



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

**ANÁLISIS DE PLOMO EN BOLSAS PARA TRANSPORTE,  
ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE SANGRE UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA  
DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE Y  
ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDA POR LÁSER**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**MITZI JOCELYN AMADOR MEJÍA**



**MÉXICO, D.F.**

**2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado

**VOCAL:** Profesor: Carlos Guzmán de las Casas

**SECRETARIO:** Profesor: Ciro Eliseo Márquez Herrera

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Eduardo Vivaldo Lima

**2do. SUPLENTE** Profesor: Carolina Flores Ávila

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio de Análisis Químico Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Edificio D Facultad de Química. Laboratorio de Láseres y Sensores Ópticos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

## **ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera

## **SUSTENTANTE**

Mitzi Jocelyn Amador Mejía

## ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Justificación</b> .....	2
<b>Objetivos</b> .....	3
<b>Hipótesis</b> .....	4
<b>1.Generalidades</b> .....	5
1.1Polímeros.....	5
1.1.1Clasificación de los Polímeros.....	6
1.1.1.1 Temperatura de Transición Vítrea.....	7
1.1.2 Procesos de Polimerización.....	8
1.1.3 Policloruro de Vinilo (PVC).....	9
1.1.3.1 Polimerización del Cloruro de Vinilo (VCM).....	10
1.1.3.2 Propiedades Físicas del Polietileno de Alta Densidad.....	11
1.1.3.3 Aditivos para PVC.....	12
1.1.3.4 Proceso y producción de la película de PVC.....	13
1.1.4 Polietileno de Alta Densidad.....	15
1.1.4.1 Polimerización del Polietileno de Alta Densidad.....	17
1.1.4.2 Tipos de catalizadores utilizados para la polimerización del Polietileno de alta densidad.....	18
1.1.4.3 Propiedades Físicas del Polietileno de Alta Densidad.....	19
1.1.5 Especificaciones de las Bolsas de PVC Grado Médico para el Transporte, Almacenamiento y Manejo de Sangre.....	21
1.2.- Análisis Químico Elemental por Espectroscopía .....	22
1.2.1 Conceptos Básicos del Plasma.....	23
1.2.2 Espectroscopía Atómica de Emisión Óptica Acoplada a Plasma (ICP-OES).....	24
1.2.3 Instrumentación para la Espectroscopía Atómica de Plasma.....	25
1.2.4 Plasmas Acoplados Inductivamente (ICP).....	26

1.2.5 Introducción de la Muestra y Análisis Cuantitativo.....	28
1.2.6 Sistema Óptico.....	29
1.3- Los Láseres.....	32
1.3.1 Características de la Luz Láser.....	32
1.3.2 Clasificación de Láseres.....	33
1.3.3 Láseres de Estado Sólido Tipo Barra.....	33
1.3.4 Láseres Líquidos.....	33
1.3.5 Láseres de Gas.....	34
1.3.6 Laser Nd:YAG.....	34
1.3.7 Bombeo por lámpara flash.....	36
1.3.8 Láseres de pulso normal y de pulso tipo Q-Switch.....	37
1.3.9 Modo Q-switch.....	37
1.3.10 Formas de obtener un pulso Q-Switch.....	38
1.4 Ablación láser.....	40
1.4.1.-Conceptos Básicos de la Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).....	41
1.4.2 Características del LIBS.....	42
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>44</b>
<b>3.Desarrollo Experimental.....</b>	<b>46</b>
3.1.-Preparación, Digestión por microondas y Cuantificación de Plomo empleando ICP.....	49
3.2.- Cuantificación de plomo en PVC, empleando la técnica de Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).....	52

<b>4.Resultados</b> .....	54
4.1- Resultados Empleando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).....	54
4.2.- Resultados Empleando Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).....	60
<b>5. Análisis y Discusión</b> .....	69
5.1- Análisis y Discusión Empleando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).....	69
5.2. Análisis y Discusión Empleando Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).....	70
<b>6. Conclusiones</b> .....	73
<b>Bibliografía</b> .....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.3.-Propiedades Mecánicas de Película Grado Médico de PVC.....	11
Tabla 1.1.4.3.- Propiedades Mecánicas del Polietileno de Alta Densidad.....	20
Tabla 3.0.- Concentración de Plomo de los estándares sólidos empleados.....	46
Tabla 3.0.1.-Registro de preparación de los estándares sólidos de HDPE a partir de $CO_3Pb$ .....	47
Tabla 3.0.2 .-Parámetros utilizados en el mezclador-extrusor.....	48
Tabla 3.1 - Método pre-establecido para la digestión de PVC en un microondas Anton-Paar modelo Multiwave 3000 y carrusel de 16 reactores.....	49
Tabla 3.1.2 - Parámetros de operación del ICP que se emplearon para el análisis cuantitativo.....	50
Tabla 3.1.3- Concentraciones de los estándares acuosos para construir la curva de calibración para el análisis cuantitativo por ICP.....	51
Tabla 3.2.-Especificaciones del equipo experimental (LIBS) empleado en las mediciones.....	53
Tabla 4.1 - Muestras comerciales analizadas.....	56
Tabla 4.1.1- Resultados para el sistema estabilizador Calcio/Zinc empleado en el PVC.....	59
Tabla 4.2 .- Valor promedio de la relación señal-ruido calculada para distintas energías del láser.....	61
Tabla 4.2.1 - Parámetros utilizados para la ablación de estándares y muestras...	64
Tabla 5.2.- Comparación de las técnicas empleadas para realizar el análisis cuantitativo.....	71

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1.1.- Gráfico de Temperatura de Transición Vítrea.....	7
Figura 1.1.3.- Método de Cloración Directa para obtener el Cloruro de Vinilo (VCM).....	9
Figura 1.1.3.1.- Método de oxiclорación para obtener el Cloruro de Vinilo (VCM)...	9
Figura 1.1.3.2.- Etapa de Iniciación en la Polimerización.....	10
Figura 1.1.3.3.- Etapa de Propagación en la Polimerización.....	10
Figura 1.1.3.4.- Extrusora de polímero.....	13
Figura 1.1.3.5.- Calandrado.....	14
Figura 1.1.5.- Bolsa de Sangre Principal sin considerar el diseño.....	21
Figura 1.2.4.- Antorcha del Plasma.....	26
Figura 1.2.4.1.- Diagrama de una fuente de plasma acoplado inductivamente.....	27
Figura 1.2.5.- Sistema Óptico de un ICP comercial.....	30
Figura 1.2.5.1.- Espectro producido por una rejilla Echelle.....	30
Figura 1.3.10.- Formas de obtener un pulso Q-switch.....	39
Figura 1.4.1.- Esquema de un aparato simple para LIBS.....	41
Figura 1.4.2.- Periodo que sigue a la formación del plasma.....	43
Figura 3.2.- Dispositivo experimental para analizar trazas de Pb en polímero de alta densidad.....	52
Figura 4.1.- Intensidad de la señal en función de la longitud de onda.....	54
Figura 4.1.1.- Curva de calibración para PVC empleando ICP.....	55
Figura 4.1.2 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 1.....	57
Figura 4.1.3 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 2.....	57



Figura 4.1.4 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 3.....	58
Figura 4.1.5 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 4.....	58
Figura 4.1.6 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 5.....	59
Figura 4.2.- Variación de la energía de ablación del láser para una muestra con 0.2% w de Pb.....	60
Figura 4.2.1- Relación señal ruido en función de la energía de ablación del láser para una muestra con 0.2% w de Pb.....	62
Figura 4.2.2- Relación señal ruido en función del tiempo para una muestra con 0.2% w de Pb.....	63
Figura 4.2.3- Curva de calibración para polietileno de alta densidad empleando LIBS.....	65
Figura 4.2.4- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 1.....	66
Figura 4.2.5 - Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 2.....	66
Figura 4.2.6- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 3.....	67
Figura 4.2.7- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 4.....	67
Figura 4.2.8 - Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 5.....	68

## **SIGLAS Y ABREVIATURAS**

**OES** Espectroscopía de Emisión Óptica

**AES** Espectroscopía de Emisión Atómica

**ICP** Plasma acoplado inductivamente

**DCP** Plasmas de corriente directa

**CMP** Plasmas de microondas

**MS** Espectroscopía de masas

**LASER** Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación

**LA** Ablación láser

**LIBS** Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser

**Pb** Plomo

**ppm** Partes por millón

**PVC** Policloruro de Vinilo

**VCM** Cloruro de Vinilo

**HPDE** Polietileno de Alta Densidad

**FEUM** Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos

**NOM** Norma Oficial Mexicana

**DP** Grado de Polimerización

**Tg** Temperatura de Transición Vítrea

**DSC** Barrido de Calorimetría Diferencial

**Nd:YAG** Láser de granate-aluminio-Itrio dopado con neodimio

**CCD** Dispositivos de Cargas Acopladas

**ICCD** Dispositivo Intensificado de Cargas Acopladas

**LOD** límite de detección

**IUPAC** Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

$\sigma$  = Desviación estándar de las mediciones o ruido de fondo

## Resumen

En este trabajo se utilizan dos técnicas distintas para analizar el contenido de plomo en bolsas de polímero grado médico para transporte, almacenamiento y manejo de sangre. La primera es Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP); y la segunda es Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).

