



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**CUANTIFICACIÓN DE Pb, Cr, Cd Y Hg POR ABSORCIÓN
ATÓMICA EN TINTAS PARA IMPRESIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

IBARRA CHÁVEZ MARÍA DE LA SALUD

MÉXICO, D.F., JUNIO 2004



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



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 esta 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.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

ACERCA DE LA BIBLIOTECA
DE LA UNIVERSIDAD

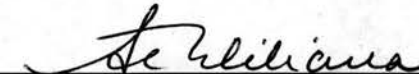


JURADO ASIGNADO:

Presidente Profra. **LILIANA SALDIVAR Y OSORIO**
Vocal Profra. **ERNESTINA CERVERA FLORES**
Secretario Profra. **MARIA DEL CARMEN SANSÓN ORTEGA**
1er.suplente Profra. **MARIA GUADALUPE ESPEJEL MAYA**
2º.suplente Profra. **ARACELI TOVAR TOVAR**

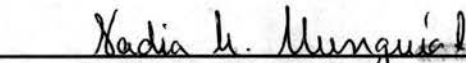
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,
LABORATORIO 103, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE
ESTUDIOS DE POSGRADO, CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.

ASESOR DEL TEMA:



Dra. Liliana Saldivar y Osorio

SUPERVISOR TÉCNICO:



Q. Nadia Munguía Acevedo

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ibarra Chávez

Ma. de la Salud

FECHA: 31/08/04

FIRMA: 

SUSTENTANTE:



María de la Salud Ibarra Chávez



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a:

Mi querido esposo, por el gran amor y apoyo que siempre me ha brindado y porque juntos hemos vencido momentos difíciles y disfrutado los triunfos que con esfuerzo hemos logrado gracias a nuestro amor.

A mis amados hijos Franco y Cassandra porque su presencia en mi vida es el tesoro más grande y hermoso que Dios me ha regalado y la luz de sus ojos y cada una de sus sonrisas me impulsan para realizar cada uno de mis sueños y ahora que he logrado uno de ellos, con amor se los dedico.

Eternamente Mary los ama.



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, porque su apoyo constante y su amor incondicional me ha impulsado a luchar para conseguir mis metas. Gracias por su confianza y nunca olviden que los amo.

A mis profesores, que con su experiencia y conocimientos, me guiaron para realizar con éxito este proyecto.

A mi Universidad, porque en ella aprendí valores y conocimientos que han sido la base en mi vida profesional.



INDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

2.2 Objetivos particulares

CAPÍTULO III

GENERALIDADES

3.1 Información general sobre pinturas y tintas

3.2 Efectos tóxicos de los elementos

3.3 Conceptos generales sobre Espectrofotometría de Absorción Atómica

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

4.2 Materiales

4.3 Equipo

4.4 Desarrollo de Metodología

4.5 Diagrama de flujo de la Metodología



CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1 Tratamiento de los datos

5.2 Determinación de parámetros analíticos

5.3 Cuantificación de los elementos

5.4 Discusión de resultados

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA



CAPÍTULO I



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



INTRODUCCIÓN

Las pinturas y tintas contienen metales tóxicos como Plomo (Pb), Cromo (Cr), Cadmio (Cd) y Mercurio (Hg), con los cuales la gente puede entrar en contacto, ocasionando riesgos a la salud.

Estudios realizados en la Ciudad de México¹, indican que existe una relación entre los niveles de plomo en la sangre y el desarrollo neurosicológico y de conducta en niños que asisten a la escuela, ya que las principales fuentes de contaminación son el intenso tráfico de las vías adyacentes a las escuelas y hogares de los niños, el uso de cerámica vidriada con compuestos de plomo para preparar y almacenar alimentos y el hábito de morder lápices o llevarse a la boca objetos recubiertos con materiales que contengan este metal pesado.

La Norma Oficial Mexicana **NOM-015/1-SCFI/SSA-1994**², establece las especificaciones y los métodos de prueba para la determinación de los metales Plomo (Pb), Cromo (Cr), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Antimonio (Sb), Arsénico (As), Bario (Ba) y Selenio (Se) contenidos en juguetes, instrumentos gráficos escolares, pinturas y tintas, así como los límites máximos permitidos para estos elementos.

Esta Norma Oficial Mexicana es aplicable a todos los juguetes y artículos escolares ya sean nacionales o de importación y a los siguientes materiales: recubrimientos de pinturas, barnices, lacas, tintas de impresión y recubrimientos similares, así como a materiales poliméricos, papel, cartón y textiles.



CAPÍTULO II



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Cuantificar Plomo, Cromo, Cadmio y Mercurio por Espectrofotometría de Absorción Atómica en muestras de tintas para impresión de acuerdo a las especificaciones de la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-scfi/ssa-1994.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

a) Verificar que el método es adecuado para cuantificar Plomo, Cromo, Cadmio y Mercurio a niveles de concentración por debajo de los límites máximos permisibles que marca la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-SCFI/SSA-1994.

b) Verificar que las tintas analizadas cumplan con la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-SCFI/SSA-1994.

c) Evaluar el riesgo a la salud por el empleo de dichas tintas.



CAPÍTULO III



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



GENERALIDADES

3.1 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE PINTURAS Y TINTAS³

Los productos de la industria de recubrimientos de superficies son indispensables para la preservación de todo tipo de estructuras arquitectónicas, ya que protegen de los ataques comunes del clima.

Las pinturas, barnices y lacas, además de una función meramente protectora, aumentan el atractivo de los bienes manufacturados, así como la apariencia estética de hogares y sus interiores. Los recubrimientos que se utilizan para cubrir edificios, mobiliarios y materiales semejantes se conocen como recubrimientos comerciales o arquitectónicos, en contraste con los recubrimientos industriales, que se utilizan en los productos que se fabrican. Los terminados industriales se aplican a una amplia variedad de artículos como metales, productos textiles, artículos de hule, papel, plástico y madera.

Historia

La industria de los recubrimientos de superficies, en realidad es muy antigua. El origen de las pinturas se remonta a la prehistoria, cuando los primeros habitantes de la tierra plasmaron sus actividades, en color, en las paredes de sus cuevas. Estas pinturas primitivas probablemente consistían en tierras o arcillas de colores, dispersas en agua. Los egipcios, desarrollaron el arte de la pintura, por el año 1500 A. de C., tenían ya una amplia variedad de colores, descubrieron el antecesor de nuestro barniz actual cerca del año 1000 A. de C., donde el material formador de película por lo común era resina natural o cera de abejas.

Históricamente los recubrimientos de superficies se han dividido en: pinturas (recubrimientos sólidos relativamente opacos que se aplican como capas delgadas, cuyas películas normalmente se forman por la polimerización de un aceite poliinsaturado), barnices (recubrimientos transparentes), esmaltes (barnices pigmentados), lacas (películas formadas sólo por evaporación), tintas de impresión, abrillantadores, entre otros. Estas clasificaciones fueron muy útiles en el pasado, pero la introducción de las resinas plásticas en la industria propició que tales clasificaciones carezcan de sentido.



Componentes

La pintura líquida es una dispersión de pigmento finamente dividido en un líquido compuesto de una resina o aglutinante y un disolvente volátil. La parte líquida de la pintura se conoce como vehículo. Aunque el pigmento normalmente es una sustancia inorgánica, también puede ser un pigmento orgánico insoluble o un colorante orgánico precipitado en un portador inorgánico como hidróxido de aluminio, sulfato de bario o arcilla.

La función de los pigmentos y aditivos es, además de proporcionar una superficie colorida y apariencia estética, prolongar la vida de la pintura ya que las partículas sólidas reflejan gran parte de los destructivos rayos luminosos.

En general, los pigmentos deben ser químicamente inertes para lograr una buena estabilidad. Los pigmentos no deben ser tóxicos, o por lo menos tener baja toxicidad para no perjudicar a los usuarios de estos.

Pigmentos

Los pigmentos son sustancias insolubles coloridas que pueden ser orgánicas e inorgánicas y son ampliamente utilizadas en las industrias de pinturas, tintas, plásticos, hule, cerámica, papel y linóleo.

Tintas de impresión

Las tintas de impresión constan de dispersiones finas de pigmentos o colorantes en un vehículo que puede ser un aceite de secado con o sin resinas naturales o sintéticas y con secantes o adelgazadores.



3.2 EFECTOS TÓXICOS

Toxicidad del plomo⁴

El plomo aparece naturalmente como un metal gris azulado en cantidades pequeñas en la corteza terrestre formando compuestos como acetato de plomo y óxido de plomo. En forma pura, el plomo es insoluble en agua pero sus compuestos presentan diversos grados de solubilidad.

Actualmente el plomo es utilizado en la fabricación de baterías, elaboración de productos metálicos, soldadura, tuberías, aditivos de gasolina, municiones, recubrimientos, entre otros.

La contaminación más grande de plomo en la atmósfera es producida por la combustión de la gasolina con plomo, con la disminución del plomo en la gasolina, los niveles de este elemento en la atmósfera han disminuido.

Los efectos agudos a la salud se presentan en periodos cortos de exposición pero con altas concentraciones y pueden ser:

- Muerte por envenenamiento en niños con niveles de plomo mayores a 125 $\mu\text{g}/\text{dL}$ en sangre. Se han reportado daños al cerebro y riñón cuando el nivel de plomo en sangre es de aproximadamente 100 $\mu\text{g}/\text{dL}$ en adultos y 80 $\mu\text{g}/\text{dL}$ en niños.
- Síntomas gastrointestinales como cólicos con un nivel de plomo de 60 $\mu\text{g}/\text{dL}$ en sangre.

Los efectos crónicos se presentan cuando la exposición corresponde a largos periodos de tiempo con concentraciones bajas del elemento en cuestión, estos son:

- Anemia en concentraciones de 40 a 80 $\mu\text{g}/\text{dL}$.
- Síntomas neurológicos y retardo en la conducción nerviosa de los nervios periféricos.
- Afectación en el riñón, presión sanguínea anormal e interferencia en el metabolismo con la vitamina D.



También se presentan efectos en la reproducción como:

- Disminución en la cantidad de esperma y disminución en la función de la próstata y/o vesículas seminales, efectos que se presentan en exposiciones crónicas y agudas.
- Aborto espontáneo en mujeres embarazadas en exposiciones crónicas y agudas.
- La exposición prenatal al plomo produce efectos tóxicos en el ser humano, incluso aumenta el riesgo del parto prematuro, bajo peso al nacer y daño en el desarrollo mental.

Se han realizado estudios pero no se ha demostrado de manera contundente que el plomo sea carcinógeno, sin embargo la EPA Environmental Protection Agency, (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos), lo considera como probable carcinógeno.

Toxicidad del cadmio⁵

El cadmio se encuentra comúnmente en combinación con otros elementos. Es utilizado para fabricar pigmentos, baterías y en la industria del plástico.

Los efectos agudos a la exposición de cadmio por ingestión son: náuseas, vómitos, diarrea, dolor abdominal, daño hepático, insuficiencia renal.

Por inhalación: Sabor metálico, deficiencia respiratoria, dolor torácico, tos sanguinolenta, incluyen irritación bronquial y pulmonar e incluso a altas dosis un deterioro duradero en la función pulmonar.

