
- Se coloca el tubo de ensayo en un baño de agua frío .
- Se agregan lentamente por las paredes del tubo, 2.5 ml de ácido sulfúrico concentrado .
- Se saca el tubo del baño de agua, teniendo cuidado de no mezclar las soluciones .
- Se observa la interfase formada entre la solución muestra y el ácido sulfúrico .
- Si la muestra contiene sacarosa se forma un halo de color -

violeta que se intensifica en su coloración de acuerdo a la -
concentración de sacarosa en la muestra. 39,40.

Preparación de la Muestra para el análisis Titulométrico .

En las pastas dentales que contienen sacacosa según los resultados obtenidos de la prueba de identificación, se procede a determinar la concentración de está por el método titulométrico .

En un vaso de precipitados se pesan de 2 a 3 g de muestra, se le agregan 20 ml de agua destilada y se disuelve con - ayuda de una varilla de vidrio ó un agitador mecánico. Una vez que se ha disuelto la muestra, se pasa a un matraz aforado de 50 ml y se completa al aforo con agua destilada.

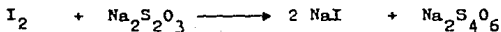
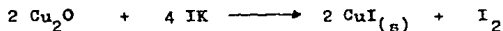
En un matraz yodométrico se colocan : 1 ml de solución de sulfato de cobre, 1 ml de solución de tartrato alcalino, - 2 ml de muestra y 30 ml de agua destilada ; se mezclan las soluciones perfectamente. Con la ayuda de una parrilla eléctrica se pone a ebullición la solución resultante por aproximadamente 8 minutos, en este tiempo se forma el precipitado de óxido de cobre. Se deja enfriar la solución para filtrarla en el - gooch preparado previamente y se lava con agua caliente el precipitado; después de hacer dos ó tres lavados se agrega la mínima cantidad de ácido nítrico diluido 1:1 para disolver el - óxido de cobre, nuevamente se lava el gooch con 50 ml de agua destilada recolectando está solución en el matraz yodométrico.

La solución de cobre obtenida de está manera, se neutraliza con tiocianato de amonio hasta $\text{pH} = 3$, se agregan 3 g de yoduro de potasio y se procede a titular con solución valorada de tiosulfato 0.01 N, casi al llegar al punto final de la titulación se agrega otro poco de tiocianato de amonio y se

lución indicadora de almidón al 1 % se continúa la titulación hasta llegar al punto final. Para cada muestra analizada se registra el volumen de tiosulfato de sodio gastado.

Cálculos .

Según las reacciones que se llevan a cabo :



se obtiene la equivalencia de :

$$1 \text{ ml de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1 N} = 6.36 \text{ mg de Cu .}$$

Para obtener la concentración de sacarosa se procede de la siguiente manera :

- Empleando los datos de la valoración con tiosulfato, se determina la concentración de cobre .
- Con la ayuda de la tabla del apéndice 1 se encuentra la cantidad de azúcar invertida según sea la cantidad de cobre que se encontró en el punto anterior .
- Considerando el peso de la muestra y las diluciones hechas, se calcula el % de azúcar invertida en la muestra .^{30,33,40.}

CAPITULO 5

RESULTADOS

Tabla 5. 1. 0. Concentración de Fluoruros %

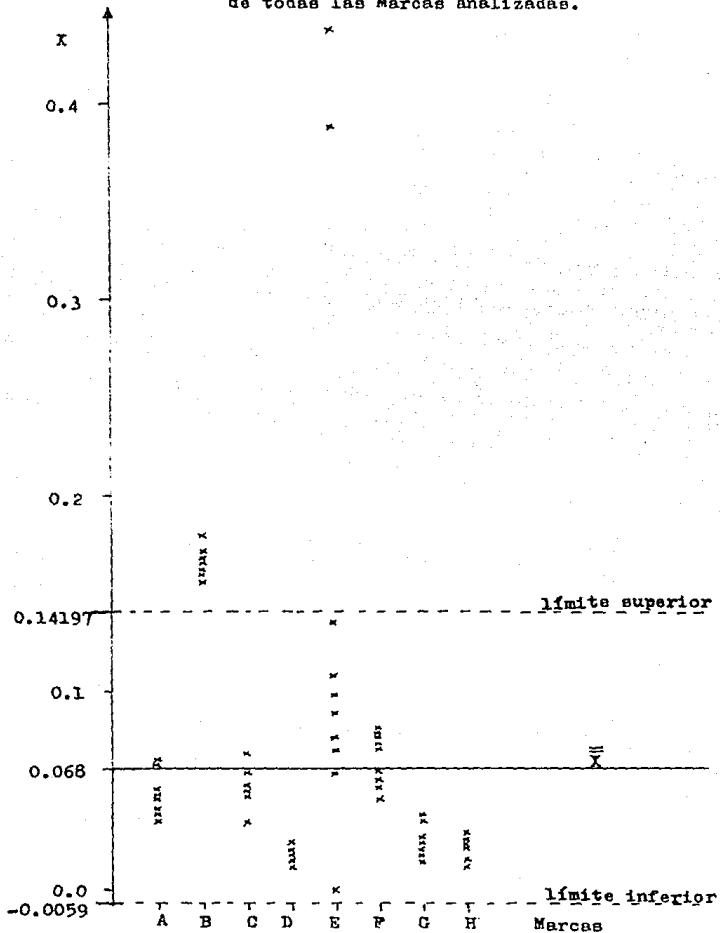
Marca	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	\bar{X}	S^2	S	R
A	0.045	0.051	0.040	0.035	0.037	0.036	0.039	0.065	0.063	0.049	0.046	11.9×10^{-5}	0.011	0.030
B	0.173	0.180	0.160	0.163	0.163	0.163	0.170	0.157	0.167	0.170	0.167	4.66×10^{-5}	0.007	0.023
C	0.061	0.069	0.052	0.049	0.048	0.049	0.050	0.058	0.060	0.034	0.053	8.22×10^{-5}	0.009	0.035
D	0.024	0.024	0.021	0.017	0.011	0.014	0.014	0.014	0.019	0.015	0.017	2.05×10^{-5}	0.004	0.013
E	0.078	0.071	0.059	0.109	0.097	0.007	0.388	0.437	0.136	0.089	0.147	2100×10^{-5}	0.144	0.430
F	0.059	0.074	0.072	0.052	0.046	0.054	0.052	0.081	0.076	0.080	0.065	17.6×10^{-5}	0.013	0.035
G	0.027	0.036	0.034	0.034	0.023	0.014	0.020	0.034	0.036	0.016	0.027	7.37×10^{-5}	0.008	0.022
H	0.011	0.030	0.026	0.026	0.025	0.024	0.022	0.021	0.023	0.015	0.022	3.12×10^{-5}	0.005	0.019

$$\bar{X} = 0.0680$$

$$S = 0.02825$$

$$\frac{S}{\bar{X}} = 0.07587$$

Gráfica 5.1.0. a) Gráfica de control para medias,
de todas las Marcas analizadas.