En la primera (ICP), la muestra es introducida a través de un plasma, que sirve como fuente de excitación atómica y sirve para el análisis cuantitativo multi-elemental. En la segunda (LIBS), al enfocar la radiación de un láser pulsado de alta potencia sobre una muestra, es posible generar un plasma. Esta técnica espectroscópica, permite conocer la composición de la muestra mediante el análisis espectral de la luz procedente del plasma inducido por el pulso del láser.

En este trabajo se aplican las técnicas espectroscópicas de ICP y LIBS para la detección de trazas de Pb; se construyen curvas de calibración y se determinan los límites de detección para las dos técnicas. Se encontró que los límites de detección son del orden de partes por millón (ppm) y se leyeron muestras comerciales; las cuales no presentan concentración de plomo por encima de la sensibilidad de los equipos empleados.

## Justificación

El uso de materiales poliméricos en el área clínica y farmacéutica es muy amplio. Se emplean en jeringas, mangueras, catéteres y diversos accesorios. Sus procesos de manufactura son muy variados y algunos de ellos están regidos por normas sanitarias en lo correspondiente a su producción y manejo. Para su fabricación se pueden utilizar diferentes procesos tales como extrusión, laminación y moldeo por inyección. Durante estas operaciones de fabricación, incluyendo el manejo de la materia prima, se tiene que garantizar que no haya presencia de metales pesados (sobre todo plomo) ya que estos podrían migrar hasta la sustancia o material con el que se va a utilizar.

Uno de los fluidos orgánicos más delicados en su manejo es la sangre, ya que por su naturaleza y empleo se debe garantizar que no se contamine con los materiales usados durante su transporte y almacenamiento. Con éste fin, se utilizan bolsas obtenidas a partir de películas de PVC, las cuales se consumen en grandes cantidades.

Actualmente existen fabricantes nacionales y extranjeros, que producen dichas bolsas y las normas aplicables en México Farmacopea (FEUM) y Normas NOM<sup>8, 16, 17</sup> plantean métodos de análisis basados en técnicas analíticas tradicionales (vía húmeda) cuyos límites de detección de metales pesados no cumplen los requerimientos actuales (que son del orden de microgramos por litro).

La mayoría de los polímeros presentan el problema de no ser solubles en los disolventes inorgánicos, solo en disolventes orgánicos, por lo que el análisis de metales presenta dificultades. El PVC (Policloruro de Vinilo) es un polímero con alta resistencia térmica y mecánica, por lo que el método de análisis de metales presenta el reto de lograr ponerlo en disolución, destruyendo la matriz orgánica para su posterior análisis utilizando técnicas espectroscópicas de emisión atómica. En el presente trabajo se propone una técnica alternativa de análisis cuantitativo más rápida el cual no necesita preparación de la muestra; esta técnica es Espectroscopía de Rompimiento Inducida por Láser (LIBS). Empleando estándares sólidos, se implementa un método de calibración sólida, que permita de esta forma, determinar rápidamente el contenido de plomo dentro de muestras reales de producción, acortando más de diez veces el tiempo de preparación de muestra.

## Objetivos

- Establecer el procedimiento de digestión por microondas para la preparación de las diferentes muestras.
- Desarrollar una metodología analítica usando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) para la evaluación y cuantificación de Plomo, tanto en materia prima como en bolsas de transporte de sangre.
- Obtener las mejores condiciones de operación del espectrómetro de emisión atómica, incluyendo flujos de argón, potencia y longitudes de onda para el análisis de Plomo en las muestras de polímero.
- Obtener las mejores condiciones para la ablación del polímero usando un láser de alta potencia.
- Realizar la validación analítica que permita conocer la linealidad del sistema y los límites de detección.

## Hipótesis

- Si se logra la destrucción de la matriz polimérica de las bolsas para el transporte de sangre usando un ataque ácido dentro de un horno de microondas, será posible analizar el contenido de metales pesados empleando espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, siendo esta una técnica destructiva.
- Si se optimizan las condiciones de ablación usando un láser de alta energía, será posible analizar de manera directa el contenido de metales pesados en el material polimérico de las bolsas para el transporte de sangre con la ventaja de ser una técnica no destructiva.

## 1. Generalidades

### 1.1 Polímeros

La palabra “polímero” proviene del griego “poli” (muchos) y “meros” (partes) que literalmente significa “muchas partes”, otras definiciones son:

Sustancias constituidas por moléculas que se caracterizan por la repetición (no considerando ramificaciones y radicales)<sup>1</sup> de uno o más tipos de unidades estructurales. Se trata de cadenas o redes muy extensas en la que los átomos están alineados uno junto a otro. Las unidades estructurales provienen de los monómeros, que son sustancia de bajos pesos moleculares capaces de reaccionar químicamente consigo mismos, iones u otras para formar un polímero<sup>15</sup>.

Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, en otros casos es ramificada o interconectada formando retículos tridimensionales. La unidad estructural del polímero es usualmente equivalente en peso molecular al monómero de partida<sup>4</sup>.

Los polímeros comerciales o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia mecánica y rigidez y que en general no son adecuados para su uso en altas temperaturas. Sin embargo, son económicos y fácilmente moldeables en una diversidad de formas. Los polímeros son compuestos orgánicos gigantes que contienen enlaces covalentes y abarcan materiales como: plásticos, hule, caucho adhesivos entre otros y sus pesos moleculares varían desde 10,<sup>4</sup> hasta más de 1,000,<sup>6</sup> g/mol. La longitud de la cadena polimérica viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena, este se llama grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetida por el grado de polimerización<sup>4</sup>.

### 1.1.1 Clasificación de los Polímeros

Existen diversas formas de clasificar a los polímeros dependiendo que se considere. La fuente de polímero, es decir, naturales o sintéticos; el tipo de proceso de polimerización durante la síntesis del mismo, adición y/o condensación; el tipo de cadena lineales o ramificados. Sin embargo, la forma más empleada para clasificar a los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico es decir: termoplásticos, termoestables<sup>1</sup>.

Los **polímeros termoplásticos** están conformados por largas cadenas de monómeros en general tienen un comportamiento plástico y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, éstos se ablandan y su comportamiento es por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se reciclan con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre sus cadenas y forman estructuras de redes tridimensionales. No tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los **elastómeros**, incluyendo el caucho tienen un comportamiento intermedio entre los polímeros termoplásticos y termoestables; en el cual ocurre una formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanente.

Clasificación de los polímeros según sus usos:

- Plásticos (Termoplásticos, Termoestable)
- Elastómeros
- Fibras
- Recubrimientos
- Adhesivos



### 1.1.1.1 Temperatura de Transición Vítrea

La Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es la temperatura a la que se da una transición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos.

Por encima de la  $T_g$  los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se vuelve viscoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.

Todos los polímeros termoplásticos presentan una  $T_g$ , ya sean estos amorfos o semicristalinos. Los polímeros amorfos al calentarse presentan solamente una transición, la  $T_g$ . Los polímeros semicristalinos presentan dos, la  $T_g$  y la temperatura de fusión de los cristales ( $T_m$ ).