Los efectos crónicos por inhalación y exposición oral al cadmio provocan trastornos al riñón, pulmones, hígado, hueso, sistema inmunológico, sangre y sistema nervioso tanto en animales como en el ser humano.

Hablando de la reproducción existe evidencia para sugerir que la exposición durante el embarazo causa un bajo peso en el productor, en animales se ha observado malformación del esqueleto, interferencia con el metabolismo fetal, disminución de la reproducción y daño testicular. La EPA considera al cadmio como un probable carcinógeno en el ser humano sobre todo de riesgo de cáncer pulmonar.



Toxicidad del cromo⁶

El cromo es usado en síntesis en la industria del acero, en galvanoplastia, en el curtido del cuero y como anticorrosivo en radiadores.

El cromo y los cromatos son irritantes y destructores para todas las células del organismo. La manifestación principal del envenenamiento con cromo es la irritación o corrosión.

Los síntomas por envenenamiento agudo debido a la ingestión son: Vértigo, sed intenso dolor abdominal y vómito.

El envenenamiento crónico por el contacto cutáneo repetido produce dermatitis eczematosa incapacitante con edema y ulceración que cicatriza con lentitud.

El envenenamiento crónico por inhalación de vapores de cromo por largos periodos causa ulceración indolora, hemorragia y perforación del tabique nasal, acompañado de secreción nasal fétida. También se ha observado conjuntivitis, lagrimeo y hepatitis aguda. Los síntomas en la hepatitis aguda incluyen náusea, vómito, pérdida del apetito y hepatomegalia dolorosa.

La frecuencia del cáncer pulmonar se halla incrementada hasta 15 veces más que lo normal en trabajadores expuestos al cromo. Todos los compuestos del cromo con grado de oxidación de VI son considerados carcinógenos.

Toxicidad del mercurio⁷

El mercurio se presenta en tres estados de oxidación: elemental, mercurioso y mercúrico, los que pueden formar parte de compuestos orgánicos e inorgánicos, todas las formas del mercurio son bastante tóxicas y cada una tiene distintos efectos en la salud.

El mercurio elemental se utiliza en termómetros, barómetros y aparatos de presión sensibles. Se utiliza también en baterías, lámparas, procesos industriales, refinamiento, lubricación de aceites y amalgamas dentales, anteriormente se usaba como laxante, cremas, jabones para aclarar la piel y en pintura látex.

En 1990 la EPA canceló el registro para todas las pinturas para interiores que tuvieran mercurio. El mercurio usado en las pinturas para exteriores se discontinuó después de 1991.



Exposiciones agudas a niveles altos de mercurio elemental y mercurio metálico afectan al sistema nervioso central en forma de alucinaciones y delirio (mercurio elemental) y ceguera, sordera y deterioro del nivel de conciencia (mercurio metálico). Efectos en los sistemas respiratorio y gastrointestinal se han reportado en seres humanos a partir de la inhalación aguda del mercurio elemental.

Exposiciones crónicas al mercurio elemental y al mercurio metálico provocan efectos al sistema nervioso central, tales como eretismo (incremento en el nerviosismo), irritabilidad, excesiva timidez y temblor, parestesia (sensación de hormigueo en la piel), visión borrosa, malestar, dificultad para hablar y limitado campo visual. También se presentan daños al riñón.



3.3 CONCEPTOS GENERALES SOBRE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA⁸

La espectrofotometría es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida o emitida cuando las moléculas, átomos o iones de una muestra se desplazan de un estado energético permisible a otro. Todo átomo, ion o molécula, posee una relación individual y característica con la radiación electromagnética.

Naturaleza de radiación electromagnética⁸

Un haz de radiación puede considerarse como una perturbación electromagnética ondulatoria o un fotón de energía que se propaga a la velocidad de la luz. Un fotón tiene propiedades de una partícula microscópica de energía definida, al mismo tiempo, posee características de una onda que se extiende en una determinada área de espacio. El principio de incertidumbre de Heisenberg muestra que no es importante y, de hecho, resulta imposible, medir tanto las propiedades ondulatorias como corpusculares de un fotón en forma simultánea. Sin embargo, sí resulta útil recordar que tiene ambas propiedades.

Un fotón situado en cierto punto del espacio irradia desde dicho punto, en una onda esférica caracterizada por vectores de campos eléctricos que tienen máximos periódicos perpendiculares a la dirección de propagación. La longitud de onda de la radiación λ puede visualizarse como la distancia entre estos máximos; esto es, de una cresta a la siguiente, (ver la figura 1).

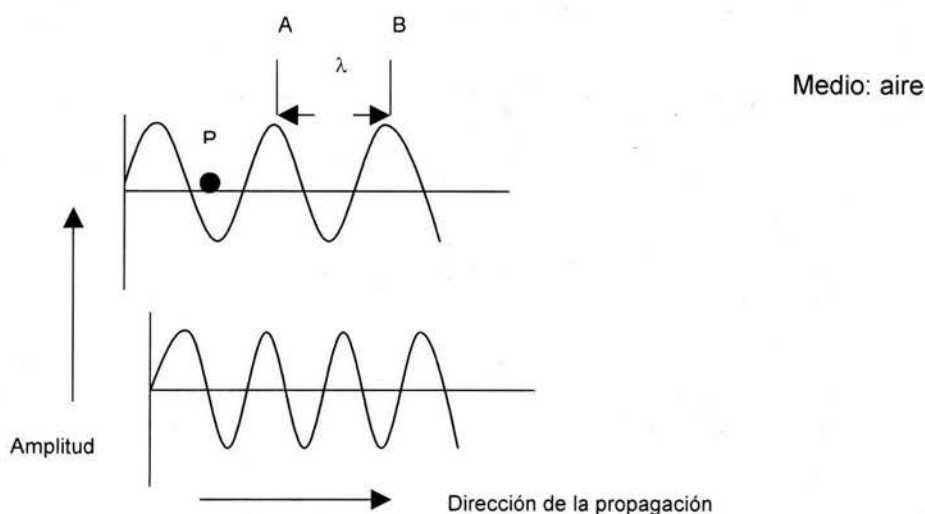


FIGURA 1

La distancia AB corresponde a una longitud de onda. Un concepto asociado con la longitud de onda es la frecuencia ν , que es igual al número de ondas que pasan por un punto fijo, tal como P , en una unidad de tiempo. Cuando un fotón pasa por una cierta región del espacio, el campo eléctrico de dicha región oscila con la frecuencia ν . La longitud de onda y la frecuencia están relacionadas con la energía de un fotón, E , por medio de la constante de Planck, h :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

La radiación se propaga a través de la materia a velocidades inferiores a c , por consiguiente, la luz puede refractarse. El índice de refracción de un medio η , es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en dicho medio. El índice de refracción también es una función de la longitud de onda, por tanto, las longitudes de onda más elevadas tienen índices de refracción menores en un medio transparente, que las longitudes de onda más cortas. Cuando un haz de luz de una cierta longitud de onda penetra en la materia, su velocidad disminuye, pero su frecuencia permanece constante. En las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo del espectro, la velocidad de una radiación en el aire no difiere en más de 0.1% de su velocidad en el vacío, lo cual permite obtener resultados satisfactorios al usar la ecuación 1, para correlacionar la longitud de onda y la frecuencia.



Otro parámetro utilizado es el número de onda $\bar{\nu}$, para expresar la frecuencia. Este se calcula de la siguiente manera:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (2)$$

Los números de onda en unidades de cm^{-1} , expresan el número de ondas que existen por centímetro; este número es directamente proporcional a la frecuencia

$$\bar{\nu} = c\nu \quad (3)$$

Cuando un haz de radiación tiene una sola longitud de onda específica, se dice que es monocromático. Un haz policromático contiene radiación de varias longitudes de onda.

El espectro electromagnético⁸

Espectro electromagnético es el nombre que se le da a la variedad de radiaciones que van desde los rayos cósmicos, con longitudes de onda tan cortas como 10^{-9} nm, hasta las ondas de radio, que tienen longitudes de onda superiores a los 1000 kilómetros. Entre estos extremos, en orden creciente de longitudes de onda, están los rayos gamma, los rayos X, los rayos ultravioleta lejanos, intermedios y cercanos, la porción visible del espectro, los rayos infrarrojos y las microondas. La naturaleza de todas estas radiaciones es la misma y todas se desplazan a la velocidad de la luz en el vacío. Sólo difieren en la frecuencia y la longitud de onda, así como en los efectos que pueden producir sobre la materia.

En el intervalo de la radiofrecuencia, la energía de un fotón es muy baja y las transiciones energéticas se basan en la reorientación de los estados del spin nuclear en un campo magnético. En la región de microondas, de energía un poco más alta, se presentan cambios en los estados del spin electrónico de especies químicas con electrones sin aparear sometidas a un campo magnético. En el infrarrojo, la absorción causa cambios de la energía vibratoria, acompañados por cambios de la energía rotatoria. Los cambios en las regiones visible y ultravioleta involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas; para las moléculas, el efecto va acompañado de cambios en las energías vibratoria y rotatoria. Estos cambios de energía electrónica se presentan en los electrones menos firmemente unidos, también llamados electrones externos. Por último, en el extremo de alta energía, los rayos X elevan a los electrones internos a estados excitados. La radiación gamma se origina en los núcleos atómicos.

La siguiente figura 2 muestra las diversas regiones del espectro electromagnético, incluyendo los cambios de energía involucrados.



CAMBIOS DE ENERGÍA INVOLUCRADOS

- Nucleares
- Longitudes de capas internas
- Ionización de átomos y moléculas
- Longitudes de valencia
- Vibraciones moleculares: Est. Flexión
- Longitudes del spin (en un campo magnético)
- Longitudes del Núcleo (rse, rmn)

REGIONES DEL ESPECTRO ELECTRO-MAGNÉTICO

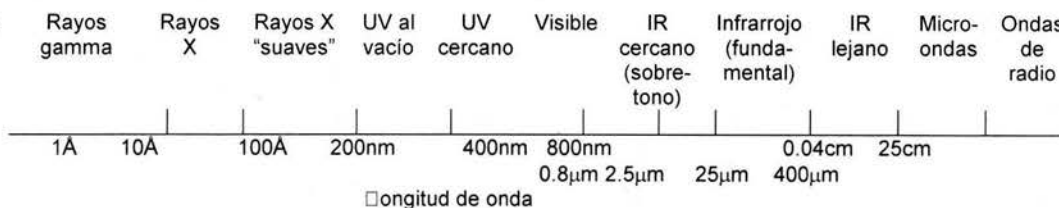


FIGURA 2

Niveles de energía atómica⁸

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos sólo pueden existir con niveles definidos de energía potencial. La energía potencial de un átomo depende de la configuración electrónica y de la transición de los electrones externos entre niveles de energía fijos, para emitir o absorber radiación con energía definida. La frecuencia de la radiación absorbida o emitida es proporcional al cambio de energía potencial involucrado. De esta forma, los espectros atómicos implican transiciones de electrones de un nivel de energía a otro. Cada transición corresponde a la presencia de una frecuencia específica de luz y, por tanto, a la presencia de una línea espectral de absorción o emisión.

La energía de la transición de un estado electrónico normal al primer estado excitado, es lo suficientemente grande como para que sólo unos cuantos átomos con electrones de valencia lábiles posean espectros de absorción en la región visible. Cuando un átomo es excitado, por lo general permanece en ese estado muy poco tiempo, antes de perder toda o parte de la energía de excitación.