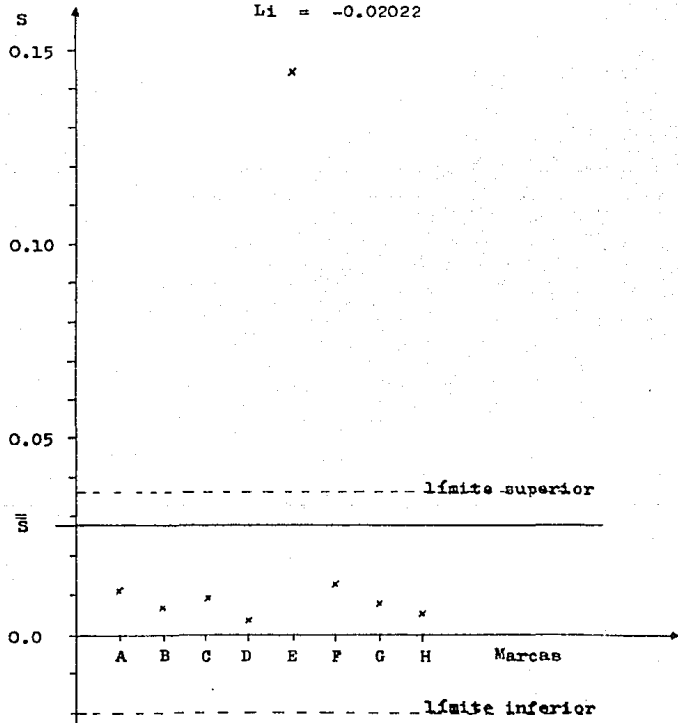


Gráfica 5.1.0. b) Gráfica de control para desviaciones,
de todas las Marcas analizadas .

$$Ls = 0.03627$$

$$\bar{S} = 0.02825$$

$$Li = -0.02022$$



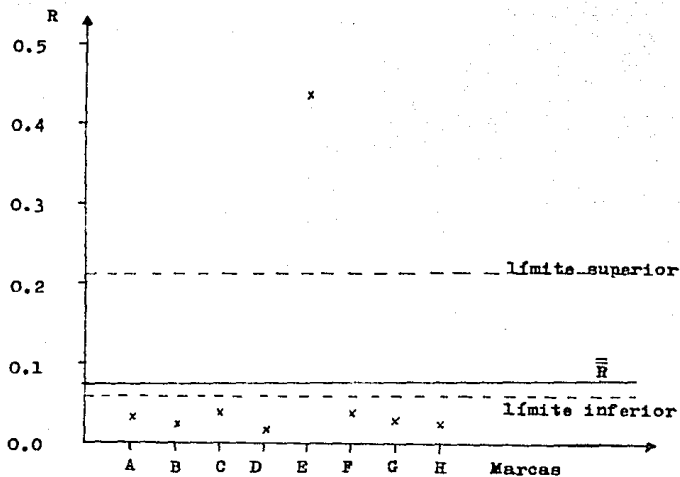
Consultar apéndice 2 .

Gráfica 5.1.0. c) Gráfica de control para rangos,
de todas las Marcas analizadas.

$$L_1 = 0.05895$$

$$\bar{R} = 0.07587$$

$$L_2 = 0.21069$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.1. Marca A

% de fluoruro

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.045	0.044	0.045	0.045	0.05×10^{-5}	0.707×10^{-3}	0.001
II	0.049	0.055	0.050	0.051	1.05×10^{-5}	3.24×10^{-3}	0.006
III	0.044	0.046	0.031	0.040	6.65×10^{-5}	8.15×10^{-3}	0.015
IV	0.032	0.026	0.046	0.035	10.6×10^{-5}	10.3×10^{-3}	0.020
V	0.037	0.038	0.035	0.037	0.25×10^{-5}	1.58×10^{-3}	0.003
VI	0.037	0.036	0.036	0.036	0.05×10^{-5}	0.71×10^{-3}	0.001
VII	0.035	0.049	0.033	0.039	7.6×10^{-5}	8.72×10^{-3}	0.016
VIII	0.055	0.068	0.072	0.065	7.9×10^{-5}	8.89×10^{-3}	0.017
IX	0.069	0.068	0.052	0.063	9.1×10^{-5}	9.54×10^{-3}	0.017
X	0.042	0.052	0.053	0.049	3.7×10^{-5}	6.08×10^{-3}	0.011

$$\bar{X} = 0.046$$

$$\bar{S} = 5.79 \times 10^{-3}$$

$$\bar{R} = 0.0107$$

$$\mu = (0.046 \pm 0.004) \%$$

con 95 % de confiabilidad.

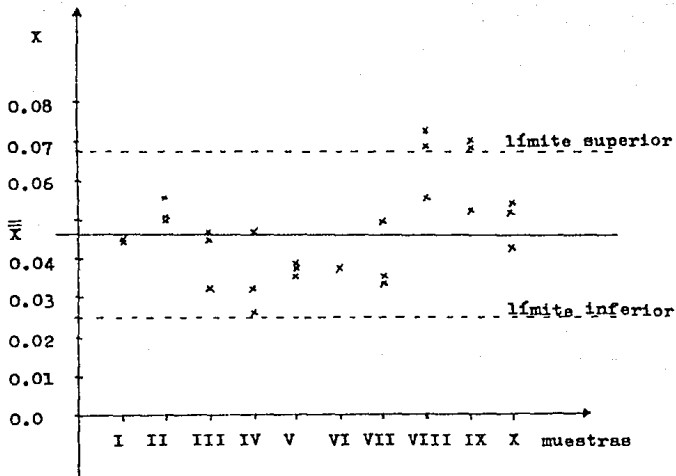
Gráfica 5.1.1. a) Gráfica de control para medias

Marca A

$$Li = 0.02509$$

$$\bar{\bar{X}} = 0.046$$

$$Ls = 0.06691$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.2. Marca B

% de fluoruro							
muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.18	0.18	0.16	0.173	1.335×10^{-4}	0.01155	0.02
II	0.17	0.17	0.20	0.18	3.0×10^{-4}	0.01732	0.03
III	0.16	0.16	0.16	0.16	0.0	0.0	0.00
IV	0.16	0.16	0.17	0.163	0.335×10^{-4}	0.00578	0.01
V	0.16	0.17	0.16	0.163	0.335×10^{-4}	0.00578	0.01
VI	0.17	0.16	0.16	0.163	0.335×10^{-4}	0.00578	0.01
VII	0.15	0.17	0.19	0.170	4.0×10^{-4}	0.0200	0.04
VIII	0.14	0.18	0.15	0.157	4.335×10^{-4}	0.02082	0.04
IX	0.15	0.15	0.20	0.167	8.333×10^{-4}	0.02886	0.05
X	0.17	0.16	0.18	0.170	1.0×10^{-4}	0.0100	0.02

$$\bar{\bar{X}} = 0.166$$

$$\bar{\bar{S}} = 0.01259$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.023$$

$$\mu = (0.17 \pm 0.006) \% \\ \text{con } 95 \% \text{ de confiabilidad.}$$

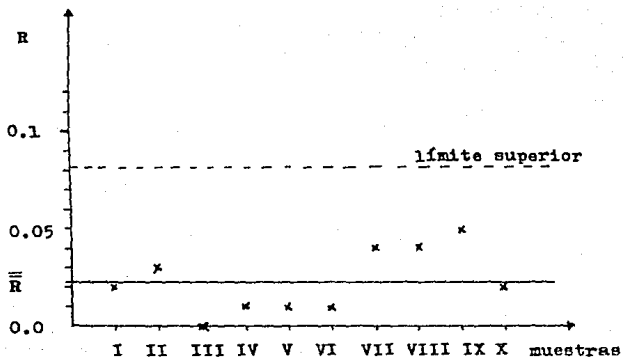
Gráfica 5.1.2. a) Gráfica de control para rangos.