La  $T_g$  no es una temperatura a la cual ocurre un cambio de estado, existen diferentes métodos experimentales para determinarla. La forma más común de calcular la  $T_g$  incluye el uso de experimentos de DSC o barrido de calorimetría diferencial. Esta técnica es una de las más populares debido a la mínima cantidad de polímero requerido y lo confiable de sus mediciones (Ver Figura 1.1.1.1)

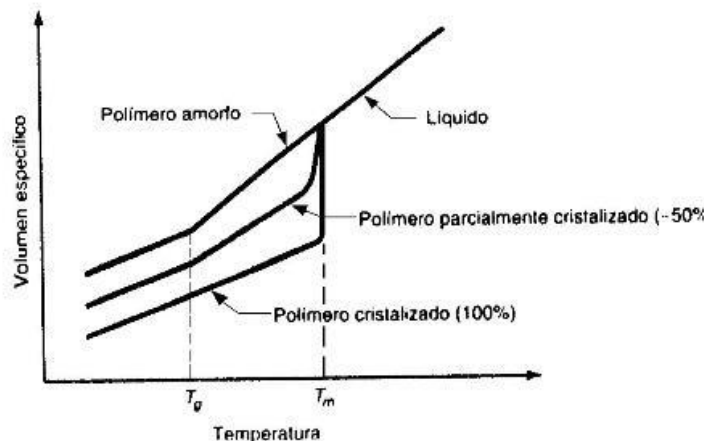


Figura 1.1.1.1.- Gráfico de Temperatura de Transición Vítrea

### **1.1.2 Procesos de Polimerización**

Los procesos de polimerización son divididos en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición, también llamados polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena. La polimerización de condensación o de reacción por etapas para la formación de un polímero ocurre entre dos moléculas funcionales para producir una molécula mayor, con la posibilidad de eliminar una molécula de menor peso molecular. La reacción continúa hasta agotar los reactivos y alcanzar un equilibrio termodinámico.

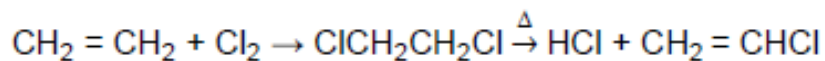
La polimerización por adición o reacción en cadena implica reacciones en sucesión, en las que el portador de la cadena puede ser un anión, catión o una sustancia con un electrón desapareado llamada “radical libre”. Estos, se forman por la descomposición de una sustancia llamada iniciador y reaccionan abriendo el monómero y generando un electrón desapareado. Posteriormente por la inestabilidad de la reacción muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena, que crece hasta que finalmente dos radicales libres reaccionan aniquilando su actividad de crecimiento formando una molécula polimérica.

En general, los polímeros formados por reacciones en cadena contienen átomos de carbono en su cadena principal (polímeros de homocadena); mientras que los polímeros de reacción por etapas, pueden contener otros elementos en sus grupos funcionales de la cadena (polímero de heterocadena).

### 1.1.3 Policloruro de Vinilo (PVC)

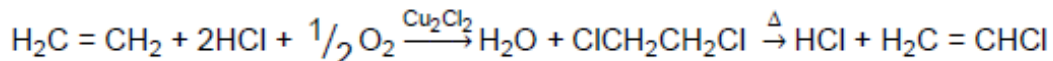
El PVC por sus siglas en inglés (Poly Vinyl Chloride) es un polímero termoplástico, amorfo. El PVC está compuesto por Etileno y Cloro, al reaccionar estos dos compuestos, generan el gas cloruro de vinilo, después de pasar por una reacción de polimerización se obtiene el policloruro de vinilo. El PVC que se obtiene es un compuesto duro y difícil de procesar; para procesarlo es necesario agregar plastificantes.

El Cloruro de Vinilo ó VCM por sus siglas en inglés (Vinyl Chloride Monomer) es el monómero del PVC; es un gas ( $H_2C = CHCl$ ) que se obtiene a partir del etileno por cloración directa u oxiclación. Para el primer método (cloración directa), se hace reaccionar el etileno con cloro, de esto se obtiene el dicloroetano, después es pirolizado a cloruro de vinilo y ácido clorhídrico (Ver Figura 1.1.3).



**Figura 1.1.3.- Método de Cloración Directa para obtener el Cloruro de Vinilo (VCM)**

Para el segundo método (oxiclación) el etileno reacciona con ácido clorhídrico con ayuda de un catalizador de cobre y oxígeno, para dar como resultado dicloroetano, al igual que en la cloración directa, es pirolizado para obtener cloruro de vinilo (Ver Figura 1.3.1.1).



**Figura 1.1.3.1.- Método de oxiclación para obtener el Cloruro de Vinilo (VCM)**

### 1.1.3.1 Polimerización del Cloruro de Vinilo (VCM)

A partir de polimerización por adición con radicales libres del cloruro de vinilo (VCM); se obtiene el policloruro de vinilo (PVC). El proceso consta de tres etapas (iniciación, propagación y terminación).

- i) Iniciación.- A partir de un iniciador se genera el radical libre, el cual se adiciona al monómero. (Ver Figura 1.1.3.2)

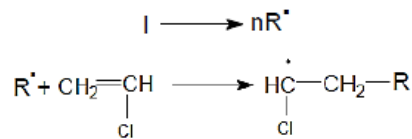


Figura 1.1.3.2.- Etapa de Iniciación en la Polimerización

- ii) Propagación.- Se agregan moléculas de monómeros al monómero inicial que se generó con el radical libre. La incorporación de las moléculas puede ser de distintas formas cabeza-cola, cabeza-cabeza, o cola-cola. Para la polimerización del cloruro de vinilo el arreglo que predomina es el cabeza-cola. (Ver Figura 1.1.3.3)

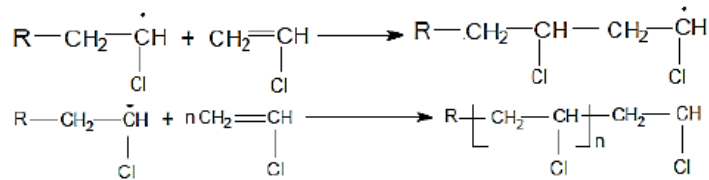


Figura 1.1.3.3.- Etapa de Propagación en la Polimerización

- iii) Terminación.- El proceso continua hasta que el mecanismo termina, ya sea por combinación o desproporción. En el mecanismo de combinación, dos cadenas se juntan y forman una sola molécula del polímero, en este momento termina el crecimiento de la cadena. En el mecanismo de desproporción, un átomo de hidrógeno puede ser

abstraído de la cadena, dando como resultado un extremo saturado y otro insaturado, en este momento termina el crecimiento de la cadena.

Durante la polimerización, el PVC precipita. Se considera un sistema heterogéneo porque tenemos más de una fase.

### 1.1.3.2 Propiedades Físicas del Polietileno de Alta Densidad

El PVC es un polímero termoplástico, a temperatura relativamente alta se vuelve deformable o flexible. La resina del PVC es un polvo blanco, inodoro e insípido; las partículas son porosas para absorber los demás componentes durante su procesamiento.

Cuanto el PVC se somete a calor, se degrada y presenta un color amarillento. Durante el proceso de degradación se genera ácido clorhídrico (deshidrocloración), para evitar esto se le agrega estabilizantes. Los estabilizantes se emplean para inhibir el efecto catalítico del O<sub>2</sub>, HCl, reducción en la pérdida de cloro, y retardar decoloración del PVC.

En la Tabla 1.1.3 se muestran las principales propiedades mecánicas de las películas de PVC grado médico empleadas en el presente trabajo.

**Tabla 1.1.3.- Propiedades Mecánicas de Película Grado Médico de PVC**

Propiedades	Unidades	Valor
Espesor	mm	0.33-0.4
Resistencia a la Tracción	MPa	21
Elongación	%	340
Dureza	Shore A	86
Resistencia al desgarre	N	14.5
Densidad	$g \cdot cm^{-3}$	1.23
Velocidad de Transmisión de Vapor Agua	$g/(m^2 \cdot dia)$	4.9(23°C)
Permeabilidad al Oxígeno	$cm^3(m^2 \cdot dia \cdot bar)$	450(23°C)

### 1.1.3.3 Aditivos para PVC

**Plastificantes.**- Estos se agregan para que el polímero aumente la flexibilidad, porque aumentan las distancias entre las cadenas del polímero y reducen su interacción. Los plastificantes reducen la dureza, rigidez y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), aumentan la elongación y resistencia a la fatiga. El PVC flexible o plastificado contiene normalmente de 20 a 50 % de plastificante, además de otros ingredientes (resina, estabilizador, carga, lubricante, colorante, etc.).

Entre los plastificantes más conocidos para PVC podemos mencionar:

- Ftalatos: Di-isononil ftalato (DINP), Di-isodecil ftalato (DIDP) y Di (2-etil hexil) ftalato (DEHP, también llamado DOP).
- Adipatos: Di-2-etilhexil adipato (DOA) y di-isooctil adipato (DIOA).