Espectrofotometría de Absorción Atómica

La técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica comprende tres modalidades de uso analítico: La emisión, la absorción y la fluorescencia.

a) Emisión Atómica⁹

Las técnicas de emisión atómica son empleadas para determinar la concentración de un elemento presente en una determinada muestra. Para un análisis cuantitativo se mide la intensidad de la luz emitida a la longitud de onda del elemento por determinarse. La intensidad de la emisión a esta longitud de onda será cada vez más alta conforme se incrementa el número de átomos del analito. La técnica de espectrofotometría de flama es una aplicación de la emisión atómica en el análisis cuantitativo.

b) Fluorescencia Atómica⁹

Esta técnica incorpora aspectos de absorción atómica y emisión atómica. De la misma manera que ocurre en absorción atómica, los átomos en estado fundamental, son excitados al hacerse incidir un haz de luz con un ángulo de 45° respecto a la muestra sobre el vapor atómico. En lugar de cuantificar la cantidad de luz absorbida en el proceso, se mide la emisión resultante de la energía de decaimiento de los átomos excitados por la fuente de luz. La intensidad de esta "fluorescencia" se incrementa conforme aumenta la concentración de los átomos, lo que sirve de base para una determinación cuantitativa.



c) Absorción Atómica⁹

Si luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasar al estado excitado, en un proceso conocido como absorción atómica. La luz que es la fuente de la excitación del átomo, es simplemente una forma específica de energía. La propiedad de un átomo de absorber luz de longitud de onda específica, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica.

La característica de interés en las medidas por absorción atómica, es la cantidad de luz, a la longitud de onda resonante, que es absorbida, cuando la luz pasa a través de una nube atómica. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad que de ésta será absorbida se incrementará en una forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa del analito presente, midiendo la cantidad de luz absorbida. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en la presencia de otros.

La nube de átomos en estado basal requerida para las mediciones en absorción atómica es producida por la adición de suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. La aspiración de una disolución de la muestra, dentro de una flama alineada con el rayo de luz, sirve para este propósito.

La facilidad y la velocidad a la cual se pueden hacer determinaciones precisas y confiables utilizando esta técnica, han hecho que la absorción atómica sea una de las técnicas más generalizadas para determinación de metales.

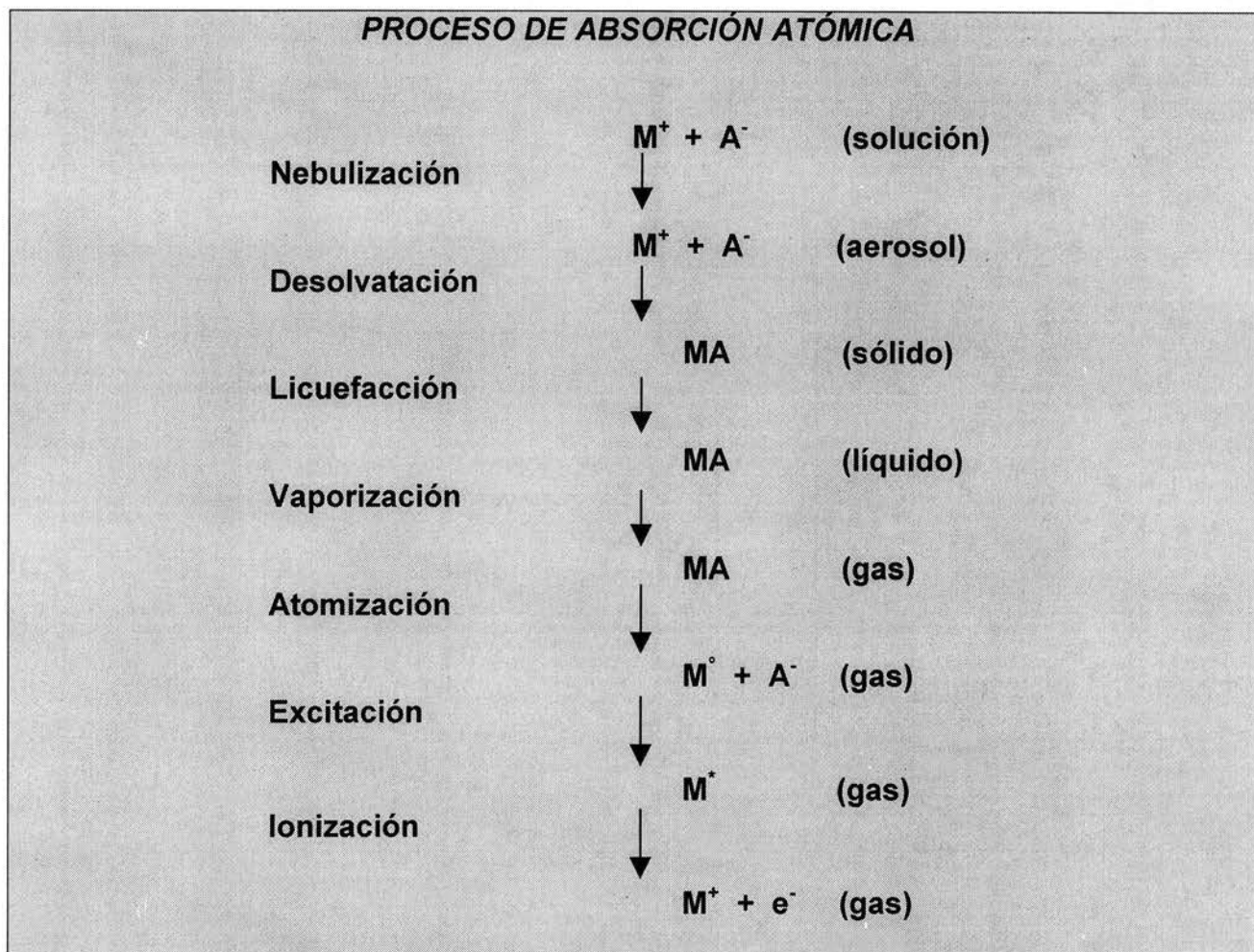
Proceso de la flama en Absorción Atómica

Para que ocurra el proceso de absorción atómica, se deben producir átomos libres de la muestra, la cual inicialmente es una disolución de iones. Primero, por el proceso de nebulización, se aspira la muestra en la forma de un aerosol fino hacia la cámara de premezclado donde se mezcla con el gas combustible y oxidante. En este punto los metales están todavía en disolución en las pequeñas gotitas del aerosol. Cuando esas gotitas pasan al calor de la flama, el proceso de evaporación remueve el disolvente y deja partículas sólidas del material de la muestra.

Al aplicarse más calor, tiene lugar la licuefacción y de hecho, el calor adicional vaporiza la muestra. En este punto el metal de interés, llamado analito, está todavía enlazado formando moléculas. Por la aplicación de todavía más energía calorífica, estas moléculas se disociarán en los átomos individuales. Puesto que la energía térmica es responsable de la producción de las especies que absorben, la temperatura de la flama es un parámetro importante que gobierna el proceso de la flama. (Ver figura 3.)



FIGURA 3



El proceso de absorción atómica se ilustra en la figura 4.

La luz, a la longitud de onda de resonancia, de intensidad inicial I_0 , se enfoca sobre la flama que contiene átomos en estado fundamental. La intensidad inicial de la luz disminuye en una cantidad determinada por la concentración de átomos en la flama. Luego la luz se dirige sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida, I . La cantidad de luz absorbida se determina comparando I con I_0 .

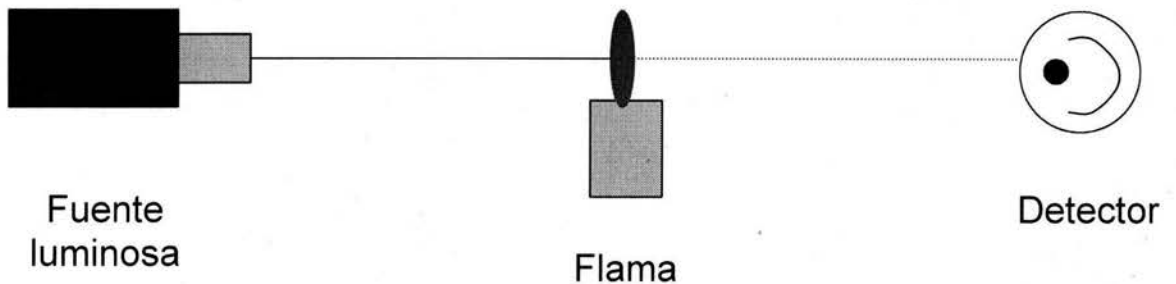


FIGURA 4

Se emplean varios términos para definir la cantidad de luz absorbida. La transmitancia se define como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial:

$$T = I/I_0$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de luz inicial que pasa a través de la flama para incidir en el detector.

El porcentaje de transmisión es simplemente la transmitancia expresada como porcentaje:

$$\%T = I/I_0 \times 100$$

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión y define el porcentaje de luz inicial que es absorbida en la flama:

$$\%A = 100 - \%T$$

La absorbancia, se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$A = \log(I_0/I)$$



Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción atómica pues esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define ésta relación:

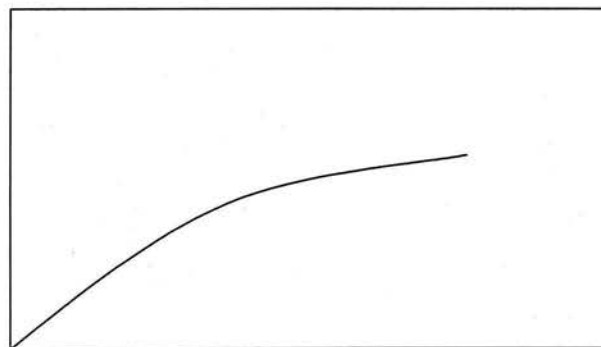
$$A = \epsilon lc$$

En donde:

A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absortividad que es característico de las especies que absorben, **l** es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción y **c** es la concentración de las especies que absorben. Esta ecuación establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies que absorben para unas condiciones instrumentales dadas.

Esta conducta de proporcionalidad directa entre la absorbancia y la concentración, se observa en absorción atómica. Cuando la absorbancia de disoluciones patrón que contienen concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican, se establece una curva de calibración (figura 5). En la región en la cual se observa la relación de la ley de Beer, la calibración produce una línea recta. Conforme se incrementa la concentración, comportamientos no-lineales de los procesos de absorción producen una desviación en el desarrollo de la línea recta.

Absorbancia



Concentración

FIGURA 5



Control de Interferencias Analíticas en el proceso de la flama⁹

➤ **Interferencia de la viscosidad de la disolución**

La nebulización como parte del proceso de absorción atómica, está sujeta a interferencias. Si la muestra es más viscosa o tiene una tensión superficial característica considerablemente diferente a la de las disoluciones patrón, la velocidad de aspiración de la muestra o la eficiencia de la nebulización pueden ser diferentes entre las muestras y los patrones. Si las muestras y los patrones no son introducidos en el proceso a la misma velocidad, es obvio que el número de átomos en el rayo de luz y por consiguiente, la absorbancia no correlacionará entre los dos. Existirá entonces una interferencia generada por la viscosidad de la disolución. Una forma de compensar este tipo de interferencia es la de asemejar lo más que sea posible los componentes mayores de la matriz en los patrones y muestras. Algún ácido o cualquier otro reactivo añadidos a la muestra durante su preparación, deberán ser añadidos a los patrones en las mismas concentraciones.