Marca B

$$L_i = 0.0$$

$$\bar{R} = 0.023$$

$$L_s = 0.0822$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.3. Marea C

% de fluoruro

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.066	0.074	0.044	0.061	2.41×10^{-4}	0.01553	0.030
II	0.060	0.067	0.080	0.069	1.03×10^{-4}	0.01014	0.020
III	0.058	0.052	0.047	0.052	0.30×10^{-4}	0.00550	0.011
IV	0.090	0.029	0.027	0.049	12.8×10^{-4}	0.03581	0.063
V	0.050	0.036	0.057	0.048	1.14×10^{-4}	0.01069	0.021
VI	0.061	0.050	0.036	0.049	1.57×10^{-4}	0.01253	0.025
VII	0.052	0.040	0.058	0.050	0.84×10^{-4}	0.00916	0.012
VIII	0.068	0.042	0.065	0.058	2.02×10^{-4}	0.01422	0.026
IX	0.070	0.070	0.039	0.060	3.20×10^{-4}	0.01789	0.031
X	0.033	0.037	0.032	0.034	0.07×10^{-4}	0.00264	0.005

$$\bar{\bar{X}} = 0.053$$

$$\bar{\bar{S}} = 0.01341$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.0244$$

$$\mu = (0.053 \pm 0.006) \%$$

con 95 % de confiabilidad.

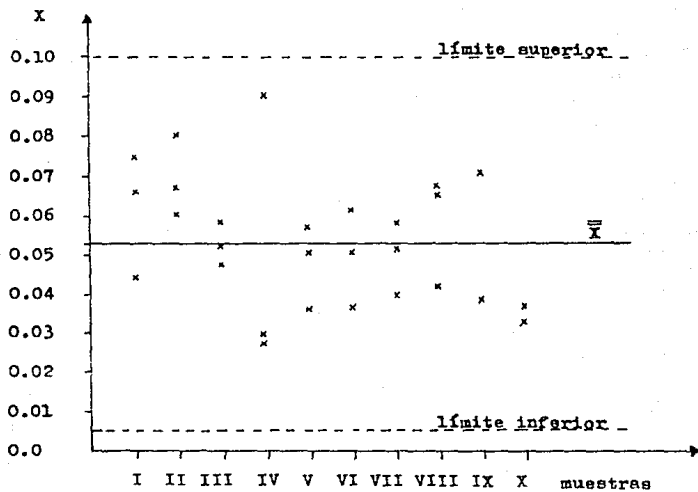
Gráfica 5.1.3. a) Gráfica de control para medias .

Marca C

$$L_1 = 0.005322$$

$$\bar{\bar{X}} = 0.053$$

$$L_2 = 0.100677$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.4. Marca D

% de fluoruro

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.015	0.031	0.027	0.024	6.93×10^{-5}	8.33×10^{-3}	0.016
II	0.025	0.021	0.027	0.024	0.93×10^{-5}	3.06×10^{-3}	0.006
III	0.018	0.024	0.172	0.021	761×10^{-5}	87.2×10^{-3}	0.154
IV	0.016	0.013	0.021	0.017	1.63×10^{-5}	4.04×10^{-3}	0.008
V	0.008	0.015	0.009	0.011	1.43×10^{-5}	3.78×10^{-3}	0.007
VI	0.012	0.018	0.013	0.014	1.03×10^{-5}	3.21×10^{-3}	0.006
VII	0.009	0.019	0.013	0.014	2.53×10^{-5}	5.03×10^{-3}	0.010
VIII	0.012	0.016	0.015	0.014	0.43×10^{-5}	2.08×10^{-3}	0.004
IX	0.022	0.010	0.024	0.019	5.73×10^{-5}	7.57×10^{-3}	0.014
X	0.014	0.022	0.009	0.015	4.30×10^{-5}	6.56×10^{-3}	0.013

$$\bar{\bar{X}} = 0.017$$

$$\bar{\bar{S}} = 0.01308$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.0238$$

$$\mu = (0.017 \pm 0.003) \%$$

con 95 % de confiabilidad.

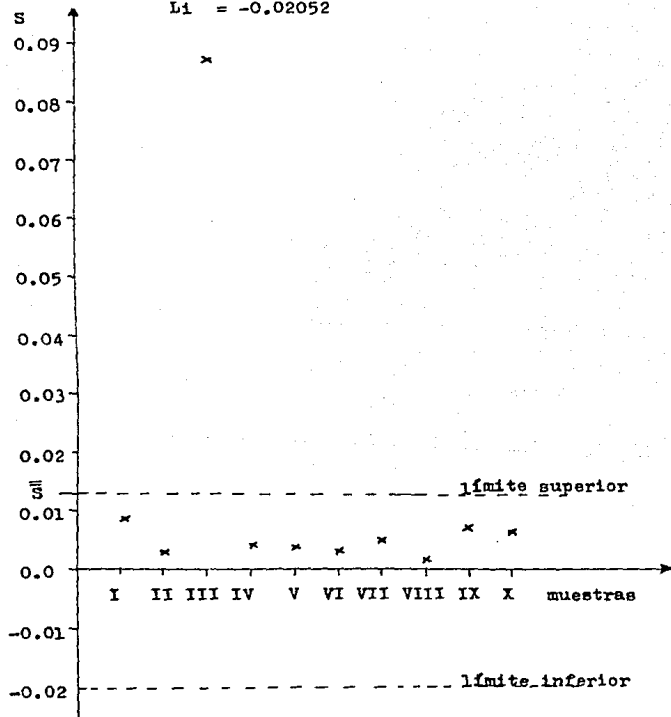
Gráfica 5.1.4. a) Gráfica de control para desviaciones.

Marca D

$$Ls = 0.013089$$

$$\bar{S} = 0.013089$$

$$Li = -0.02052$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.5. Marca E

% de fluorure

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	s^2	S	R
I	0.013	0.155	0.067	0.078	5.137×10^{-3}	0.0717	0.142
II	0.010	0.077	0.127	0.071	3.446×10^{-3}	0.0587	0.177
III	0.072	0.052	0.054	0.059	0.121×10^{-3}	0.0110	0.020
IV	0.065	0.135	0.127	0.109	1.468×10^{-3}	0.0383	0.070
V	0.148	0.089	0.053	0.097	2.30×10^{-3}	0.0479	0.095
VI	0.008	0.005	0.007	0.007	0.002×10^{-3}	0.0015	0.003
VII	0.076	0.923	0.166	0.388	216.4×10^{-3}	0.4652	0.847
VIII	0.029	0.846	-	0.437	333.7×10^{-3}	0.5778	0.817
IX	0.073	0.130	0.206	0.136	4.452×10^{-3}	0.0667	0.133
X	0.103	0.096	0.068	0.089	0.343×10^{-3}	0.0185	0.035

$$\bar{\bar{X}} = 0.1471$$

$$\bar{\bar{S}} = 0.13573$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.2279$$

$$\mu = (0.15 \pm 0.08) \%$$

con 95 % de confiabilidad.

Gráfica 5.1.5. a) Gráfica de control para desviaciones.