**Estabilizantes.**- Retarda la degradación producto del calor y la luz, estabiliza al compuesto durante su procesamiento y vida útil. Los más empleados para el PVC son:

- Estabilizantes a base de plomo (Pb).- Presentan una buena eficiencia pero su uso es cada vez menor por razones ambientales.
- Estabilizantes a base de estaño (Sn).- Son estabilizantes térmicos su uso está restringido para el sector alimenticio.
- Estabilizantes de base cadmio (Cd), bario (Ba), calcio (Ca) y zinc (Zn). Las sales de cadmio, bario, calcio y zinc, se utilizan individualmente o en mezcla para aprovechar sus efectos sinérgicos. Los estabilizantes que contienen cadmio y bario han caído en desuso por razones de salud ambiental, similares a lo que ocurre con el plomo. Mientras que los estabilizantes base calcio y zinc, son componentes no tóxicos que se usan para envases que contienen alimentos, bolsas para almacenar y transportar sangre y artículos de uso médico. Estos estabilizantes son necesarios para prevenir la descomposición por calor del PVC.

### 1.1.3.4 Proceso y producción de la película de PVC

La producción del PVC puede ser por extrusión o calandrado.

Extrusión.- Las partículas del polímero formulado se alimentan a un contenedor de la extrusora, en este contenedor las partículas se funden por la acción de calentadores. Posteriormente el polímero fundido es hecho pasar a través de un dado para darle forma al material. Finalmente la película plástica se hace pasar a través de una serie de rodillos, que le proporcionan uniformidad y diseño a la superficie. (Ver Figura 1.1.3.4).

Una de las desventajas de este proceso es la variación de espesor que la película sufre cuando atraviesa el dado extrusor.

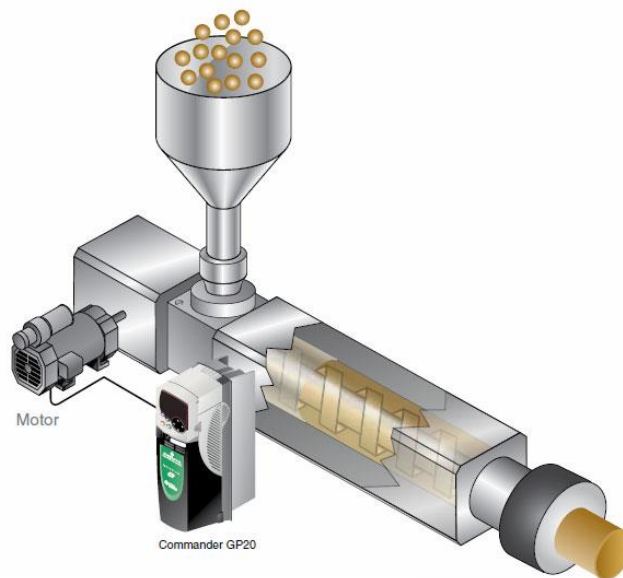
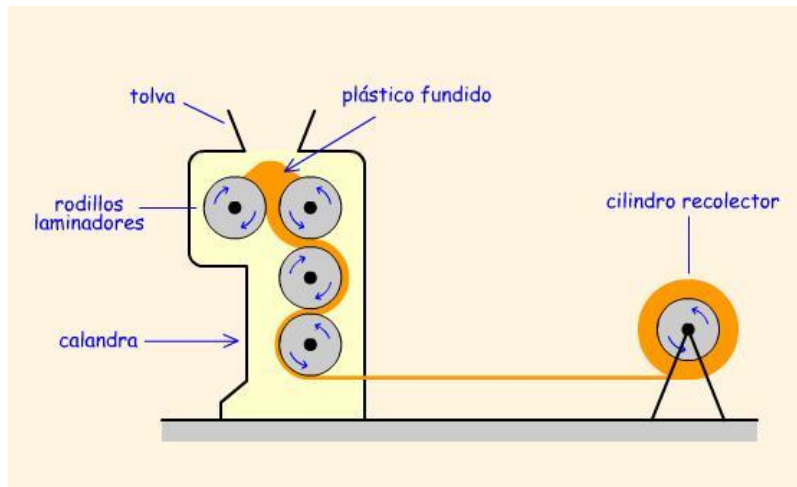


Figura 1.1.3.4.- Extrusora de polímero

- Calandrado.- Las partículas de PVC se hacen pasar a través de pares de rodillos (calandras) a alta temperatura y presión. Para controlar el espesor de la película plástica se hace pasar a través de varios pares de rodillos; mientras que el relieve superficial se logra con un rodillo grabador. Durante el proceso la película plástica sufre un estiramiento, mismo que afecta las propiedades mecánicas del material (Ver Figura 1.1.3.5).



**Figura 1.1.3.5.- Calandrado**

El PVC flexible se emplea principalmente para:

- Cubiertas de tapicería, paredes, pisos, piscinas
- Cortinas de baño
- Cubiertas para techos
- Tubos de riego
- Recubrimiento de cableado eléctrico
- Envases de uso médicos (bolsas de sangre, dispositivos de recolección)
- Materiales para laboratorio
- Tubos de uso médico



#### 1.1.4 Polietileno de Alta Densidad

El Polietileno es un polímero sintético termoplástico que se obtiene por polimerización del etileno. Es un material parcialmente cristalino y parcialmente amorfo, de color blanquecino y translucido. Los diversos tipos de Polietileno que se encuentran en el mercado son el resultado de las diferentes condiciones de operación, llevadas a cabo en la reacción de polimerización.

La estructura química del Polietileno es  $-(CH_2-CH_2)_n$ . Esta molécula está compuesta en su unidad estructural por dos átomos de carbono y 4 átomos de hidrógeno unidos todos por enlaces de tipo covalente. La fuerza de los enlaces C-C y C-H es 347 y 414 KJ/mol respectivamente. Esta unidad básica se puede repetir indefinidamente para formar el Polietileno. El número de veces que se repita esta unidad básica depende del tipo de catalizador utilizado en la reacción química, la temperatura y la presión.

En forma general se puede clasificar tres tipos diferentes de Polietileno de acuerdo a la densidad que presentan ya que esta es un buen indicativo del tipo de estructura que posee el polímero.

- Polietileno de baja densidad
- Polietileno de mediana densidad
- Polietileno de alta densidad

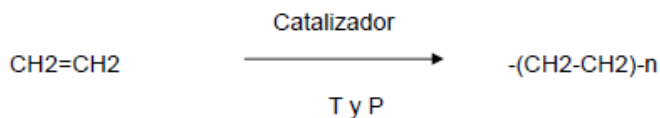
El Polietileno de baja densidad, es un polímero de cadena ramificada. Se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones por el mecanismo de radicales libres. Contiene sustituyentes alquilo, o pequeñas ramificaciones en la estructura de la cadena, dichas ramificaciones se producen durante el proceso de síntesis. Es un polímero con una densidad comprendida entre  $0.910 - 0.925 \text{ g/cm}^3$ ; es incoloro, inodoro y no tóxico.

El Polietileno de media densidad, es un polímero con densidad comprendida entre 0.930 – 0.940 gr/cm<sup>3</sup>, que se emplea especialmente en la fabricación de tuberías.

El Polietileno de alta densidad, es un polímero con estructura lineal y muy pocas ramificaciones. Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas utilizando catalizadores Ziegler-Natta o Proceso Phillips, aunque existe un tercero utilizado; los catalizadores Metalocenos, utilizados únicamente para obtener Polietileno de ultra alta masa molecular. Es un polímero con densidad comprendida entre 0.941 – 0.954 gr/cm<sup>3</sup> es incoloro, inodoro, no toxico y resistente tanto a esfuerzos como a agentes químicos.

### 1.1.4.1 Polimerización del Polietileno de Alta Densidad

La reacción general de polimerización del Polietileno es la siguiente:



En esta como en cualquier reacción química intervienen las variables de reacción como lo son la temperatura T, presión P y tipo de catalizador. En donde de acuerdo a la variación de estas, así es la obtención de los diferentes tipos de Polietileno.

No importando los cambios en las variables de reacción de polimerización del Polietileno, siempre las olefinas polimerizan por adición y presentan las etapas de iniciación, propagación y terminación.

Existen dos métodos para la obtención de Polietileno de alta densidad, en los cuales se requieren de presiones y temperaturas bajas.

- i) **Suspensión.**-La polimerización se efectúa por la mezcla de etileno e hidrocarburos disueltos en un catalizador de lecho fijo, para después separar el polímero del hidrocarburo disolvente. Las condiciones de la reacción son, de 100 a 170 °C de temperatura y de 5 a 15 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. El Polietileno obtenido se caracteriza por una estructura lineal y gran densidad. Este proceso fue patentado por la compañía Phillips Co.
- ii) **Fase gaseosa.**-La polimerización en fase gaseosa comienza con la alimentación directa del etileno, que debe ser de alta pureza (aproximadamente del 99.8%), y el catalizador en polvo (cromo modificado con sílice). Ambos se alimentan continuamente y el Polietileno es desalojado intermitentemente del reactor, a través de una cámara con sello para gases.