➤ **Interferencias químicas**

En el proceso de atomización se pueden producir interferencias, en este paso se debe disponer de suficiente energía para formar átomos libres. Si la muestra contiene un componente, el cual forma un compuesto térmicamente estable con el analito y no es completamente descompuesto por la energía disponible de la flama, existirá una interferencia química. Existen dos formas de proceder con este problema. Una de ellas consiste en eliminar la interferencia añadiendo un exceso de otro elemento, el cual forma con el ion interferente un compuesto térmicamente estable. Si el problema existe originado por la insuficiente energía para descomponer el compuesto del analito, térmicamente estable, se puede eliminar el problema incrementando la cantidad de energía, esto es, usando una flama más caliente. La flama de óxido nitroso-acetileno es considerablemente más caliente que la de aire-acetileno y puede usarse para minimizar las interferencias químicas para elementos generalmente determinados con aire-acetileno.

➤ **Interferencia por ionización**

Hay una tercera interferencia mayor, la cual a menudo se encuentra en flamas calientes. El proceso de la disociación no termina necesariamente en el átomo en estado fundamental. Si se aplica energía adicional, el átomo en estado fundamental puede ser



Llevado al estado excitado o si la energía es suficiente, el electrón puede ser completamente removido del átomo originando un ion. Como estos rearrreglos electrónicos disminuyen el número de átomos disponibles en estado fundamental para absorción de luz, se reducirá la absorción atómica a la longitud de onda de resonancia. Cuando un exceso de energía destruye el átomo en estado fundamental, existe una interferencia por ionización. Se puede eliminar esta interferencia añadiendo un exceso de un elemento que sea muy fácil de ionizar, lo que originará un gran número de electrones libres en la flama y que a su vez eliminará la ionización del analito. Comúnmente se emplean el sodio o el potasio como supresores de ionización.

Flamas y temperaturas de flama⁸

Las flamas de combustión proporcionan un medio muy simple para convertir las soluciones de sustancias inorgánicas en átomos libres. Sólo es necesario introducir un aerosol de la solución de muestra en una flama apropiada, y una fracción o todos los iones metálicos de las gotas de aerosol llegan a convertirse en átomos libres. Una vez que se han formado los átomos libres, los elementos pueden detectarse y determinarse cuantitativamente a niveles de trazas por Espectrofotometría de emisión de flama (EEF), Espectrofotometría de absorción atómica (EAA), o Espectrofotometría de fluorescencia atómica (EFA).

Los principales requerimientos de una flama satisfactoria son que tenga una temperatura adecuada y una relación combustible/oxidante apropiada para llevar a cabo las funciones ya descritas, y para que el espectro de la propia flama no interfiera con la observación de las características de emisión o absorción que están midiendo.

Tabla 1: Características de algunas flamas premezcladas.

Combustible	Oxidante	Temperatura ^a (°C)	Velocidad de quemado ^b (cm/s)
Acetileno	Aire	2400	160-266 (160)
Acetileno	Oxido nitroso	2800	260
Acetileno	Oxígeno	3140	800-2480 (1100)
Hidrógeno	Aire	2045	324-440
Hidrógeno	Oxido nitroso	2690	390
Hidrógeno	Oxígeno	2660	900-3680 (2000)
Propano	Aire	1925	43

^a Mezcla estequiométrica

^b Los valores entre paréntesis son quizá los más aplicables a quemadores de laboratorio



Los gases de flama se consideran como un medio que contiene átomos libres no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transmisión del elemento analizado desde el estado electrónico normal hasta un estado electrónico excitado. La radiación no absorbida pasa a través de un monocromador que aísla la línea espectral de excitación y pasa al fotodetector. La absorción se mide como la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y en ausencia del elemento por determinar.

Las transiciones del estado electrónico normal al primer estado excitado, se verifican cuando una radiación de frecuencia idéntica a la de resonancia pasa a través de los gases de la flama a la que se ha incorporado la especie analítica en forma de aerosol. Con esto, se absorberá parte de la energía radiante del haz de luz incidente I_0 . La intensidad transmitida I , puede expresarse como:

$$I = I_0 \exp(-k_v d)$$

Donde k_v es el coeficiente de absorción y d es el espesor promedio del medio absorbente, esto es, la longitud del trayecto de la flama.

Fuentes de absorción atómica

Como fuentes externas de luz se usan tanto lámparas de cátodo hueco como tubos de descarga sin electrodos. Una lámpara de cátodo hueco tiene una cubierta de Pyrex y una ventana de cuarzo. En su interior cuenta con un alambre de ánodo situado a lo largo del exterior de un cátodo cilíndrico.

La lámpara se construye al vacío y se llena con un gas monoatómico ultrapuro que generalmente es neón, o algunas veces argón. Las lámparas operan a corrientes inferiores a 30 mA y con voltajes hasta de 300 V. La descarga se produce entre los dos electrodos y se emite energía de longitud de onda específica para cada elemento. Por este motivo la construcción del cátodo difiere para los diversos elementos.



Vaporización química (Generación de hidruros)⁸

Un accesorio de generación de vapor es un sistema que trata químicamente la muestra para generar un producto volátil que se somete al análisis para EAA. Esta técnica ha sido aplicada a una serie de elementos (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn y Te) que forman hidruros volátiles y al análisis de mercurio. El sistema consiste en una unidad de generación de vapor en la que se genera el vapor de mercurio o el hidruro metálico, y una celda de absorción de cuarzo colocada sobre un quemador convencional de absorción atómica, para medir esta característica. Los hidruros gaseosos pueden generarse con borohidruro de sodio, como el agente reductor que se hace reaccionar con una solución ácida. Un flujo de gas inerte, nitrógeno o argón, transporta al hidruro metálico desde la unidad de generación hasta la celda de absorción, donde el hidruro se descompone usando una flama normal de acetileno/aire.

3.4 MANEJO DE DATOS⁸

La capacidad para separar del ruido las señales que contienen datos significativos es una propiedad deseable de cualquier instrumento y la demanda de mediciones cada vez más sensibles lo ha hecho una necesidad imperativa.

Los dos métodos principales para lograr la optimización de la señal son:

- a) El uso de dispositivos de equipo electrónico, tales como filtros o algoritmos equivalentes de programas de computadora para procesar las señales desde la medición a medida que pasan por el instrumento.
- b) Un tratamiento matemático de los datos después de la medición. Entre los métodos postmedición más útiles están las técnicas estadísticas, estas técnicas ayudan a la identificación de las fuentes de error y a la determinación de la precisión, suministrando además un método para la comparación objetiva de los resultados.

Sensibilidad

Existen varios parámetros que afectan la sensibilidad de los métodos instrumentales. Las propiedades físicas y químicas de la especie analizada, y la composición de la matriz de la muestra, son algunos de los factores que determinan el grado de sensibilidad.



La sensibilidad se define como la relación de un cambio de la respuesta del instrumento (I_0 , señal de salida) al correspondiente cambio del estímulo (C , concentración de la especie):

$$S = \frac{dI_0}{dC}$$

La **figura 6** ilustra una respuesta lineal (sensibilidad constante) en la totalidad del intervalo de concentraciones medidas para ambas sustancias A y B . Con base en las pendientes de las líneas, la sensibilidad del método es mucho mayor con respecto a la sustancia B que a la sustancia A . Una respuesta no lineal (**Figura 7**) indica un valor de la sensibilidad que cambia constantemente en función de la concentración. Las mediciones de la sustancia C resultan cada vez menos sensibles al aumentar la concentración. La sensibilidad también puede expresarse como la concentración de la especie analítica requerida para cierta respuesta del instrumento. En la espectrofotometría de absorción atómica, la sensibilidad se expresa como la concentración en $\mu\text{g/mL}$ de la especie analítica que produce una absorbancia de 0.0044.

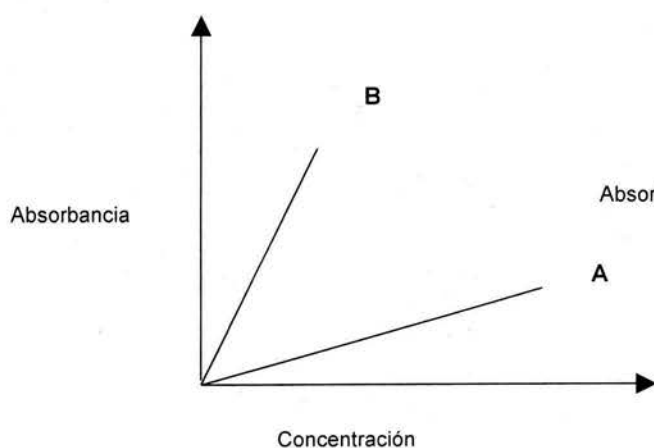


FIGURA 6

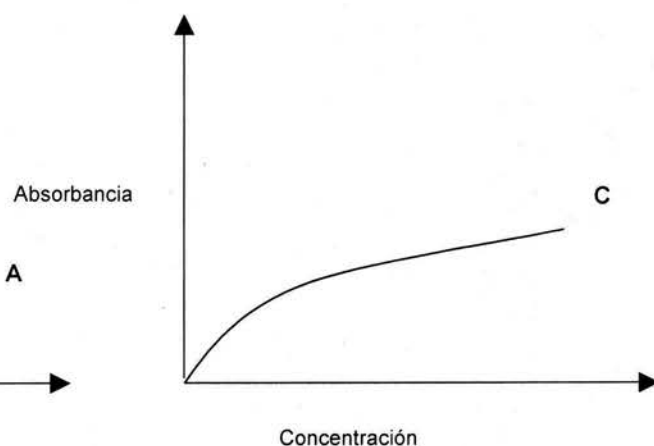


FIGURA 7



Fuentes de ruido

Es importante que el analista que está utilizando cierto método instrumental esté consciente de las fuentes de ruido y de los componentes instrumentales que puede usar para minimizar dicho ruido. El ruido penetra a un sistema de medición proveniente de fuentes ambientales externas al instrumento, o bien, aparece como resultado de propiedades intrínsecas fundamentales del sistema. Por lo general, es posible identificar las fuentes de ruido ambiental y eliminarlas. Esto no es posible con el ruido fundamental, pues éste se origina en la naturaleza discontinua de la materia y la energía. Por consiguiente, el ruido fundamental es el que limita en última instancia la sensibilidad de todas las mediciones instrumentales.

Exactitud y calibración instrumental

Para obtener análisis es esencial llevar a cabo una calibración apropiada de los instrumentos. La selección de la técnica de calibración depende del método instrumental, de la respuesta del instrumento y de las interferencias presentes en la matriz de la muestra, así como del número de muestras por analizar.

Las tres técnicas de calibración más comunes son la curva de calibración, el método de adiciones patrón y el método de patrón interno.