Marca E

$$Ls = 0.13573$$

$$\bar{s} = 0.13573$$

$$Li = -0.212$$

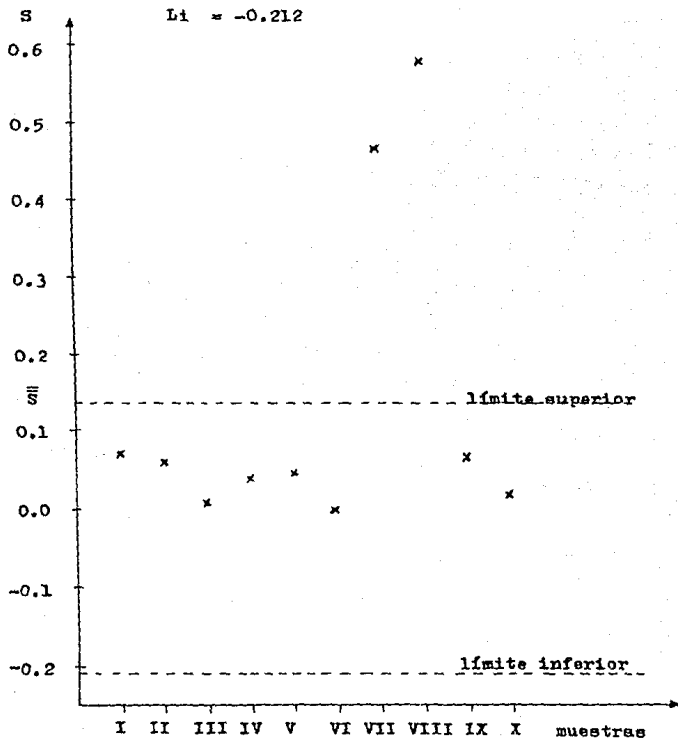


Tabla 5.1.6. Marca P

% de fluoruro

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.062	0.058	0.056	0.059	0.093×10^{-4}	0.00305	0.006
II	0.106	0.043	0.073	0.074	9.93×10^{-4}	0.03151	0.063
III	0.094	0.063	0.059	0.072	3.67×10^{-4}	0.01916	0.035
IV	0.049	0.055	0.051	0.052	0.093×10^{-4}	0.00305	0.006
V	0.053	0.043	0.041	0.046	0.413×10^{-4}	0.00642	0.012
VI	0.046	0.035	0.081	0.054	5.77×10^{-4}	0.02402	0.046
VII	0.038	0.056	0.061	0.052	1.463×10^{-4}	0.01209	0.023
VIII	0.089	0.070	0.084	0.081	0.97×10^{-4}	0.00984	0.019
IX	0.072	0.062	0.095	0.076	2.863×10^{-4}	0.01692	0.033
X	0.080	0.093	0.068	0.080	1.563×10^{-4}	0.01250	0.025

$$\bar{\bar{X}} = 0.0646$$

$$\bar{\bar{S}} = 0.013857$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.0268$$

$$\mu = (0.065 \pm 0.007) \% \\ \text{con } 95 \% \text{ de confiabilidad.}$$

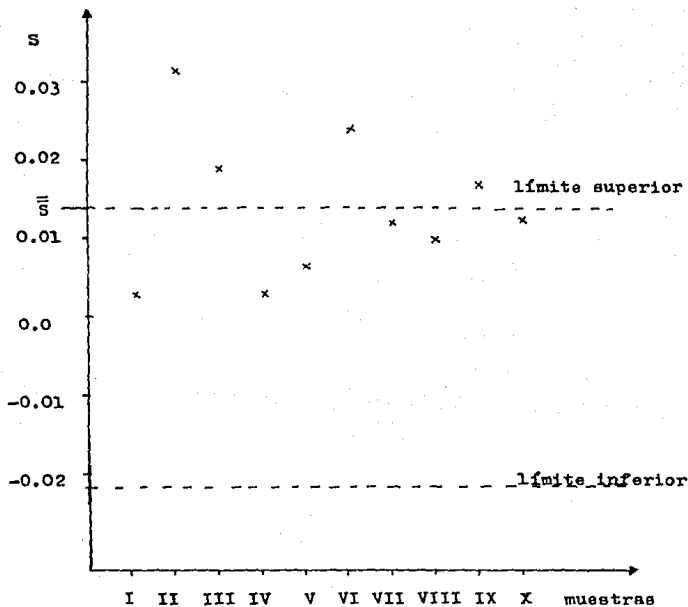
Gráfica 5.1.6. a) Gráfica de control para desviaciones.

Marca F

$$L_s = 0.01385$$

$$\bar{S} = 0.01385$$

$$L_i = -0.0218$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.7. Marón G

% de fluoruro

muestra	x_1	x_2	x_3	\bar{x}	s^2	S	R
I	0.027	0.037	0.018	0.027	0.903×10^{-4}	0.00950	0.019
II	0.042	0.028	0.037	0.036	0.503×10^{-4}	0.00709	0.014
III	0.049	0.036	0.018	0.034	2.423×10^{-4}	0.01556	0.031
IV	0.024	0.028	0.049	0.034	1.803×10^{-4}	0.01343	0.025
V	0.008	0.023	0.010	0.014	0.663×10^{-4}	0.00814	0.015
VI	0.020	0.049	0.007	0.025	4.623×10^{-4}	0.02150	0.042
VII	0.019	0.031	0.053	0.034	2.973×10^{-4}	0.01724	0.034
VIII	0.017	0.034	0.057	0.036	4.03×10^{-4}	0.02007	0.040
IX	0.018	0.012	0.018	0.016	0.12×10^{-4}	0.00346	0.006
X	0.014	0.031	0.024	0.023	0.73×10^{-4}	0.00854	0.017

$$\bar{\bar{x}} = 0.0279$$

$$\bar{\bar{s}} = 0.01245$$

$$\bar{\bar{R}} = 0.0243$$

$$\mu = (0.028 \pm 0.005) \% \\ \text{con } 95 \% \text{ de confiabilidad.}$$

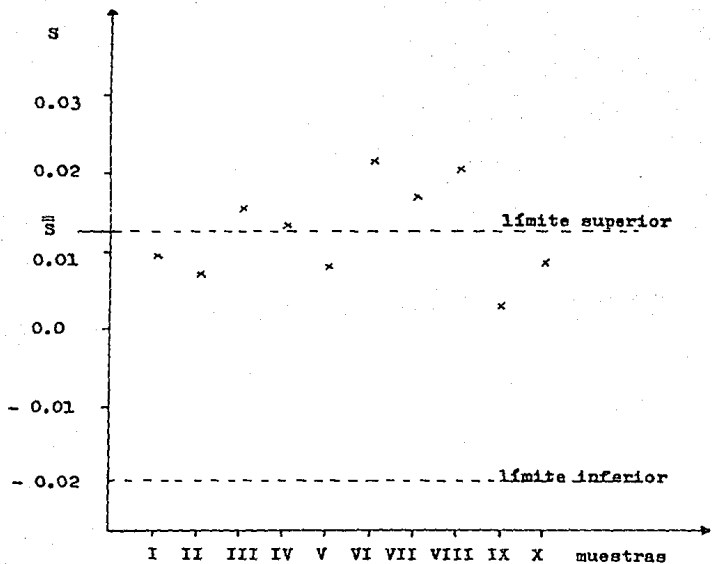
Gráfica 5.1.7. a) Gráfica de control para desviaciones.

Marca G

$$L_B = 0.01246$$

$$C_{all} = 0.01246$$

$$L_i = -0.0195$$



Consultar apéndice 2 .

Tabla 5.1.8. Marca H

% de fluoruro

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}	S^2	S	R
I	0.012	0.011	0.011	0.011	0.033×10^{-5}	0.00057	0.001
II	-	0.030	0.030	0.030	0.0	0.0	0.0
III	0.020	0.027	0.031	0.026	3.1×10^{-5}	0.00557	0.011
IV	0.008	0.026	0.036	0.023	20.13×10^{-5}	0.01419	0.028
V	-	0.026	0.023	0.024	0.45×10^{-5}	0.00212	0.003
VI	0.019	0.028	-	0.023	4.05×10^{-5}	0.00636	0.009
VII	0.027	0.026	0.013	0.022	6.1×10^{-5}	0.00781	0.014
VIII	0.057	0.008	0.021	0.029	64.4×10^{-5}	0.02538	0.049
IX	0.033	0.019	0.018	0.023	7.03×10^{-5}	0.00838	0.015
X	0.019	0.012	0.013	0.015	1.43×10^{-5}	0.00378	0.007

$$\bar{X} = 0.0226$$

$$S = 0.00741$$

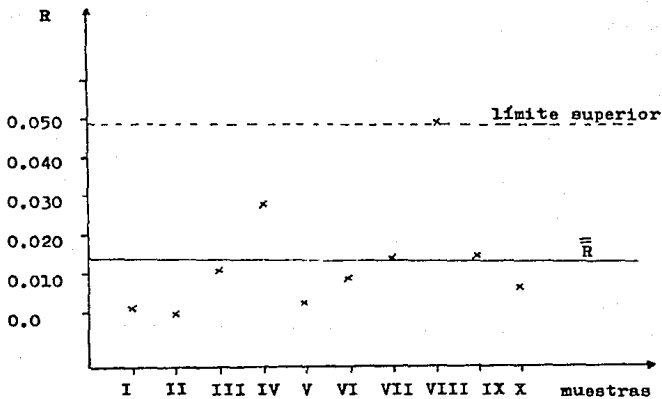
$$R = 0.0137$$

$$\mu = (0.022 \pm 0.004) \%$$

con 95 % de confiabilidad.