#### 1.1.4.2 Tipos de catalizadores utilizados para la polimerización del Polietileno de alta densidad

Para la polimerización del Polietileno de alta densidad se pueden utilizar diferentes tipos de catalizadores; los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de la reacción química sin sufrir en sí ningún cambio químico.

Los catalizadores utilizados para la obtención de Polietilenos de alta densidad tienen en común que trabajan a temperaturas y presiones relativamente bajas, y producen un material de bajo nivel de derivación y alta densidad.

Dentro de los catalizadores utilizados para la obtención de Polietileno de Alta Densidad se encuentran los siguientes:

- i) **Catalizador Ziegler – Natta.-** Consiste en un complejo catalítico de alquil aluminio y tetracloruro de titanio y trabaja a presión atmosférica y temperatura de entre 50 – 100 °C. La reacción que se lleva a cabo es de tipo de coordinación y la molécula crece como un cabello a partir de la superficie del catalizador. Los monómeros de etileno se difunden a través del disolvente hasta la superficie del catalizador y de allí al punto de crecimiento; en donde se produce la ruptura del enlace covalente y se genera la adición del monómero.

Los Polietilenos sintetizados con catalizadores Ziegler-Natta presentan un nivel despreciable de ramificación, del orden de una cada cien átomos de carbono.

El catalizador Ziegler-Natta está compuesto de un cocatalizador, el alquil aluminio y un catalizador que es el tetracloruro de titanio, provocando una catálisis heterogénea con estereoquímica controlada.

- ii) **Catalizador proceso Phillips.-** Este tipo de catalizador lo patentó la Phillips Petroleum Co, que consiste en óxido metálico, ya sea de cromo o titanio, soportado con sílice aluminio. Este tipo de catalizador trabaja a presiones medias de 5 – 15 Kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de 100 a 170° C, con un hidrocarburo disolvente, como lo puede ser el hexano. Con esta reacción se obtiene un Polietileno de alta densidad de estructura lineal y altamente cristalino. Este proceso también recibe el nombre de “partícula”.
  
- iii) **Catalizador Metaloceno.-** Constituidos por dos componentes de Zirconoceno y un compuesto orgánico-metálico que permite distribuir los monómeros más uniformemente en las cadenas poliméricas. Este tipo de catalizadores se utilizan para sintetizar al Polietileno de ultra alta masa molecular.

#### 1.1.4.3 Propiedades Físicas del Polietileno de Alta Densidad

El Polietileno de alta densidad presenta un alto grado de cristalinidad, siendo un material opaco y de aspecto ceroso. Este polímero a mayor densidad, menor permeabilidad, debido a su naturaleza no-polar, absorbe muy poca humedad y tiene alta cualidad de barrera a vapor de agua. Presenta elevada permeabilidad a ciertas sustancias en que es soluble a elevadas temperaturas, como son los disolventes alifáticos, aromáticos y clorados.

Las propiedades mecánicas del Polietileno de alta densidad dependen básicamente de su estructura, la distribución del peso molecular, el peso molecular y la cristalinidad. Pero también depende de factores externos como lo son la temperatura, entorno químico y el ambiente.

La rigidez, dureza y resistencia a la tensión del Polietileno de alta densidad se incrementa con la densidad, ya que si esta aumenta es un indicador de que el material es más cristalino, y por lo tanto será más resistente ante la misma magnitud de fuerza aplicada.

El Polietileno de alta densidad es muy tenaz, de esta manera demuestra alta resistencia a los impactos aun a bajas temperaturas, pues es capaz de absorber parte de la energía proveniente de los impactos mediante deformaciones. Esto lo logra gracias a las zonas amorfas del polímero.

En la Tabla 1.1.4.3 se presentan las principales propiedades mecánicas del Polietileno de Alta Densidad.

**Tabla 1.1.4.3.- Propiedades Mecánicas del Polietileno de Alta Densidad**

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Coeficiente de Fricción	-----	0.29
Dureza Rockwell D	-----	60-73
Módulo de Tracción	GPa	0.6-1.2
Relación de Poisson	-----	0.46
Resistencia a la Tracción	MPa	15-40
Resistencia al Impacto	$J*m^{-1}$	20-210

Las aplicaciones del Polietileno de alta densidad están encaminadas al sector del envase, empaque, industria eléctrica, automotriz y otros.

Estas aplicaciones son por sus propiedades, ya que es un material de bajo costo, no tóxico, no conductor y resistente.

Las principales aplicaciones son:

- Envases
- Botellas
- Frascos
- Película plana
- Lámina
- Bolsas

### 1.1.5 Especificaciones de las Bolsas de PVC Grado Médico para el Transporte, Almacenamiento y Manejo de Sangre

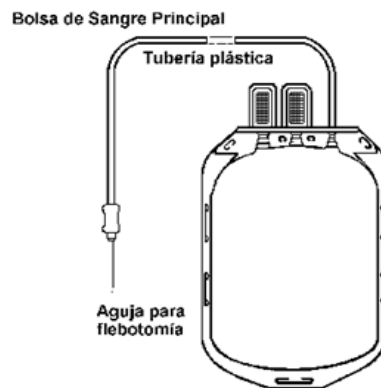
La bolsa para transporte, almacenamiento y manejo de sangre debe ser un recipiente hermético, elaborado a base de cloruro de polivinilo, grado médico, sin pigmentar, flexible, translúcido, inodoro o con un ligero olor característico, delimitado por un termosellado doble. La parte superior (Ver Figura 1.1.5) debe llevar ensamblados y sellados herméticamente tres o cuatro tubos cortos, de los cuales uno o dos (dependiendo del número de tubos cortos), están obturados en el interior y protegidos mediante un dispositivo para mantenerlos estériles.

De los dos tubos restantes, uno se conecta al equipo de punción y el otro a una bolsa secundaria o a uno o dos conectores derivadores de dos o tres vías, dependiendo del número de bolsas secundarias que integran el artículo. Estas conexiones se llevan a cabo por medio de tubos transportadores.

El tubo que conecta al tubo transportador con la bolsa secundaria o con él o los conectores derivadores de dos o tres vías, debe estar provisto de un dispositivo que evite el paso directo de la sangre hacia las bolsas secundarias y que a su vez el paso de la misma o de sus fracciones se efectúe con facilidad al utilizarse dicho dispositivo.

La porción central inferior de la bolsa puede tener una ranura o más, la cual realiza la función de asa y permite colgar la bolsa durante su uso. Asimismo, las partes laterales pueden tener una o dos ranuras cada una, situadas hacia los extremos cuya función es fijar adecuadamente los tubos transportadores durante el proceso de centrifugación de la sangre<sup>17</sup>.

El acabado de estar libre de deformaciones, burbujas, oquedades, rebabas, rugosidades, roturas, desmoronamientos, material infusible, material extraño, piezas desensambladas, piezas faltantes, delgadas o chiclosas, bordes filosos en el plástico, colapsamientos, desechos de pulido<sup>16</sup>.



## 1.2 Análisis Químico Elemental por Espectroscopía

La espectroscopía, es una técnica instrumental ampliamente utilizada para determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra, mediante la utilización de patrones o espectros conocidos de otras muestras. El análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética relacionando ciertas energías con los niveles de energía implicados en una transición cuántica. Los métodos de espectroscopía de emisión atómica, conocidos como OES por sus siglas en inglés, se emplean para determinar la composición elemental de una muestra sólida, líquida o gaseosa. Con los OES, además de identificar los componentes de la muestra, es posible determinar las concentraciones relativas o masas absolutas de éstos.

Cada elemento tiene un espectro de emisión particular y único; por tanto, al conocer la posición (longitud de onda) de las líneas espectrales, se identifica al elemento. Por otro lado, la intensidad de las líneas, una vez hecha la calibración del sistema, da cuenta de la cantidad relativa del elemento en la muestra.

Las longitudes de onda de las líneas de emisión son características de los elementos presentes en la fuente de plasma. La detección de la radiación en longitudes de onda particulares, pueden ser aplicadas al análisis cualitativo de la muestra y las intensidades pueden ser medidas a esas longitudes de onda, al análisis cuantitativo de los elementos del analito.



### 1.2.1 Conceptos Básicos del Plasma

Un vapor o gas parcialmente ionizado es llamado plasma. Este contiene átomos, moléculas e iones, de los cuales alguna fracción puede estar en estados excitados, y electrones libres. Con una fuente de plasma es posible lograr temperaturas más altas que las necesarias para efectuar un análisis químico. La intensidad de la emisión continua de electrones libres depende del valor de la densidad electrónica ( $n_e$ ) y de la temperatura electrónica ( $T_e$ ), como lo indica la ecuación siguiente:

$$I(\nu) = Kn_e^2/T_e^{1/2}$$

Donde K es una constante. Esta es la razón de por qué la parte más caliente del plasma no es usado para las mediciones analíticas.