Curva de calibración

En la técnica de la curva de calibración, se prepara una serie de disoluciones patrón que contienen concentraciones conocidas de la especie por analizar. Estas disoluciones deben cubrir el intervalo de concentraciones de interés y tener una composición de matriz similar a la de las disoluciones de muestra. También se analiza una disolución testigo o blanco que sólo contiene la matriz del disolvente. Las lecturas netas de absorbancia (disolución patrón menos blanco) se grafican en función de las concentraciones de las disoluciones patrón, para obtener la curva de calibración. Si se obtiene una línea curva, se puede usar "software" de computadora para compensar la curvatura y lograr una relación de proporcionalidad constante con la concentración. El número de las disoluciones patrón analizadas en la región curva debe aumentarse para mantener la exactitud de los análisis de las muestras desconocidas.



La corrección de la curvatura también puede lograrse variando los parámetros instrumentales. En el caso de determinaciones espectrofotométricas, la modificación de la longitud de onda puede producir una línea de trabajo más recta. La curva de calibración debe modificarse periódicamente usando disoluciones de concentración conocidas para detectar los posibles cambios de la respuesta del equipo.

Después de que se ha establecido la curva de calibración, se puede medir la absorbancia de disoluciones de concentración desconocida y obtener su concentración directamente de la curva de calibración.

Método de adiciones patrón⁹

Existe una técnica muy útil que permite trabajar en presencia de una interferencia sin eliminarla y realizar una determinación de la concentración del analito. La técnica es denominada *método de adiciones patrón*. Se efectúan determinaciones exactas sin eliminar la interferencia preparando una curva de calibración en presencia de la interferencia. Se añaden los patrones a porciones de la muestra con lo cual se permite que alguna interferencia presente en ésta afecte también a las soluciones patrón.

La técnica está ilustrada en la figura 8. La línea que pasa a través del origen, representa una línea de calibración típica para un juego de soluciones patrón en medio acuoso. La absorbancia cero está definida para un blanco de agua y como la concentración del analito se incrementa, se observa un incremento lineal en la absorbancia.

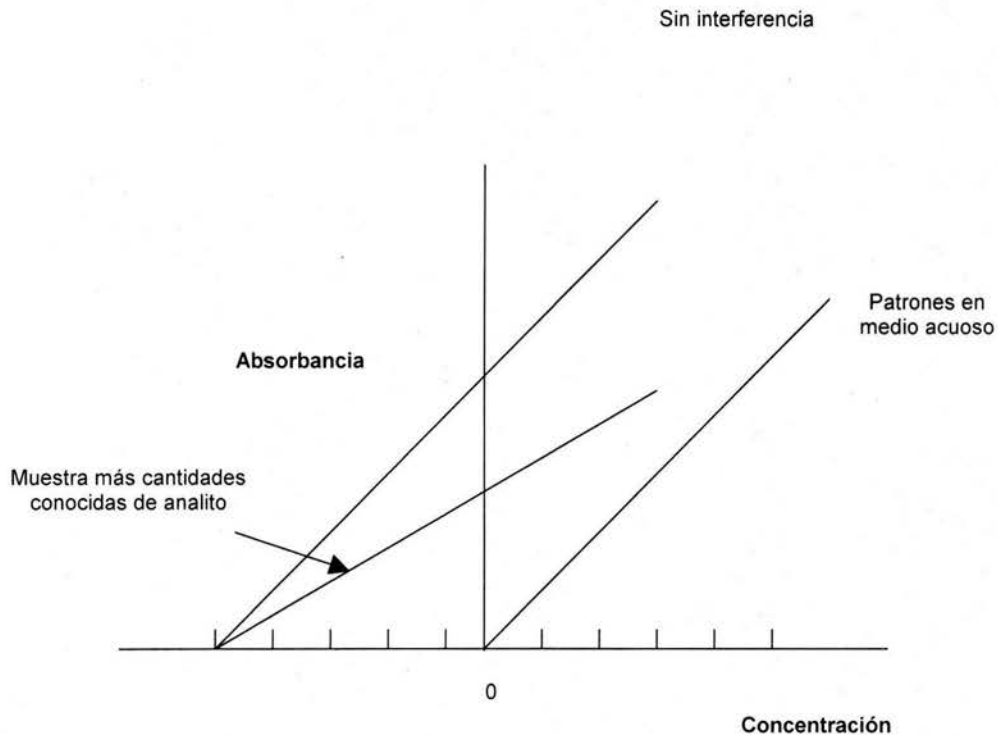


FIGURA 8

Límite de Detección¹⁰

Cuando las mediciones se realizan en concentraciones bajas del analito, por ejemplo en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración mínima o la concentración más baja que puede detectarse confiablemente por el método.

El término "límite de detección (LD)" no es aceptado de manera general aunque se utiliza en documentos de algunas agrupaciones. Como término general, la ISO utiliza la



siguiente definición “Valor mínimo detectable de la variable neta de estado”, lo que en química se traduce como la concentración neta mínima detectable. La IUPAC es prudente en el uso de la expresión y lo define como: “El valor verdadero mínimo detectable”.

Para fines de validación, normalmente es suficiente proporcionar una indicación del nivel en que la detección se convierte en problema. Por lo general es suficiente la aproximación de tres veces la desviación estándar del blanco.

La concentración más baja aceptable se toma como la concentración mínima que se obtiene con un grado de incertidumbre aceptable.

Límite de Cuantificación¹⁰

De manera estricta, el límite de cuantificación (LC) es la concentración más baja de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión y repetibilidad. También se define por diversos convenios como la concentración del analito que corresponde al valor de 10 veces la desviación estándar del blanco. A veces se conoce como límite de determinación.



CAPÍTULO IV



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO



DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS

- **Ácido Nítrico (HNO_3)**
Especificaciones
Pureza: 65.0%
Densidad: 1.40 Kg/L
Marca: MERCK
- **Ácido Clorhídrico (HCl)**
Especificaciones
Densidad: 1.41 Kg/L
Marca: MERCK
- **Hidróxido de Sodio (NaOH)**
Especificaciones
Peso molecular: 40.00 g/mol
Pureza: 99.0%
Marca: MALLINCKRODT
- **Borohidruro de Sodio (NaBH_4)**
Especificaciones
Peso molecular: 37.83 g/mol
Marca: MERCK
- **Solución estándar de Cromo**
Especificaciones
Concentración: 1000 ppm
CAS (Cr) 7440-47-3
Matriz: HCl
Traceable to National Institute of Standards and Technology
- **Solución estándar de Cadmio**
Especificaciones
Concentración: 1000 ppm
CAS (Cd) 7440-43-9
Matriz: HCl
Traceable to National Institute of Standards and Technology



- Solución estándar de Plomo
 - Especificaciones
 - Concentración: 1000 ppm
 - CAS (Pb) 7439-92-1
 - Matrix: HNO₃
 - Traceable to National Institute of Standards and Technology

- Solución estándar de Mercurio
 - Especificaciones
 - Concentración: 1000 ppm
 - CAS (Hg) 7697-37-2
 - Matrix: HNO₃
 - Traceable to National Institute of Standards and Technology

- Agua destilada desionizada

4.2 MATERIALES

- Vasos de precipitado de 50 y 100 mL
- Vidrios de reloj
- Espátula
- Mortero con pistilo
- Agitador magnético
- Embudo de filtración rápida
- Papel filtro
- Matraces aforados de 10 y 25 mL
- Matraz aforado de 500 mL
- Papel indicador de pH
- Micropipetas de 100 y 100 µL
- Pipetas volumétricas de 10 mL
- Pipetas graduadas de 10mL
- Propipeta
- Piseta
- Papel aluminio



- Vasos de reacción para Generador de Hidruros
- Embudo de filtración Gelman Sciences
- Matraz Kitasato de 1000 mL
- Membranas de 47 mm de diámetro (tamaño de poro de 0.45 micras)

- Lámpara de Cromo
Serie 367282
M-2880
Marca: Perkin Elmer

- Lámpara de Cadmio
Serie 200T
M-213
Marca: Perkin Elmer

- Lámpara de Plomo
Serie 540198
M-2753
Marca: Perkin Elmer

- Lámpara de Mercurio
P/N N305-0134
L/N 020398-14898

4.3 EQUIPO

- Parrilla de agitación
- Bomba manual Millipore
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica
2380
Perkin Elmer

- Generador de Hidruros
MHS-10
Perkin Elmer



4.4 DESARROLLO DE METODOLOGÍA

Se analizaron 30 muestras de tintas de la gama de tonos rojos, de una determinada marca. Para realizar el análisis, se empleó el método de prueba indicado por la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-SCFI/SSA-1994, el cual establece que los elementos solubles son extraídos de los objetos bajo condiciones que simulan la situación donde los materiales permanecen 4 horas en el tracto digestivo después de ingerirse. El contenido del elemento soluble en el extracto, es determinado por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Flama para plomo, cromo y cadmio, y con Generación de Hidruros para mercurio.

La elección de la técnica fue de acuerdo a la cantidad de muestra con la que se contaba y la concentración de la misma, la cual era suficiente para emplear la Flama, además esta técnica permite realizar el análisis en corto tiempo.

El procedimiento de preparación es el siguiente:

Raspar el recubrimiento de la superficie del objeto y molerlo a temperatura ambiente. Obtener una porción de muestra de 100 mg, mezclarla con 50 veces su masa de una disolución de ácido clorhídrico 0.07 M a $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

Agitar por un minuto, enseguida verificar la acidez de la mezcla. Si el pH es mayor de 1.5, agregar gota a gota y con agitación una disolución de HCl 2M hasta llevar el pH a 1.5 o menor.

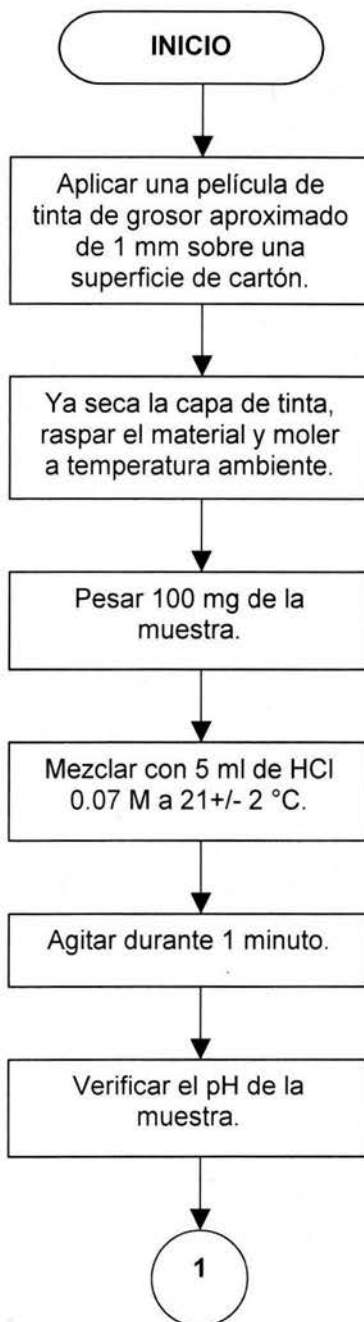
Se debe proteger la mezcla de la luz debido a su sensibilidad, ya que provoca cambio en el pH y esto interfiere en el análisis. Una vez que se ha protegido de la luz empleando por ejemplo papel aluminio para cubrir el vaso de precipitado en el cual se encuentra, se debe mantener en agitación constante durante una hora. Transcurrido este tiempo, se deja reposar la muestra 1 hora más a una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