Gráfica 5.1.8. a) Gráfica de control para rangos.

Marca H

 $L_1 = 0$ $\bar{R} = 0.0137$ $L_2 = 0.049$ 

Consultar apéndice 2 .

5.2. ALMIDON

Ensayo de identidad .

Después de realizar la prueba de presencia de almidón en las muestras de pastas dentales se obtiene :

La marca G presenta almidón en su formulación.

% de Almidón en la marca G con base en la fracción amilosa .

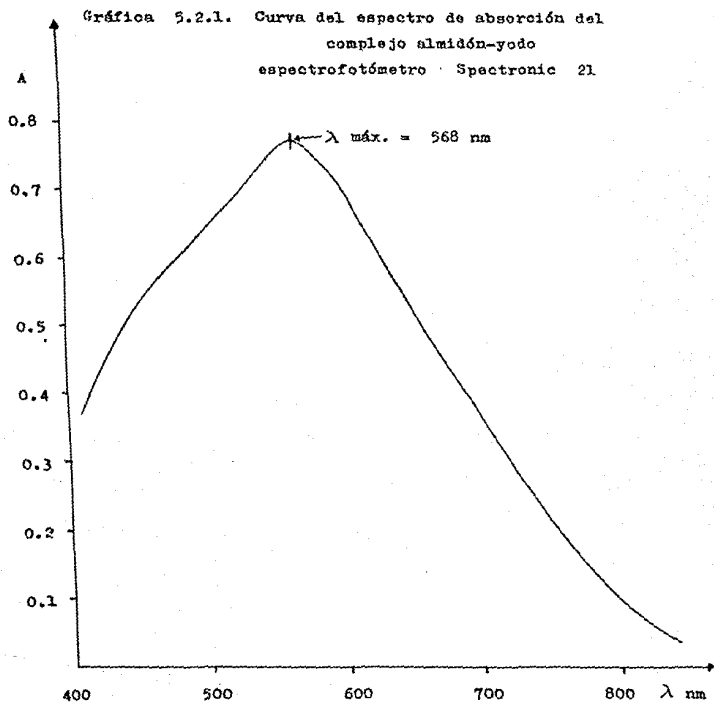
Empleando el método de curva patrón se obtuvieron los siguientes resultados :

muestra	X_1	X_2	X_3	\bar{X}
I	3.89	2.80	1.54	2.74
II	3.53	3.56	1.20	2.76
III	1.97	0.23	0.15	0.78
IV	0.09	3.02	0.02	1.10
V	1.77	1.18	3.50	2.15
VI	0.17	3.43	3.12	2.24
VII	3.87	2.62	0.07	2.19
VIII	2.22	1.14	2.48	1.95
IX	3.20	1.88	2.92	2.67
X	3.96	4.10	2.18	3.41

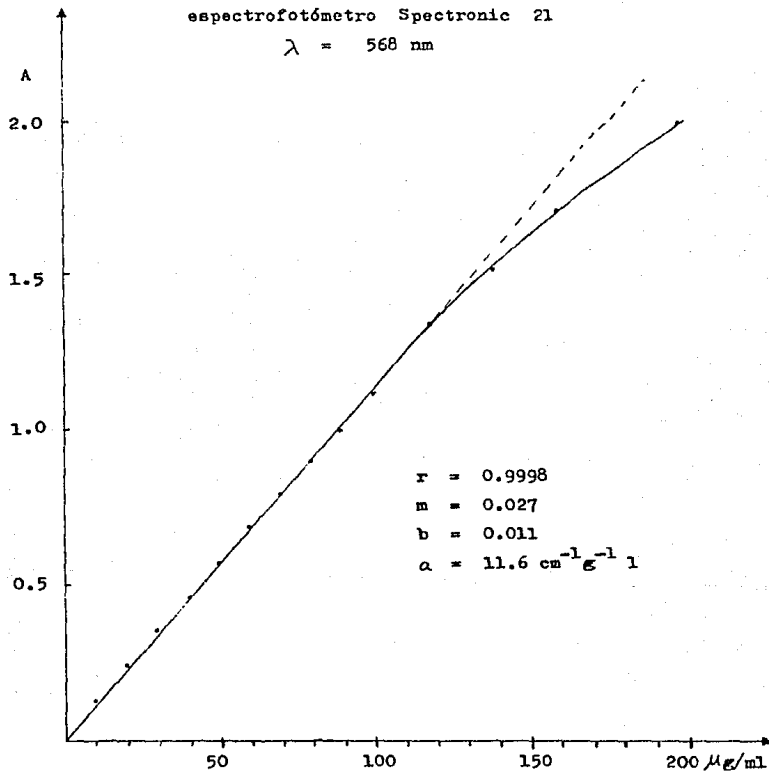
$$\bar{X} = 2.2 \%$$

$$S = 0.7876$$

$$\mu = (2.2 \pm 0.6) \% \text{ con } 95 \% \text{ de confiabilidad.}$$



Gráfica 5.2.2. Curva de calibración almidón-yodo .
espectrofotómetro Spectronic 21
 $\lambda = 568 \text{ nm}$



5.3. SACAROSA

Ensayo de identidad .

Las pastas dentales que dieron positiva la prueba de sacacrosa fueron las siguientes :

Marca A y Marca D

Concentración de sacarosa como azúcar invertido .

% de azúcar invertido en Marca A

muestra	X_1	X_2	X_3	X
I	10.6	13.2	11.5	11.8
II	11.6	11.5	15.4	12.8
III	12.1	11.6	14.7	12.8
IV	14.5	15.2	14.6	14.8
V	11.6	16.8	15.4	14.6
VI	13.5	18.0	10.6	14.0
VII	12.9	13.9	14.6	13.8
VIII	12.8	10.6	18.1	13.8
IX	14.6	11.2	17.0	14.3
X	12.7	10.6	11.9	11.7

$$\bar{X} = 13.4 \%$$

$$\mu = (13.4 \pm 0.8) \% \text{ con } 95 \% \text{ de confiabilidad}$$

% de azúcar invertido en Marca D

muestra	x_1	x_2	x_3	\bar{x}
I	5.6	6.1	7.2	6.3
II	7.4	6.2	5.7	6.4
III	7.5	8.9	8.1	8.2
IV	7.5	6.3	6.9	6.9
V	8.5	6.6	6.6	7.2
VI	6.8	6.6	7.0	6.8
VII	5.9	6.4	7.0	6.4
VIII	7.0	9.5	8.2	8.2
IX	5.7	6.8	6.8	6.5
X	6.3	9.0	8.6	8.0

$$\bar{\bar{x}} = 7.1 \%$$

$$\mu = (7.1 \pm 0.6) \% \text{ con } 95 \% \text{ de confiabilidad.}$$

C A P I T U L O 6

C O N C L U S I O N E S

Al realizar el análisis estadístico de los resultados - obtenidos para contenido de fluoruros en pastas dentales, se - observa que el contenido de fluoruro para cada marca es muy va- riable lo cual parece indicar que no hay una norma de control sobre este compuesto. Cabe considerar que las 8 marcas analiza- das reúnen la información de por lo menos 5 laboratorios farmá- ceuticos diferentes, con lo cual se refuerza la idea de que ca- da laboratorio tiene sus propias referencias con respecto al - contenido de fluoruros .