### **1.2.2 Espectroscopía Atómica de Emisión Óptica Acoplada a Plasma (ICP-OES)**

En la espectroscopía de emisión atómica, la muestra se introduce a una fuente de plasma, que es macroscópicamente neutral. Así, la muestra se evapora, y disociada en átomos libres e iones, y una cantidad extra de energía es proporcionada para excitar a los átomos libres, así como a los iones, hacia estados más altos de energía. El plasma es tanto una fuente de atomización como de excitación, y es un buen conductor de la electricidad. La alta temperatura del plasma y la disociación del compuesto analítico compuesta de átomos y de iones y su excitación son producidas por colisiones con otras partículas, principalmente con electrones libres. El estado excitado es inestable y el átomo (o el ion atómico) pierde su exceso de energía, ya sea por colisiones con otras partículas, o con transiciones radiativas a un estado menor de energía. Los métodos de Espectroscopía de Emisión Atómica están basados en estos espectros de emisión espontánea. Estos espectros originados desde un plasma son muy complejos. La fuente contiene muchos tipos de espectros de emisión de cada partícula presente en la muestra y en las corrientes de gas, y el espectro de emisión de cada partícula presente en la celda tiene muchas líneas.

Las longitudes de onda de las líneas de emisión son características de los elementos presentes en la fuente de plasma. La detección de la radiación en longitudes de onda particulares, pueden ser aplicadas al análisis cualitativo de la muestra. Asimismo una vez identificados los elementos, se puede realizar un análisis cuantitativo por medio de la intensidad de cada longitud de onda presente. La mayoría de las fuentes de plasma son descargas de gas a presión atmosférica, generalmente en argón u otro gas inerte.

Varios plasmas (especialmente los plasmas acoplados inductivamente), poseen un número de propiedades analíticas que los hacen especialmente útiles como fuentes de excitación para análisis multi-elementales. Las muestras experimentan una temperatura de hasta 10,000 K cuando pasan a través del ICP, y para el momento que los productos de descomposición alcanzan la zona de observación analítica, han tenido un tiempo de 2  $\mu$ s en las temperaturas abarcando desde 5,000 a 8,000 K.

### 1.2.3 Instrumentación para la Espectroscopía Atómica de Plasma

La instrumentación de un equipo de OES, consiste básicamente en:

- 1) Un generador de señal.- Consiste en una fuente de plasma y el sistema de introducción de la muestra (automuestreador y/o nebulizador y un tubo para la introducción de la muestra al sistema).
- 2) Un procesador de señal.-Comprende la óptica y la electrónica de la unidad de adquisición de datos.

Los plasmas analíticos están clasificados de acuerdo al método de transmisión de potencia al gas de trabajo, se mencionan a continuación:

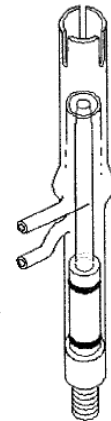
- 1) Plasmas acoplados inductivamente ICP
- 2) Plasmas de corriente directa DCP
- 3) Plasmas de microondas CMP

A su vez, los plasmas acoplados inductivamente (ICP) están divididos en dos grandes grupos:

- (i) Plasmas acoplados inductivamente de argón-nitrógeno; el nitrógeno se usa como el gas exterior (refrigerante) y argón como el gas intermediario o gas de transporte.
- (ii) Plasmas acoplados inductivamente de baja o media potencia. Los gases del plasma que no son argón (como N<sub>2</sub>), ofrecen algunas ventajas comparadas con los plasmas de argón. Las conductividades térmicas de los gases moleculares son generalmente más altas que las de argón y por lo tanto se obtiene una mejor transferencia de energía Por otro lado, el nitrógeno origina también interferencias espectrales, debido a la formación de compuestos basados en CN y NO.

### 1.2.4 Plasmas Acoplados Inductivamente (ICP)

La fuente más común de plasma, es la antorcha de plasma acoplado inductivamente. Consiste de tres tubos concéntricos, generalmente hechos de cuarzo. *Los tubos son designados como tubo exterior, tubo intermedio y tubo interno* (Figura 1.2.4). El tubo exterior tiene como objetivo separar la bobina del plasma (circuitos eléctricos). La temperatura en el tubo interior es tan alta que debe de ser enfriado por un flujo de argón, el cual fluye tangencialmente sobre la superficie interior del tubo. El tubo intermedio ayuda a que el gas del plasma tenga una trayectoria tangencial a lo largo del tubo externo. Adicionalmente, separa al plasma de la punta del inyector, permitiendo la introducción de un flujo de gas auxiliar.

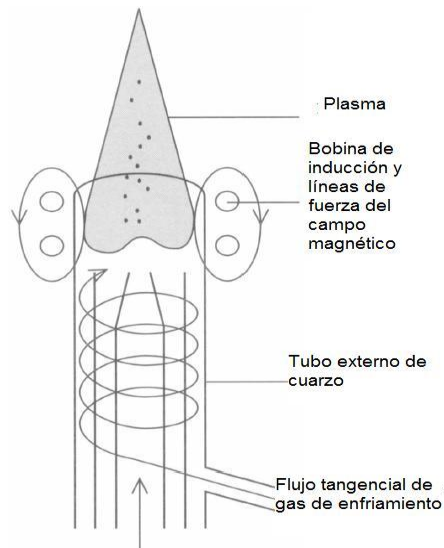


**Figura 1.2.4.- Antorcha, se observa el tubo exterior, otros dos tubos concéntricos y el inyector.**

La muestra se introduce a la antorcha en forma de pequeñas gotas después de pasar por un nebulizador, por medio de un tubo fabricado de cuarzo u óxido de aluminio llamado inyector; éste está colocado en la parte central de la antorcha. El flujo que fluye dentro de la antorcha se llama gas del nebulizador o de acarreo (0.2-2 L/min). La rapidez de este flujo tiene influencia sobre el tiempo en que la muestra permanecerá dentro del plasma. A mayor tiempo, la muestra absorbe más energía y produce una mejor señal. Por tanto se busca un flujo del nebulizador lo más bajo posible.

Alrededor de la antorcha hay una bobina de inducción de dos o tres espiras, a la cual se le aplica una radiofrecuencia. La bobina está enfriada con agua porque alcanza temperaturas muy altas alrededor de los 10,000 K. Los gases de flujo son introducidos dentro de la antorcha y el campo de radiofrecuencia es encendido. Un campo magnético intenso oscilatorio alrededor de la bobina se aplica alrededor de la bobina en el cual las líneas de fuerza siguen caminos elípticos cerrados. El campo magnético induce un campo eléctrico en la región de la bobina.

Cuando los iones y electrones son introducidos dentro de una gran descarga eléctrica, éstos comienzan a oscilar dentro del campo y provistos de un campo magnético suficientemente fuerte, se forma un plasma. Esto resulta en un enorme calentamiento y una avalancha de iones. El plasma ionizado actúa como el cortocircuito de un transformador. En la Figura 1.2.4.1 se muestra el diagrama de un plasma.



**Figura 1.2.4.1.- Diagrama de una fuente de plasma acoplado inductivamente**

### **1.2.5 Introducción de la Muestra y Análisis Cuantitativo**

El objetivo del sistema de introducción de la muestra, es modificar el tamaño de la muestra en pequeñas partículas (diminutas gotas), para poder ser introducido en el plasma sin influir en la señal de emisión final. La muestra se introduce al ICP a través de un sistema de nebulización el cual puede ser neumático o ultrasónico. En el sistema neumático la corriente de argón destruye la muestra en pequeñas partículas. Después de la nebulización, las pequeñas partículas de muestra pasan por una cámara donde son separadas las gotas más densas (pesadas) que caen por efecto de la gravedad, mientras que las más ligeras entran por el flujo de argón hacia el plasma. En el sistema ultrasónico, se emplea un transductor ultrasónico para generar una nube de pequeñas partículas las cuales son introducidas al plasma.