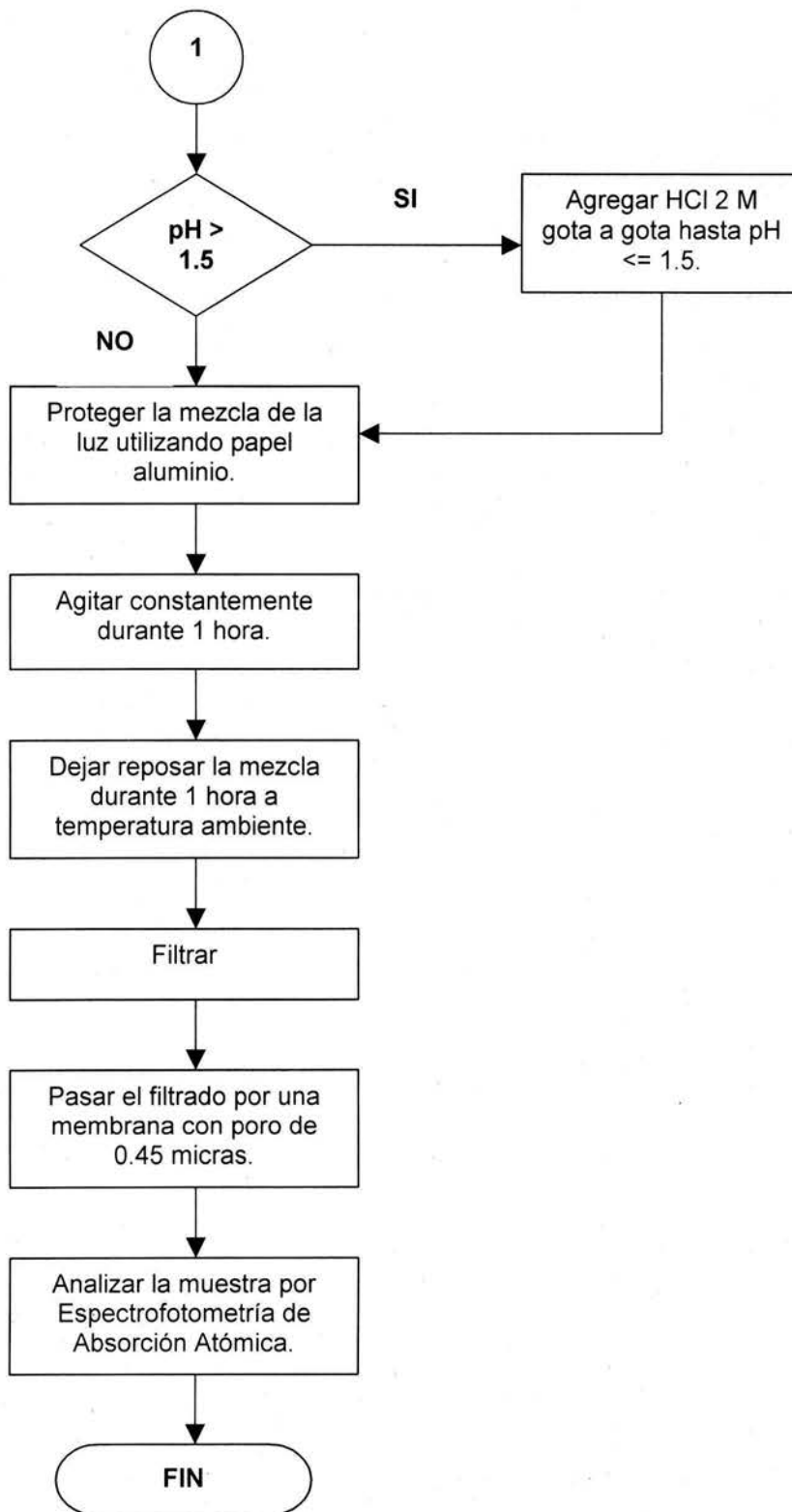
Se deben preparar cada una de las muestras en las mismas condiciones químicas y ambientales.

Una vez preparadas las muestras, éstas se analizan preferentemente el mismo día en que son preparadas, de no ser así, es importante mantener el pH requerido.



4.5 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA







CAPÍTULO V



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



RESULTADOS

5.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS

a) Antes de analizar las muestras, se determinaron los parámetros analíticos del límite de detección (**L.D.**) y límite de cuantificación (**L.C.**) para cada uno de los elementos, esto se llevó acabo realizando 5 curvas de calibración con cinco diferentes concentraciones y por duplicado para cada caso. Los datos obtenidos se sometieron a un tratamiento estadístico utilizando el programa para el **Análisis de curvas de calibración espectrofotométricas** elaborado por el Dr. Alain Queré Thorent, Profesor de la Facultad de Química de la UNAM, obteniendo de esta forma los límites correspondientes.

b) Las muestras se prepararon de acuerdo al método de prueba indicado por la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-SCFI/SSA-1994 y se analizaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se empleó la técnica de la flama para cuantificar plomo, cadmio y cromo y la técnica de generación de hidruros para la cuantificación de mercurio.

c) Para cada elemento se realizó su correspondiente curva de calibración por duplicado con tres concentraciones diferentes y considerando los límites de cuantificación, se determinaron las concentraciones de cada uno de los elementos en cuestión.



5.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.), OBTENIDOS DEL PROGRAMA PARA EL ANÁLISIS DE CURVAS DE CALIBRACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICAS, PARA PLOMO, CADMIO, CROMO Y MERCURIO

Las tablas indicadas con la letra **A** muestran los valores de absorbancia promedio obtenidos para cada una de las concentraciones analizadas de la disolución patrón correspondiente a cada uno de los elementos. A partir de estos datos de concentración y absorbancia es posible obtener la curva de calibración correspondiente, así mismo, determinar los límites de detección y cuantificación los cuales en este caso fueron obtenidos directamente del programa para el Análisis de Curvas de Calibración Espectrofotométricas.

Las tablas indicadas con la letra **B**, contienen los datos de desviación estándar determinados para cada una de las series de las diferentes concentraciones consideradas para las curvas de calibración de los elementos en cuestión.

Así mismo, las tablas **C**, indican los valores obtenidos como límites de detección y cuantificación para cada uno de los elementos.



TABLA A
ELEMENTO: PLOMO

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA				
	A1	A2	A3	A4	A5
0.5	0.0246	0.0243	0.0243	0.024	0.0253
1.5	0.0716	0.0723	0.0716	0.073	0.072
2.5	0.1206	0.1203	0.1213	0.1203	0.1203
3.5	0.1686	0.1673	0.1683	0.1686	0.1683
4.5	0.2146	0.2153	0.2156	0.216	0.2166
Pendiente	0.0477	0.0477	0.0479	0.048	0.0479
r	0.999949	0.999993	0.999959	0.999985	0.999981

TABLA B
ELEMENTO: PLOMO

VARIABILIDAD INTERCALIBRACIONES					
Concentración (mg/L)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
A1	0.0246	0.0716	0.1206	0.1686	0.2146
A2	0.0243	0.0723	0.1203	0.1673	0.2153
A3	0.0243	0.0716	0.1213	0.1683	0.2156
A4	0.0240	0.0730	0.1203	0.1686	0.2160
A5	0.0253	0.0720	0.1203	0.1683	0.2166
Promedio	0.0245	0.0721	0.1205	0.1682	0.2156
Desviación estándar	0.000495	0.000583	0.000434	0.000536	0.00075



TABLA C
ELEMENTO: PLOMO

LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA PLOMO		
	Promedio (mg/L)	Desviación estándar
L.D.	0.038	0.014
L.C.	0.126	0.048

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA PLOMO

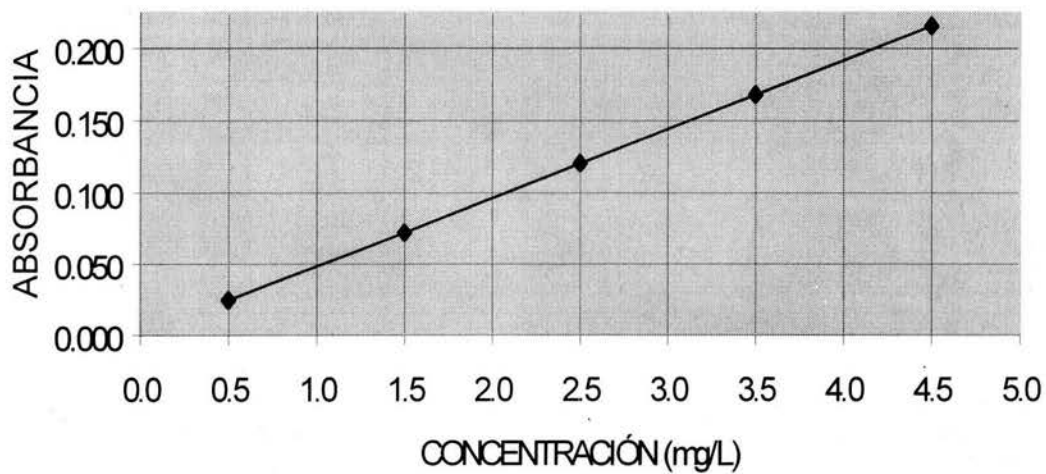




TABLA A
ELEMENTO: CROMO

Concentración (mg/L)	ABSORBANCIA				
	A1	A2	A3	A4	A5
0.5	0.0346	0.0353	0.0356	0.0353	0.035
1.0	0.0703	0.071	0.0706	0.071	0.071
1.5	0.1056	0.1053	0.105	0.1056	0.1056
2.0	0.1403	0.141	0.1403	0.1406	0.1406
2.5	0.175	0.1753	0.1746	0.175	0.1756
Pendiente	0.0702	0.07	0.0695	0.0698	0.0702
r	0.999979	0.999976	0.999992	0.999981	0.999982

TABLA B
ELEMENTO: CROMO

Concentración (mg/L)	VARIABILIDAD INTERCALIBRACIONES				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
A1	0.0346	0.0703	0.1056	0.1403	0.1750
A2	0.0353	0.0710	0.1053	0.1410	0.1753
A3	0.0356	0.0706	0.1050	0.1403	0.1746
A4	0.0353	0.0710	0.1056	0.1406	0.1750
A5	0.0350	0.0710	0.1056	0.1406	0.1756
Promedio	0.0351	0.0707	0.1054	0.1405	0.1751
Desviación estándar	0.000378	0.000319	0.000268	0.000288	0.000374



TABLA C
ELEMENTO: CROMO

LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA CROMO		
	Promedio(mg/L)	Desviación estándar
L.D.	0.016	0.003
L.C.	0.054	0.010