- Se observa que la marca E presenta gran dispersión de sus resultados por tanto tiene mayor rango .
- La marca B presenta mayor concentración de fluoruros y - los resultados obtenidos son consistentes .
- En general se observa que todas las marcas a excepción de - la E presentan consistencia en el contenido de fluoruros.
- La marca D muestra el menor valor de rango y desviación indicando así una buena precisión .
- No es posible demostrar exactitud y precisión del método - utilizado, debido a que estos resultados deben ser compara- dos con los que obtenga otro analista.

Almidón .

- La longitud de onda de máxima absorción para el complejo - almidón-yodo es de 568 nm .
- El intervalo de concentraciones donde se cumple la ley de Beer es de 0 a 120 ppm de almidón .
- Se obtiene que la marca G contiene almidón en su formula- ción .
- El método de análisis empleado es rápido, económico y sen- cillo .

Sacarosa .

- Las marcas A y D contienen sacarosa en su formulación , perteneciendo estas dos marcas al mismo laboratorio farma - céutico .
- El contenido de sacarosa no importa en que proporción se de, basta una pequesísima cantidad para que provoque problemas de caries dental .
- El método utilizado para el análisis es sencillo .

Por lo expresado anteriormente se concluye que si una pasta dental se usa con la finalidad principal de prevenir la caries y ésta en su formulación proporciona los sustratos necesarios para que la flora bucal empiece su ataque sobre el esmalte del diente, no esta cumpliendo con su función .

Respecto al contenido de fluoruros, con este trabajo no se logrará saber si la concentración que se usa es la adecuada para prevenir la caries ; sin embargo, se proporciona un método fácil y económico para cuantificar fluoruros. Queda en manos de los odontólogos realizar un estudio profundo en la población que utiliza estas marcas analizadas para ver hasta que grado han logrado prevenir la caries dental con concentraciones tan pequeñas de fluoruro y además con pastas que contienen sacarosa y/o almidón .

A P P E N D I C E

APPENDICE 1.

40.013 Hammond table for calculating glucose, fructose, and invert sugar and lactose alone and in the presence of sucrose*, with factors for mallose from the Munson and Walker table†; values expressed as mg.

Cof	Cof ²	Glu- cose	Fruc- tose	Invert Sugar	Invert Sugar and Sucrose			Lactose 4.5u and Sucrose			Maltose mg
					Total Sugar	Total Sugar	2.0 g Total Sugar	Lactose 4.5u	1 Lactose 4.5u	1 Lactose 4.5u	
10	11.1	4.6	5.1	5.2	7.2	7.7	7.7	7.7	6.6	10	6.2
11	12.1	5.1	5.6	5.7	7.3	7.8	8.5	8.5	7.3	11	7.3
12	13.5	5.6	6.1	6.2	7.4	7.9	9.3	9.3	8.0	12	7.9
13	14.6	6.2	6.7	6.7	7.5	8.0	10.0	10.0	8.7	13	8.5
14	15.5	6.5	7.2	7.2	7.5	8.1	10.8	10.8	9.3	14	8.9
15	16.9	7.0	7.7	7.7	7.6	8.2	11.5	11.5	10.1	15	9.4
16	17.1	7.5	8.1	8.2	7.6	8.3	12.3	12.3	10.8	16	9.9
17	17.1	8.0	8.6	8.7	7.7	8.4	13.1	13.1	11.4	17	10.4
18	18.1	8.5	9.1	9.2	7.7	8.5	13.8	13.8	12.2	18	10.9
19	18.4	8.9	9.5	9.7	7.8	8.6	14.6	14.6	12.9	19	11.4
20	20.0	9.4	10.0	10.2	7.8	8.7	15.4	15.4	13.6	20	11.9
21	21.6	9.9	10.5	10.7	7.9	8.8	16.2	16.2	14.4	21	12.4
22	22.8	10.4	11.0	11.2	7.9	8.9	17.0	17.0	15.1	22	12.9
23	23.9	10.9	11.5	11.7	8.0	9.0	17.7	17.7	15.8	23	13.4
24	24.7	11.4	12.0	12.3	8.0	9.1	18.4	18.4	16.5	24	13.9
25	25.5	11.9	12.5	12.8	8.0	9.2	19.2	19.2	17.2	25	14.4
26	26.5	12.4	13.0	13.3	8.1	9.3	19.9	19.9	17.9	26	14.9
27	27.3	12.9	13.5	13.8	8.1	9.4	20.7	20.7	18.6	27	15.4
28	28.1	13.4	14.0	14.3	8.2	9.5	21.5	21.5	19.3	28	15.9
29	27.5	13.8	14.7	14.8	8.2	9.6	22.2	22.2	20.0	29	16.4
30	30.0	14.3	15.2	15.3	8.2	9.7	23.0	23.0	20.7	30	16.9
31	30.5	14.8	15.7	15.8	8.3	9.8	23.8	23.8	21.4	31	17.4
32	31.0	15.1	16.0	16.3	8.3	9.9	24.5	24.5	22.1	32	17.9
33	32.0	15.6	16.5	16.8	8.3	10.0	25.3	25.3	22.8	33	18.4
34	33.1	16.2	17.0	17.3	8.4	10.1	26.1	26.1	23.5	34	18.9
35	34.2	16.7	17.5	17.8	8.4	10.2	26.9	26.9	24.2	35	19.4
36	35.3	17.2	18.0	18.3	8.5	10.3	27.7	27.7	24.9	36	19.9
37	36.4	17.7	18.5	18.9	8.5	10.4	28.4	28.4	25.6	37	20.4
38	37.5	18.2	19.0	19.4	8.5	10.5	29.2	29.2	26.3	38	20.9
39	38.6	18.7	19.5	19.9	8.6	10.6	29.9	29.9	27.0	39	21.4
40	40.0	19.2	20.0	20.4	8.6	10.7	30.7	30.7	27.7	40	21.9
41	40.2	19.7	20.5	20.9	8.7	10.8	31.4	31.4	28.4	41	22.4
42	41.3	20.1	21.0	21.4	8.7	10.9	32.1	32.1	29.1	42	22.9
43	42.4	20.6	21.5	21.9	8.8	11.0	32.8	32.8	29.8	43	23.4
44	43.5	21.1	22.0	22.4	8.8	11.1	33.5	33.5	30.5	44	23.9
45	44.6	21.6	22.5	22.9	8.9	11.2	34.2	34.2	31.2	45	24.4
46	45.7	22.1	23.0	23.4	8.9	11.3	34.9	34.9	31.9	46	24.9
47	46.8	22.6	23.5	23.9	9.0	11.4	35.6	35.6	32.6	47	25.4
48	47.9	23.1	24.0	24.4	9.0	11.5	36.3	36.3	33.3	48	25.9
49	49.0	23.6	24.5	24.9	9.1	11.6	37.0	37.0	34.0	49	26.4
50	50.3	24.1	25.0	25.5	9.1	11.7	37.7	37.7	34.7	50	26.9
51	51.4	24.6	25.5	26.0	9.2	11.8	38.4	38.4	35.4	51	27.4
52	52.5	25.1	26.0	26.5	9.2	11.9	39.1	39.1	36.1	52	27.9
53	53.6	25.6	26.5	27.0	9.3	12.0	39.8	39.8	36.8	53	28.4
54	54.7	26.1	27.0	27.5	9.3	12.1	40.5	40.5	37.5	54	28.9
55	55.8	26.6	27.5	28.0	9.4	12.2	41.2	41.2	38.2	55	29.4
56	56.9	27.1	28.0	28.5	9.4	12.3	41.9	41.9	38.9	56	29.9
57	58.0	27.6	28.5	29.0	9.5	12.4	42.6	42.6	39.6	57	30.4
58	59.1	28.1	29.0	29.5	9.5	12.5	43.3	43.3	40.3	58	30.9
59	60.2	28.6	29.5	30.0	9.6	12.6	44.0	44.0	41.0	59	31.4

* J. Res. Natl. Bur. Std. 24, 127 (1914); 41, 717 (1918).