Una vez introducida la muestra al plasma, la energía se absorbe en varias etapas. Primero, el aerosol de la muestra se seca, funde y vaporiza; después las moléculas de gas que se formaron se disocian en átomos. Por la cantidad de energía formada en el plasma (6000-10000 K), los electrones de las capas externas del átomo son removidos por colisión, en un proceso llamado de excitación. Este proceso dura aproximadamente  $10^{-8}$  segundos; después el átomo regresa a un estado de energía menor. La diferencia de energía entre los niveles que atraviesan los electrones excitados se emite como radiación electromagnética, en la región ultravioleta del espectro electromagnético (190-380 nm). Por tanto la cantidad de líneas espectrales que se generan son demasiadas. Esto nos permite poder elegir entre varias líneas espectrales que contiene un elemento; pero también presenta el problema de causar interferencia espectral por los elementos presentes en la matriz de la muestra.

### 1.2.6 Sistema Óptico

Todos los elementos de la muestra son excitados debido a la temperatura del plasma a la que son sometidos (6000-10000 K). Para poder separar todas las longitudes de onda emitidas por los elementos presentes, se necesita un sistema óptico que permita detectar y separarlas al mismo tiempo. Los principales montajes ópticos utilizados son: espectrómetros simultáneos, que son aquellos que miden todas las longitudes de onda al mismo tiempo y los espectrómetros secuenciales que son aquellos que miden las longitudes de onda una por una.

Todos los espectrómetros para mediciones secuenciales simultáneas están equipados con un monocromador; estos permiten tener una adecuada selección de longitudes de onda y tomar tanta luz como sea posible a partir de un espectro dado.

Un monocromador consiste de: una abertura de entrada, un colimador para producir un rayo paralelo de radiación, un elemento dispersante (un prisma o una rejilla), un elemento que enfoque las bandas de radiación y una o más aberturas de salida para aislar las bandas espectrales deseadas.

Actualmente los equipos comerciales vienen equipados con un espectrógrafo con rejilla tipo Echelle. Aquí, la separación de las longitudes de onda es realizada por medio de una rejilla rayada que contiene entre 50-100 ranuras por milímetro<sup>11</sup>. El ángulo de la ranura de la rejilla se ajusta de manera exacta y esto provoca una buena cantidad de luz a la salida. Después, las líneas atraviesan un dispersor y posteriormente son separadas perpendicularmente a las bandas de longitud de onda a través de un prisma (Ver Figura 1.2.5).

El avance más reciente dentro de los detectores de éste tipo, consiste en la introducción de dispositivos de transferencia de carga. Este tipo de detectores, junto al uso de los espectrómetros tipo Echelle, contienen más de un millón de píxeles cubriendo la imagen óptica producida por el espectrómetro. La estabilidad del instrumento es garantizada manteniendo la temperatura en -40 °C. De esta forma, se reduce el ruido electrónico y se bajan los límites de detección.

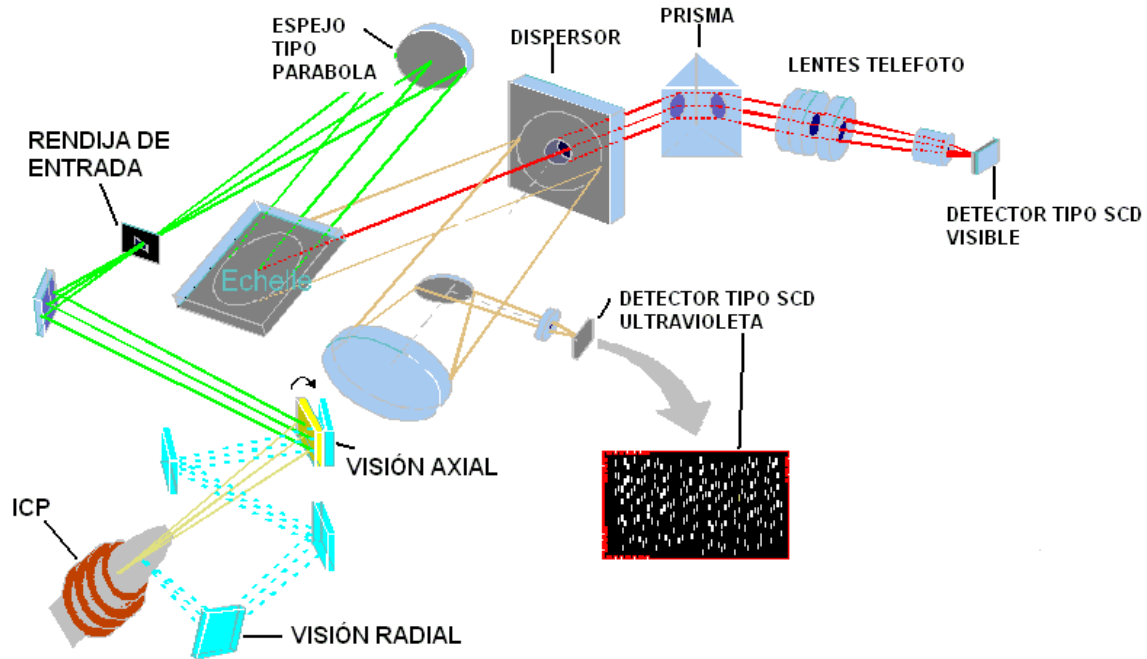


Figura 1.2.5.- Sistema Óptico de un ICP comercial donde se observa la rejilla tipo Echelle, el dispersor y el prisma

El resultado de este sistema óptico es un espectro de dos dimensiones donde las líneas de las distintas longitudes de onda aparecen acomodadas en renglones uno sobre otro (Ver Figura 1.2.5.1)



Figura 1.2.5.1.- Espectro producido por una rejilla Echelle



La emisión de radiación monocromática asociada con cada elemento, depende de los parámetros cuánticos de cada elemento, así como, en menor medida, de la temperatura y de la presión. *Si estos parámetros quedan fijos, como ocurre en las condiciones de operación del plasma optimizado para la espectroscopía, la intensidad de señal que se detecta es directamente proporcional a la cantidad de átomos que se encuentran en la muestra.* Esta propiedad de proporcionalidad hace posible el empleo de ecuaciones lineales (con cálculo de ordenada, o bien, con una gráfica que pase por el origen).

### 1.3 Los Láseres

El término *láser* es un anglicismo proveniente de las siglas *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, (es decir, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). Un láser es un dispositivo que produce un haz altamente direccional, de gran intensidad y con una longitud onda muy pura <sup>6</sup>. Hoy en día, las aplicaciones de los láseres incluyen la industria de la construcción, la militar, aplicaciones médicas, artísticas, industriales, computación, óptica y telecomunicaciones.

#### 1.3.1 Características de la Luz Láser

- La luz láser es intensa. No obstante, sólo ciertos láseres son potentes. La intensidad es una medida de la potencia por unidad de superficie, e incluso los láseres que emiten sólo algunos mili-vatios son capaces de producir una elevada intensidad en áreas muy pequeñas.
- Los haces láser son colimados y no se dispersan como los demás haces de luz. Esta cualidad se denomina *direccionalidad*, y así el haz puede existir aún cientos de miles de kilómetros sin perder su intensidad en forma significativa
- La luz láser es coherente; es decir, las ondas luminosas procedentes de un láser se acoplan ordenadamente entre sí. Esto es que las ondas electromagnéticas producidas se encuentran en fase. Una luz corriente, como la procedente de una bombilla, genera ondas luminosas que comienzan en diferentes momentos y se desplazan en direcciones diversas.
- Los láseres producen luz de un solo color, es decir, su luz es monocromática. La luz común contiene todos los colores de la luz visible (el espectro), que combinados se convierten en blanco. Los haces de luz láser han sido producidos en todos los colores del arco iris (si bien el más común es el rojo), y también en muchos tipos de luz invisible; pero un láser determinado sólo puede emitir única y exclusivamente un solo color.

Determinados láseres, pueden emitir varias frecuencias monocromáticas al mismo tiempo, pero no un espectro continuo que contenga todos los colores de la luz visible como pueda hacerlo una bombilla. Además, existen numerosos láseres que proyectan luz invisible, como la infrarroja y la ultravioleta.

- Finalmente se aplican para el láser los mismos principios ópticos que a la luz visible. Por lo tanto, un láser puede ser refractado, reflejado, polarizado y dividido.

Los parámetros de un láser, son la longitud de onda, intensidad, coherencia espacial y temporal, polarización, ángulo de incidencia, y tiempo de aplicación.

### **1.3.2 Clasificación de Láseres**

La clasificación más general de los láseres, por su estado de agregación de su medio activo: láseres líquidos, sólidos y de gas.

### **1.3.3 Láseres de Estado Sólido Tipo Barra**

Usan materiales como rubí, vidrio dopado con neodimio, y neodimio-YAG (itrio-aluminio-granate), en los cuales la estimulación para la emisión láser es la misma para todos.