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CROMO

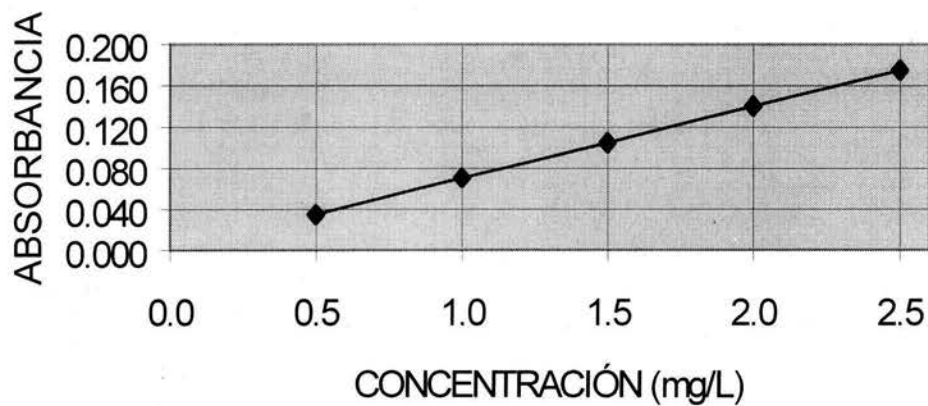




TABLA A
ELEMENTO: CADMIO

Concentración (mg/L)	ABSORBANCIA				
	A1	A2	A3	A4	A5
0.02	0.0043	0.005	0.0036	0.0043	0.0046
0.22	0.045	0.0443	0.044	0.045	0.044
0.42	0.085	0.083	0.0836	0.084	0.085
0.62	0.1243	0.125	0.124	0.1246	0.1236
0.82	0.165	0.164	0.1643	0.1646	0.1646
Pendiente	0.2004	0.1994	0.2007	0.2001	0.1998
r	0.999983	0.999919	0.999995	0.999983	0.999962

TABLA B
ELEMENTO: CADMIO

VARIABILIDAD INTERCALIBRACIONES					
Concentración (mg/L)	0.02	0.22	0.42	0.62	0.82
A1	0.0043	0.0440	0.0850	0.1243	0.1650
A2	0.0045	0.0443	0.0830	0.1250	0.1640
A3	0.0046	0.0440	0.0840	0.1240	0.1643
A4	0.0043	0.0450	0.0840	0.1246	0.1646
A5	0.0046	0.0440	0.0850	0.1236	0.1646
Promedio	0.0044	0.0445	0.0841	0.1243	0.1645
Desviación estándar	0.000513	0.000508	0.000879	0.000539	0.000374



TABLA C
ELEMENTO: CADMIO

LÍMITES DE CUANTIFICACION Y DETECCIÓN PARA CADMIO		
	Promedio(mg/L)	Desviación estándar
L.D.	0.008	0.004
L.C.	0.027	0.013

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CADMIO

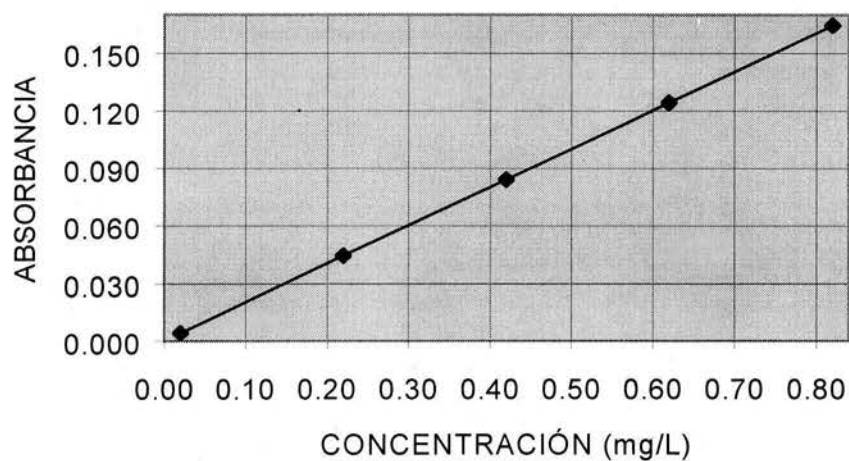




TABLA A
ELEMENTO: MERCURIO

Concentración ($\mu\text{g/L}$)	ABSORBANCIA				
	A1	A2	A3	A4	A5
1	0.011	0.0116	0.0116	0.0126	0.0126
5	0.056	0.058	0.058	0.059	0.056
10	0.111	0.1116	0.111	0.1156	0.111
15	0.166	0.167	0.166	0.169	0.168
20	0.221	0.218	0.222	0.222	0.222
Pendiente	0.011	0.0109	0.011	0.011	0.0111
r	0.99999	0.99981	0.99993	0.99981	0.999957

TABLA B
ELEMENTO: MERCURIO

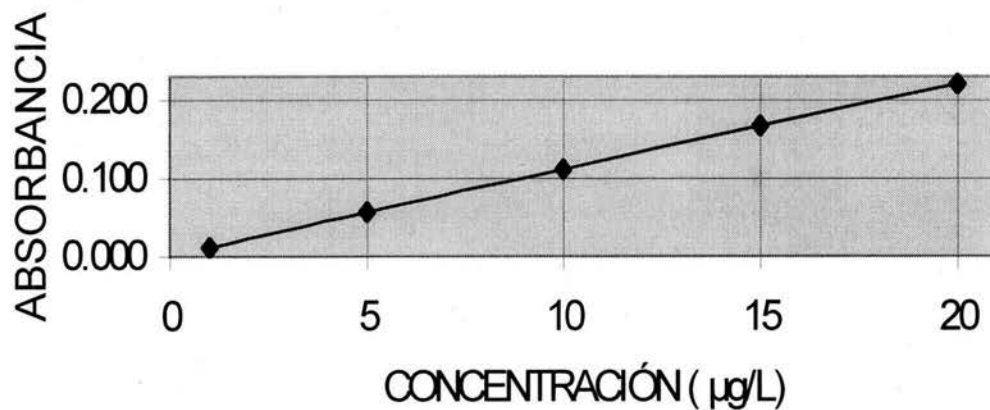
VARIABILIDAD INTERCALIBRACIONES					
Concentración ($\mu\text{g/L}$)	1	5	10	15	20
A1	0.0110	0.056	0.111	0.166	0.221
A2	0.0116	0.058	0.1116	0.167	0.218
A3	0.0116	0.058	0.111	0.166	0.222
A4	0.0126	0.059	0.1156	0.169	0.222
A5	0.0126	0.0556	0.111	0.168	0.222
Promedio	0.01188	0.05734	0.11204	0.167	0.221
Desviación estándar	0.000701	0.001453	0.002007	0.001304	0.001732



TABLA C
ELEMENTO: MERCURIO

LIMITES DE CUANTIFICACION Y DETECCIÓN PARA MERCURIO		
	Promedio ($\mu\text{g/L}$)	Desviación estándar
L.D.	0.330	0.181
L.C.	1.101	0.604

**CURVA DE CALIBRACIÓN
PARA MERCURIO**





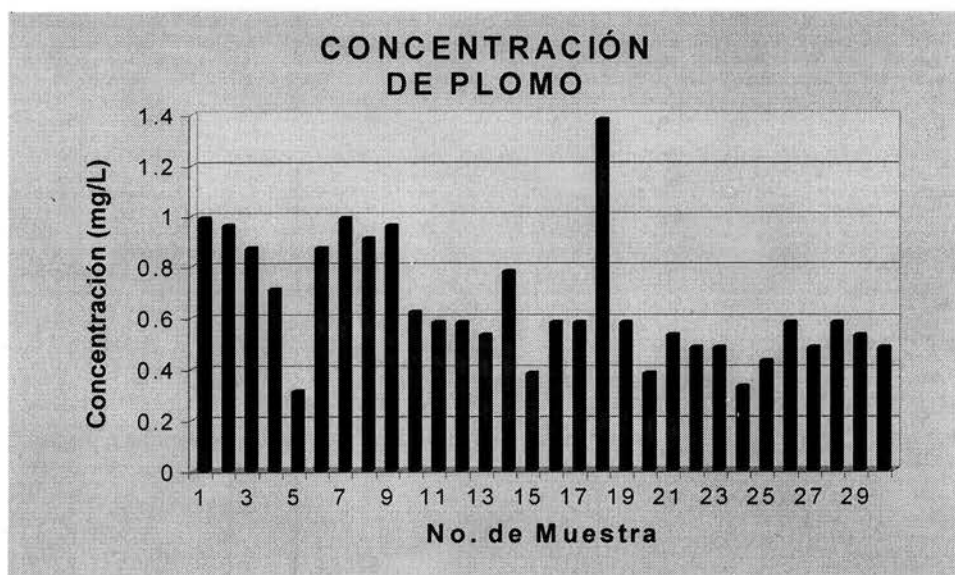
5.3 CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS Pb, Cr, Cd Y Hg EN LAS MUESTRAS DE TINTA ANALIZADAS.

Para cada uno de los elementos que se analizaron, se realizó su correspondiente curva de calibración empleando concentraciones de la disolución estándar de acuerdo al intervalo lineal indicado en las especificaciones del equipo. Considerando los límites de Cuantificación determinados, las concentraciones de los elementos Pb, Cr, Cd y Hg en las muestras analizadas se indican en las siguientes tablas y gráficas correspondientes para cada uno de los elementos:



CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN LAS MUESTRAS

No. de muestra	Concentración Pb (mg/L)	No. de muestra	Concentración Pb (mg/L)
1	0.99	16	0.58
2	0.96	17	0.58
3	0.87	18	1.38
4	0.71	19	0.58
5	0.31	20	0.38
6	0.87	21	0.53
7	0.99	22	0.48
8	0.91	23	0.48
9	0.96	24	0.33
10	0.62	25	0.43
11	0.58	26	0.58
12	0.58	27	0.48
13	0.53	28	0.58
14	0.78	29	0.53
15	0.38	30	0.48

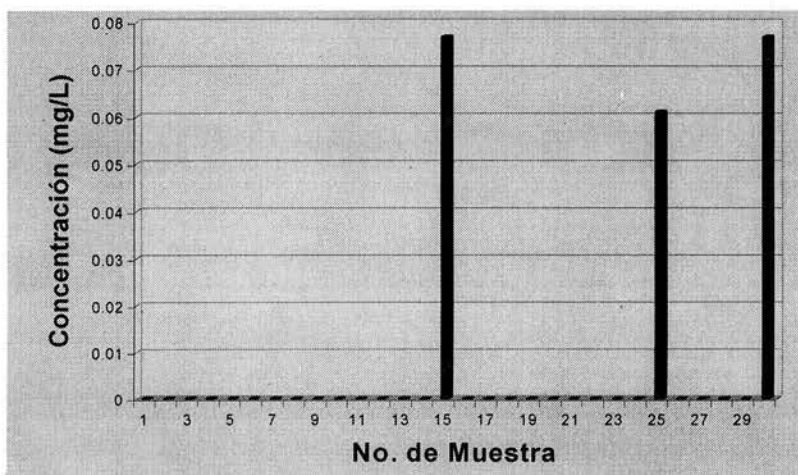




CONCENTRACIÓN DE CROMO EN LAS MUESTRAS

No. de muestra	Concentración de Cr (mg/L)	No. de muestra	Concentración de Cr (mg/L)
1	0	16	0
2	0	17	0
3	0	18	0
4	0	19	0
5	0	20	0
6	0	21	0
7	0	22	0
8	0	23	0
9	0	24	0
10	0	25	0.061
11	0	26	0
12	0	27	0
13	0	28	0
14	0	29	0
15	0.077	30	0.077