† B. G. D. Official Methods of Analysis, 10th Ed. (Cof² - C₁₂ x 1.1259).

* Applicable to all sugars except maltose.

† Applicable only to mallose.

(Continued)

APENDICE 2

Graficas de control por Variables.

Sin estándar dado .

Usando la amplitud como medida de dispersión .

Medias:

$$\text{Límite inferior} = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{\bar{R}}$$

$$\text{Línea central} = \bar{\bar{X}}$$

$$\text{Límite superior} = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{\bar{R}}$$

Amplitudes:

$$\text{Límite inferior} = D_3 \bar{\bar{R}}$$

$$\text{Línea central} = \bar{\bar{R}}$$

$$\text{Límite superior} = D_4 \bar{\bar{R}}$$

Límites del proceso:

$$\text{Límite inferior} = \bar{\bar{X}} - E_2 \bar{\bar{R}}$$

$$\text{Línea central} = \bar{\bar{X}}$$

$$\text{Límite superior} = \bar{\bar{X}} + E_2 \bar{\bar{R}}$$

Empleando la desviación estándar como medida de dispersión

Medias:

$$\text{Límite inferior} = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{\bar{S}}$$

$$\text{Línea central} = \bar{\bar{X}}$$

$$\text{Límite superior} = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{\bar{S}}$$

Desviaciones estándar:

$$\text{Límite inferior} = B_3 \bar{\bar{S}}$$

$$\text{Línea central} = \bar{\bar{S}}$$

$$\text{Límite de control superior} = B_4 \bar{\bar{S}} .$$

**FACTORES PARA CALCULAR, LINEAS CENTRALES GRAFICAS
Y LIMITES DE CONTROL 3-SIGMA PARA \bar{X} , s y R**

Observaciones en la muestra, n	Gráfica para medias			Gráfica para desviaciones estándar						Gráfica de rangos						
	Factores para los límites de control			Factores para la línea central		Factores para los límites de control				Factores para la línea central		Factores para los límites de control				
	\bar{A}	\bar{A}_2	\bar{A}_3	c_4	$1/c_4$	B_3	B_4	B_5	B_6	d_2	$1/d_2$	d_3	D_1	D_2	D_3	D_4
2	2.121	1.880	2.659	0.7979	1.2533	0	3.267	0	2.606	1.128	0.8865	0.853	0	3.686	0	2.267
3	1.732	1.023	1.954	0.8062	1.1284	0	2.568	0	2.276	1.693	0.5907	0.808	0	4.358	0	2.574
4	1.500	0.729	1.628	0.9213	1.0854	0	2.266	0	2.088	2.059	0.4057	0.880	0	4.698	0	2.902
5	1.342	0.577	1.427	0.9400	1.0638	0	2.089	0	1.964	2.326	0.4299	0.864	0	4.918	0	2.114
6	1.225	0.483	1.287	0.9515	1.0510	0.030	1.970	0.020	1.874	2.534	0.3946	0.848	0	5.078	0	2.004
7	1.134	0.419	1.182	0.9594	1.0423	0.118	1.882	0.113	1.806	2.704	0.3698	0.833	0.204	5.204	0.076	1.824
8	1.061	0.373	1.099	0.9650	1.0363	0.185	1.815	0.179	1.751	2.847	0.3512	0.820	0.388	5.306	0.136	1.864
9	1.000	0.337	1.032	0.9693	1.0317	0.239	1.761	0.232	1.707	2.970	0.3367	0.808	0.547	5.393	0.184	1.816
10	0.949	0.308	0.975	0.9727	1.0281	0.284	1.716	0.276	1.669	3.078	0.3249	0.797	0.687	5.469	0.223	1.777
11	0.905	0.285	0.927	0.9754	1.0252	0.321	1.679	0.313	1.637	3.173	0.3152	0.787	0.811	5.535	0.256	1.744
12	0.866	0.266	0.886	0.9776	1.0229	0.354	1.646	0.346	1.610	3.258	0.3069	0.778	0.922	5.594	0.283	1.717
13	0.832	0.249	0.850	0.9794	1.0210	0.382	1.618	0.374	1.585	3.336	0.2990	0.770	1.025	5.647	0.307	1.691
14	0.802	0.235	0.817	0.9810	1.0194	0.406	1.594	0.399	1.563	3.407	0.2935	0.763	1.118	5.696	0.328	1.672
15	0.775	0.223	0.789	0.9823	1.0180	0.428	1.572	0.421	1.544	3.472	0.2880	0.756	1.203	5.741	0.347	1.653
16	0.750	0.212	0.763	0.9835	1.0168	0.448	1.552	0.440	1.526	3.532	0.2831	0.750	1.282	5.782	0.363	1.637
17	0.728	0.203	0.739	0.9845	1.0157	0.466	1.534	0.458	1.511	3.588	0.2787	0.744	1.356	5.820	0.378	1.622
18	0.707	0.194	0.718	0.9854	1.0148	0.482	1.518	0.475	1.496	3.640	0.2747	0.739	1.424	5.856	0.391	1.608
19	0.688	0.187	0.698	0.9862	1.0140	0.497	1.503	0.490	1.483	3.689	0.2711	0.734	1.487	5.891	0.403	1.597
20	0.671	0.180	0.680	0.9869	1.0133	0.510	1.490	0.504	1.470	3.735	0.2677	0.729	1.549	5.921	0.415	1.585
21	0.655	0.173	0.663	0.9876	1.0126	0.523	1.477	0.516	1.459	3.778	0.2647	0.724	1.605	5.951	0.425	1.575
22	0.640	0.167	0.647	0.9882	1.0119	0.534	1.466	0.528	1.448	3.819	0.2618	0.720	1.659	5.979	0.434	1.566
23	0.626	0.162	0.633	0.9887	1.0114	0.545	1.455	0.539	1.438	3.858	0.2592	0.716	1.710	6.006	0.443	1.557
24	0.612	0.157	0.619	0.9892	1.0109	0.555	1.445	0.549	1.429	3.895	0.2567	0.712	1.759	6.031	0.451	1.548
25	0.600	0.155	0.606	0.9896	1.0105	0.565	1.435	0.559	1.420	3.931	0.2544	0.708	1.806	6.056	0.459	1.541