CONCENTRACIÓN DE CROMO

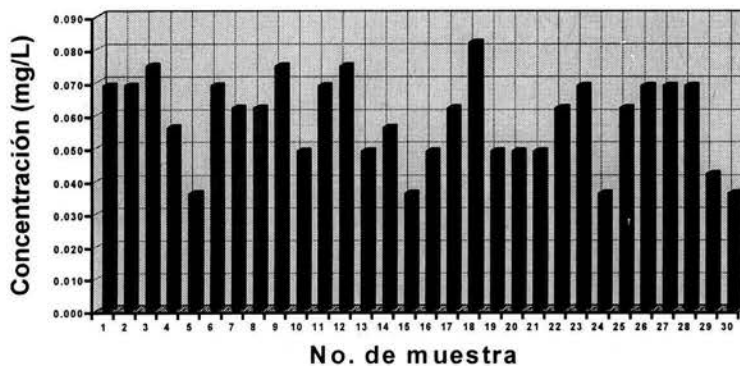




CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN LAS MUESTRAS

No. de muestra	Concentración Cd (ppm)	No. de muestra	Concentración Cd (ppm)
1	0.069	16	0.049
2	0.069	17	0.062
3	0.075	18	0.082
4	0.056	19	0.049
5	0.036	20	0.049
6	0.069	21	0.049
7	0.062	22	0.062
8	0.062	23	0.069
9	0.075	24	0.036
10	0.049	25	0.062
11	0.069	26	0.069
12	0.075	27	0.069
13	0.049	28	0.069
14	0.056	29	0.042
15	0.036	30	0.036

CONCENTRACIÓN DE CADMIO

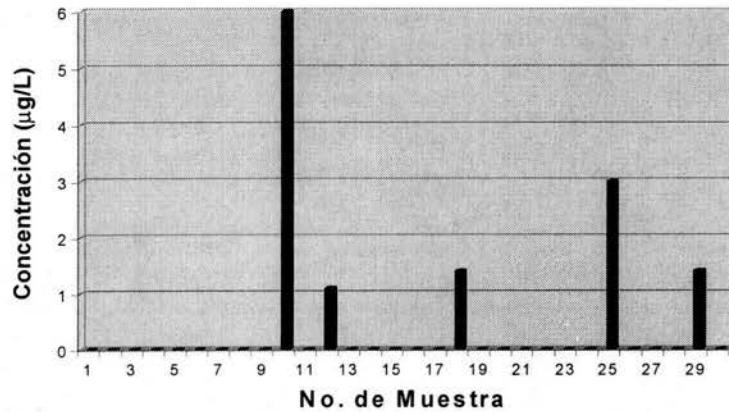




CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN LAS MUESTRAS

No. de muestra	Concentración de Hg ($\mu\text{g/L}$)	No. de muestra	Concentración de Hg ($\mu\text{g/L}$)
1	0	16	0
2	0	17	0
3	0	18	1.4
4	0	19	0
5	0	20	0
6	0	21	0
7	0	22	0
8	0	23	0
9	0	24	0
10	6	25	3
11	0	26	0
12	1.2	27	0
13	0	28	0
14	0	29	1.4
15	0	30	0

CONCENTRACIÓN DE MERCURIO





5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos muestran las bajas concentraciones presentes en las muestras analizadas, sin embargo fue posible cuantificar cada uno de los elementos en cuestión gracias a la técnica empleada, ya que la Espectrofotometría de Absorción Atómica como método analítico es altamente sensible lo cual permite determinar concentraciones muy pequeñas.

El método empleado en la preparación de las muestras e indicado por la Norma Oficial Mexicana NOM-015/1-SCFI/SSA-1994 se puede considerar óptimo, ya que no se presentó mayor problema que el control de pH de cada una de las muestras antes de ser analizadas.

Es posible observar que todas las muestras contienen plomo en concentraciones que van desde 0.31 hasta 1.38 mg/L, así como cadmio el cual se cuantificó en concentraciones desde 0.036 hasta 0.082 mg/L. Tres de las muestras indicadas con los números 15, 25 y 30 además de contener cadmio y plomo también contienen cromo con una concentración de 0.077, 0.061 y 0.077 mg/L respectivamente. Por otro lado las muestras 10, 12, 18, 25 y 29 además de contener plomo y cadmio, se les detectó mercurio en concentraciones del orden de 6, 1.2, 1.4, 3 y 1.4 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. La muestra 25 fué la única que presentó los cuatro elementos, plomo, cromo y cadmio en concentraciones de 0.43, 0.061 y 0.062 mg/L respectivamente y mercurio con una concentración de 3 $\mu\text{g/L}$.

La presencia de uno u otro elemento depende de la composición de la tinta la cual puede contener estos elementos en los aditivos utilizados para su elaboración.

En el tratamiento de los datos, fue muy conveniente el empleo del programa para el Análisis de Curvas de Calibración Espectrofotométricas mencionado, ya que después de realizar un análisis estadístico de los datos, proporciona los resultados específicos de parámetros como los límites de detección y cuantificación que se obtuvieron de esta forma y que fueron indicadores para la determinación de las concentraciones de cada uno de los elementos de nuestro estudio presentes en las tintas analizadas.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



Las tablas **B** muestran los valores de desviación estándar obtenidos para cada uno de los puntos de las correspondientes curvas de calibración, los cuales indican una desviación muy pequeña entre los valores correspondientes a cada serie de concentración y absorbancia obtenidos. Así mismo como resultado de la regresión lineal para cada caso, se obtuvo una ordenada al origen de por lo menos 0.9999 y en algunos casos hasta 0.99999 lo cual refleja la estabilidad del método y por supuesto las óptimas condiciones en las cuales se trabajó, entre ellas cabe mencionar el buen estado del equipo, la limpieza del material para evitar interferencias, la pureza de los reactivos y la correcta preparación de las muestras.

Cabe mencionar que las 30 tintas analizadas fueron de color rojo pero en diferentes tonalidades lo cual indica que el cambio de tonalidad está asociado a la presencia de compuestos que pueden contener plomo, cadmio, cromo o mercurio según sea el caso.



CAPÍTULO VI





CONCLUSIONES

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana **NOM-015/1-SCFI/SSA-1994**, los límites máximos permisibles para los elementos plomo, cromo cadmio y mercurio son los siguientes:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (mg/L)
PLOMO	600
CROMO	100
CADMIO	250
MERCURIO	100

Como se puede ver, estos límites son sorprendentemente altos en comparación a las concentraciones que se cuantificaron en las muestras, además tomando en cuenta la alta toxicidad de dichos elementos, inevitablemente se piensa en la incongruencia de estos límites, sin embargo, haciendo un análisis de la situación es posible aceptarlos, considerando que se emplean para la impresión de superficies como cartón y/o papel, además este tipo de producto se distribuye únicamente a empresas que se dedican a la impresión de cartón y papel, por lo que su uso se restringe a personas capacitadas que deben considerar las especificaciones para el empleo del producto. Por lo tanto, la forma de contacto general entre la gente, ya sean niños o adultos, es por medio de algún producto elaborado a base de papel e impreso con dichas tintas, por lo que aún llevándose a la boca, las probabilidades de contaminación por metales pesados como Pb, Cr, Cd, y Hg, son mínimas aún teniendo concentraciones cercanas o iguales a estos límites máximos permisibles, se necesitaría ingerir toda una caja para que se llegará a niveles tóxicos, por otra parte haría más daño el mismo cartón.



Por otro lado cabe mencionar que las tintas deben cumplir no sólo con esta Norma Oficial sino con otros requerimientos normativos lo cual ayuda a la obtención de una excelente calidad de dichos productos.

Los valores más elevados de plomo, cromo y cadmio de 1.38, 0.077, 0.082 mg/L respectivamente y mercurio de 6 µg/L, dejan notar que aún estando presentes no llegan a estar en niveles tóxicos.

Por lo tanto, el análisis de estas tintas ha demostrado que efectivamente cumplen con los requerimientos de la Norma Oficial Mexicana **NOM-015/1-SCFI/SSA-1994** ya que no exceden los límites máximos permisibles establecidos y por lo tanto, como producto no son un riesgo para la salud, siempre y cuando su empleo sea de acuerdo a las especificaciones que el mismo fabricante debe establecer.

Debido a que los metales pesados plomo, cromo, cadmio y mercurio son altamente peligrosos para la salud humana y el medio por su alta toxicidad y bioacumulabilidad, actualmente se ha restringido el empleo de pigmentos inorgánicos y aditivos que contienen este tipo de elementos metálicos. Sin embargo, en muchas aplicaciones aún se requieren, por lo que siempre será conveniente la normatividad en los diferentes procesos industriales para que de esta forma sea posible evitar daños a la salud humana y al medio ambiente en general.

Tomando en consideración lo anterior es de suma importancia que exista un adecuado manejo y control de sustancias que contengan metales pesados y de ser posible evitar su uso cuando puedan sustituirse por otros compuestos.

Es una satisfacción darse cuenta que en nuestro país cada vez es más frecuente verificar que nuestros productos son de alta calidad y que además existe ya un compromiso con el hombre y el medio ambiente para no continuar con el desequilibrio de la naturaleza y que de esta forma pueda existir una alianza entre la tecnología, el hombre y su medio ambiente.



CAPÍTULO VII



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



BIBLIOGRAFÍA

- 1. Archives of Environmental Health.** Muñoz H., Romieu I., Hernández –Avila M., et al. Blood Lead and Neurobehavioral Development among Children Living in Mexico City.
- 2. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-015/1-SCFI/SSA-SSA-1994.** Seguridad de juguetes y artículos escolares. Límites de biodisponibilidad de metales en artículos recubiertos con pinturas y tintas. Especificaciones químicas y métodos de prueba.
- 3. MANUAL DE PROCESOS QUÍMICOS EN LA INDUSTRIA,** George T. Austin. Editorial Mc Graw-Hill, 5ª edición, páginas 504-512.
- 4. U.S. EPA Air Toxics Hazard Summary.** Lead and compounds. Diciembre 1994.
- 5. U.S. EPA IRIS Substance File.** Cadmium; CASRN 7440-43-9. Abril 1997.
- 7. U.S. EPA IRIS Substance File.** Mercury, elemental; CASRN 7439-97-6. Marzo 1997.
- 8. MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS.** Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, John A. Dean. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México.
- 9. CONCEPTOS, INSTRUMENTACIÓN Y TÉCNICAS DE ESPECTROFOTOMETRÍA POR ABSORCIÓN ATÓMICA.** Richard D. Beaty, Perkin Elmer.
- 10. EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods, First English Edition, 1998.**
- 11. ASTM Standard Consumer Safety Specification on Toy Safety.** F963-92.
- 12. ASTM D 4358-84 (1994).** Standard Test Method for Lead and Chromium in Air Particulate Filter Samples of Lead Chromate Type Pigment Dusts by Atomic Absorption Spectroscopy.
- 13. ASTM D 3624-85^a (1994).** Standard Test Method for Low Concentrations of Mercury in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy.
- 14. ASTM D 3335-85^a (1994).** Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium, and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy.
- 15. ASTM D 3335-85^a (1994).** Standard Test Method for Detection of Lead in Paint by Aspiration Atomic Absorption Spectroscopy.
- 16. Journal of Inorganic Biochemistry** 79 (2000) 241-244. Cadmium Carcinogenesis in review. Michael P. Waalkes.