Fig. Reproducida de ASTM-STP 15D con el amable permiso de la American Society for Testing and Materials.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Bernardo A. Houssay/ "Fisiología Humana", 5ª edición, Ed. El Ateneo, Argentina, 1983, pág. 461-464 .
- 2.- James Crouch/Robert Mc. Clintic/"Principios de Anatomía Humana", 1ª edición, Ed. Limusa, México, 1973, pág. 414-415.
- 3.- R.D.Lockhart/G.P. Hamilton/P.W. Pyfe/ "Anatomía Humana, 1ª edición, Ed. Interamericana, México, 1986, pág. 54-55 .
- 4.- G. Ciancio Sebastian/ C. Bourgault Priscilla/ "Farmacología Clínica para Odontólogos", Ed. El Manual Moderno, México, 1982, pág. 123-133 .
- 5.- Hamuri/ Nosaka/ Yasuko/ Akemi/ "Actualización de Métodos de Prevención de Caries en Odontopediatría" , Tesis 1987, pág. 1-74, 98-106 .
- 6.- Silverstone, L.M./ Johnson, N.W./ Hardie, J.M./ Williams, R.A.D./ "Caries dental, Etiología, Patología y Prevención", Ed. El Manual Moderno, México, 1985, pág.
- 7.- Discher, Clarence A./ "Química Inorgánica Farmacéutica", 1ª edición, Ed. Alhambra S.A., España, 1966, pág. 350-355.
- 8.- Rolf Sara/ Erkki Wänninen/ "Separation and Determination of fluoride by diffusion with hexamethyldisiloxane and use of a fluoride-sensitive electrode", Talanta, 1975, 22 , 1033-1036 .
- 9.- I.M. Kolthoff/ Philip J. Elving/ " Part II Analytical Chemistry of the Elements Volume 7 ", Interscience Publishers, U.S.A., 1961, pág. 207-312 .
- 10.- Willard Merritt Dean/ "Métodos Instrumentales de Análisis", 6ª edición, Cía. Editorial Continental S.A. , México, 1984 pág. 603-638 .
- 11.- Martin S. Frant/James W. Ross Jr./ "Use of total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies ", Anal.Chem., 1968,40,1169-1171.

- 12.- Instruction Manual fluoride electrodes model 94-09 model 96-09, Orion Research, U.S.A. 1977 .
- 13.- James J. Lingane/ "A study of the Lanthanum fluoride membrane electrode for end point detection in titrations of Fluoride with Thorium, Lanthanum and Calcium". Anal . Chem., 1967, 39, 881-887 .
- 14.- Truman S. Light/Carleton C. Cappuccino/ "Determination of Fluoride in Toothpaste using an Ion-Selective electrode", Journal of Chemical Education, 1975, 52, 247-250 .
- 15.- I. Sekerka/ J.F. Lechner/ "Automated Determination of fluoride ion in the parts per milliard range", Talanta , 1973, 20, 1167-1172 .
- 16.- Norman Shane/ Dennis Miele/ "Potentiometric Determination of Fluoride Ion in Toothpastes by a Specific Ion Activity Electrode", Journal of Pharmaceutical Sciences, 1968, 57, 1260-1262 .
- 17.- Karl Cammann/ "Working with Ion-Selective Electrodes", 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1979, pág. 147-151,66.
- 18.- Henry H. Bauer/ Gary D. Christian/ James E. O'Reilly/ "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon Inc., Boston , 1978, pág. 307-334, 154-180 .
- 19.- Ramiz Rolden A./ "Determinación de Iones fluoruro en Acido fosfórico Industrial", Tesis 1987, pág. 29-32.
- 20.- Arnaldo Liberti/ Marco Mascini/ "Anion Determination with Ion Selective Electrodes Using Gran's Plots" , Analytical Chemistry, 1969, 41, 676-679 .
- 21.- Arnaldo Liberti/ Truman S. Light/ "Potentiometric Determination of Kw with the Glass Electrode", Journal of Chemical Education, 1962, 39, 236-239 .

- 22.- Samuel H. Maron/ Jerome B. Lando/ "Fisicoquímica Fundamental", 1^a edición, Ed. Limusa, México, 1978, págs. 672-673.
- 23.- Gaston Charlot/ "Métodos electroquímicos y absorciométricos, Química Analítica General tomo II.", 1^a edición, Ed. Teray-Masson, S.A., Barcelona, 1975, págs. 33, 93.
- 24.- R.T.Merrison/ R.N. Boyd/ "Química Orgánica", 1^a edición, Fondo Educativo Interamericano S.A., México, 1973, págs. 1140-1154.
- 25.- Stanley H. Pine/ "Química Orgánica", 4^a edición, Ed. Mc. Graw Hill, España, 1982, págs. 769-800.
- 26.- The Merck-Index, 10 th., Ed. U.S.A., 1983, 1258,1273,915.
- 27.- Frederick J. Viles/ Leslie Silverman/ "Determination of Starch and Cellulose with anthrone", Anal. Chem. 21, 950, 1949.
- 28.- Meites Louis/ "Handbook of Analytical Chemistry", 1^a edición, Ed. Mc. Graw Hill, U.S.A., 1983, págs. sec. 6-82.
- 29.- J. Tillmans/ K. Philippi/ "The carbohydrate content of the important proteins of foodstuff and colorimetric procedure for the determination of nitrogen-free sugar in protein", Biochem. Z., 215, 36-60, 1929.
- 30.- A.J. Sensabaugh, Jr. / Kenneth L. Rush/ "Colorimetric Method for the Determination of Starch in Tobacco", Journal of the A.O.A.C. Vol. 55, No. 1, 1972, 209-213.
- 31.- George H. Schenk/ Richard B. Hahn/ Arleigh V. Hartkopf/ "Química Analítica Cuantitativa", 1^a edición, Compañía Editorial Continental S.A., México, 1984, págs. 307-330.
- 32.- Official Methods of Analysis (1970), 11 th Ed., A.O.A.C. Washington, D.C., págs. 49-51, 214-215, 526-537, 938-946.
- 33.- T. Powell Gaines/ "Automated Determination of Reducing Sugars, Total Sugars, and Starch in Plant Tissue from One

- Weighed Sample", Journal of the A.O.A.C., Vol. 56, No. 6, 1973, pág. 1419-1424 .
- 34.- Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexicanos, pág. 475-476 .
- 35.- J.G. Dick/ "Analytical Chemistry", 1^a edition, International Student Edition, Tokyo Japan, 1973, pág. 581-608 .
- 36.- C.A. Browne/ F.W. Zerban/ "Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis", 3^a edition, John Wiley & Sons, New - York, 1941, pág. 403-423, 801 .
- 37.- Wilmer Souder/ C. Schoonover/ "A Specification for Tooth-paste, Journal A.D.A. & D. Cos., Vol. 24, 1937, 1817-1821.
- 38.- G.G. Birch/ K.J. Parker/ "Sugar Science and Technology" , Ed. Applied Science Publishers LTD, London, 1979, pág.457.
- 39.- Spencer/ Meade/ "Cane Sugar Handbook", 8^a edition, John - Wiley & Sons, Inc., New York, 1945, pág. 576-577,422-423.
- 40.- Hebart H. Willar/ Lynne L. Merritt/ John A. Dean/"Métodos Instrumentales de Análisis", 4^a edición, Compañía Editorial Continental S.A., México, 1972, pág.
- 41.- G. Charlot/ "Chimie Analytique Quantitative, II Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des elements", sixième édition, Ed. Masson et cie, Paris Francia, 1974, pág. 402.
- 42.- Kolthoff- Sandell/ Meehan- Bruckenstein/ "Quantitative - Chemical Analysis", 4^a edition, Macmillan Company, pág. 854, 681-687, 688-689 .
- 43.- Honing Pieter/ "Principles of Sugar Technology", Elsevier Publishing Company, Vol. I, New York, 1953, pág. 228 .
- 44.- James S. Fritz/ George H. Schenk/ "Quantitative Analyti - cal Chemistry", 3^a edition, Allyn and Bacon, Inc., U.S.A. 1977, pág. 107-108 .
- 45.- Arthur I. Vogel/ "Química Analítica Cualitativa", 5^a edi-

ción, Ed. Kapelusz, Argentina, 1969, pág. 250-251 .