Láseres de diodo semiconductor: Usan materiales tales como arseniuro de galio, y consisten en una unión  $pn$  formada por un material tipo  $p$  y un material tipo  $n$ . En este tipo de láseres, la estimulación láser ocurre pasando una corriente a través de la unión del tipo  $pn$ .

### **1.3.4 Láseres Líquidos**

Consisten en soluciones como cumarina, rodamina, quelato, entre otros. En este tipo de láseres, los materiales líquido láser son estimulados a emitir irradiando el líquido que generará el láser con otro láser.

Láser de excímero: Es un gas inerte de haluro químicamente inestable, sólo estable en el estado excitado. Los ejemplos de un láser de excímero son ArF, XeF, KrCl, XeBr, KrF.

### **1.3.5 Láseres de Gas**

Entre éstos se encuentran los de helio-neón, los de Argón, los de CO<sub>2</sub>, los de Nitrógeno o los de Xenón. En este tipo de láseres, la estimulación de láser ocurre pasando una corriente a través del gas. La corriente causa que el gas se ionice e irradie. La radiación oscila dentro del tubo provisto con terminaciones en espejo y descarga del lado parcialmente transparente.

#### **Láser de CO<sub>2</sub>**

El láser de CO<sub>2</sub> tiene una longitud de onda de 10.6 nm, y se encuentra en la parte infrarroja del espectro, por lo que su luz radiada no es visible para el ojo humano; es por eso que este tipo de láser trabaja con un blanco de Helio-Neón, que se incorpora exactamente en el láser coaxial, y antes de la activación del láser de CO<sub>2</sub> se dirige hacia el blanco.

### **1.3.6 Laser Nd:YAG**

Geusic desarrolló en 1964 el Nd:YAG, que es la abreviatura para Neodimio: Itrio-Aluminio-Granate. El medio activo, es un cristal de Itrio-Neodimio y granate dopado con neodimio. Este láser tiene una longitud de onda de 1064 nm, y, como el de CO<sub>2</sub>, también emite en la zona infrarroja del espectro, y tampoco es visible para el ojo humano. Este laser también trabaja con un blanco de Neón-Helio.

Los láseres del tipo Nd:YAG son los más ampliamente empleados para el proceso de ablación con láser ya sea usando espectroscopía óptica o espectroscopía de masas. Esto es porque su operación es confiable y fácil. En láseres de este tipo, se produce la excitación de los electrones del medio activo (Nd 3+) que pasan de un estado basal a un estado de alta energía causado por el “bombardeo” de un pulso de luz proveniente de una “lámpara flash”. Cuando se bombardea una cantidad suficiente de electrones y estos se encuentran en un estado de mayor energía (configuración inestable), los electrones tenderán a regresar al estado de menor energía. Cuando esto ocurre son desprendidos fotones; así cada electrón inestable encontrado por un fotón con la misma energía, es inducido a decaer y se desprende un fotón adicional (emisión estimulada). El resultado de este fenómeno es llamado “amplificación”.

La amplificación es incrementada a un grado considerable si las ondas emitidas son forzadas a pasar a través del mismo medio activo varias veces. Este medio activo es colocado en una cavidad óptica compuesta de dos espejos, de modo que la luz puede ser amplificada después de haber pasado por el medio amplificador varias veces.

Los láseres constan de un medio activo capaz de generar el láser. Hay cuatro procesos básicos que se producen en la generación del láser, denominados bombeo, emisión espontánea de radiación, emisión estimulada de radiación y absorción.

### 1.3.7 Bombeo por lámpara flash

El medio en el cual la emisión de láser se produce es llamada *medio activo* o *medio amplificante*. El medio activo puede ser excitado de diferentes maneras: por bombeo óptico (absorbiendo luz), colisionando con electrones o átomos, por medio de reacciones químicas.

Las lámparas fueron la primera fuente de energía para los láseres. Son usadas para altas energías pulsadas tanto en el estado sólido como en los de estado líquido. Producen un amplio espectro de luz, causando que la mayoría de la energía se desperdicie como calor en el medio activo. Las lámparas también tienen una vida limitada. Las de cuarzo son las de uso más común en los láseres, y a bajas energías o altas tasas de repetición, pueden operar a temperaturas de hasta 900°C. Potencias promedio altas o altas tasas de repetición requieren enfriamiento por agua. El agua generalmente debe lavar no sólo a través de la lámpara, sino también a través de la porción del electrodo del vidrio. Las lámparas enfriadas por agua generalmente son manufacturadas de tal forma que el vidrio contenga al electrodo para permitir el enfriamiento del Tungsteno.

El espectro de salida de la lámpara flash es principalmente un producto de su densidad de corriente. Después de escoger el nivel de energía adecuado para su operación, el equilibrio entre voltaje y capacitancia pueden ser ajustados para tener la salida en cualquier lugar desde el IR cercano hasta el UV. Densidades de corriente bajas resultan de bombear los láseres infrarrojos, como el Nd:YAG .

### 1.3.8 Láseres de pulso normal y de pulso tipo Q-Switch

Existen dos tipos de pulsos láser: pulso normal y pulso tipo Q-Switch.

#### Pulso láser normal

El pulso del tipo normal, es más largo que el tipo Q-Switch, y deja cráteres profundos, con bordes definidos, y partículas fundidas del cráter salpicadas alrededor.

El cráter originado por el pulso láser normal se ve influido por la naturaleza del analito y por la matriz alrededor del analito.

#### Pulso láser por Q-Switch

Este método de pulso láser, produce cráteres que dependen en menor medida de la naturaleza del analito, o de la matriz, por lo que se puede conseguir una mayor repetibilidad analítica. El cráter obtenido por la ablación láser es más superficial que en el obtenido por el pulso normal. También se reducen dramáticamente las partículas fundidas salpicadas alrededor del cráter.

### 1.3.9 Modo Q-switch

El *Q-Switch*, es una técnica para obtener pulsos cortos de un láser modulando las pérdidas intercavidad del resonador del láser.

La generación del pulso *Q-Switch* se puede describir como:

- Inicialmente, las pérdidas del resonador son mantenidas a un nivel alto. Como el fenómeno láser no puede ocurrir en ese momento, la energía alimentada al medio de resonancia se acumula ahí. La cantidad de energía a menudo es limitada sólo por la emisión espontánea.
- Repentinamente, las pérdidas se reducen a un valor pequeño (por medios pasivos o activos), de tal forma que la potencia de la radiación láser se genera muy rápido en el resonador láser.

En general, se hace una distinción entre switches pasivos y activos. Los switches pasivos usan un material absorbente, del cual depende del flujo de luz en el resonador. Los switches activos requieren energía adicional para pasar el sello de luz.

### **1.3.10 Formas de obtener un pulso Q-Switch**

#### **Switch electro-óptico**

El llamado Q-switch, es un tipo de técnica de láser basado en el efecto de polarización. En el modo normal de operación no se aplica voltaje a las celdas Pockels. Cuando se aplica una diferencia de potencial, la luz polarizada se divide en la celda electro-óptica. Estos componentes vibran de forma mutuamente perpendicular con velocidades diferentes; la celda crea entonces una diferencia de fases que depende del voltaje aplicado.

El proceso de switch puede ser alcanzado en nanosegundos. Sin embargo, el proceso de switching requiere de recursos técnicos considerables, ya que requiere altos voltajes en tiempos extremadamente pequeños.

#### **Switch ayudado por reflectores rotatorios**

En este tipo de switch, uno de los resonadores es rotatorio. Un resonador con dos espejos planos requiere un ajuste preciso. Por esta razón es usado un prisma a  $90^\circ$  y un espejo.

Con un posicionamiento apropiado del reflector, el resonador oscila cuando existe una sobrepoblación adecuada en el material activo. Un dispositivo electrónico sincroniza el disparo del tubo con la posición paralela del prisma de tal forma que ocurre al momento de la máxima inversión.

#### **Switch con absorbedores saturables**

Este método es simple y barato, ya que no requiere un motor especial con precisión.

Los absorbentes saturables son colorantes orgánicos en solución que, como switches pasivos y reversibles, no exhiben descomposición a altas potencias. La concentración del colorante en estos absorbadores va de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.



La transmisión del colorante debe ser seleccionada de forma que la inversión de población en el medio activo, así como su máximo alcance el umbral del sistema completo. Bajo la influencia del creciente número de cuantos, la absorción se vuelve más pequeña cada vez y la transmisión del colorante llega prácticamente al 100%. Este efecto de retroalimentación da un switch extremadamente rápido.

En la Figura 1.3.10 se muestra las formas de obtener el pulso Q-switch

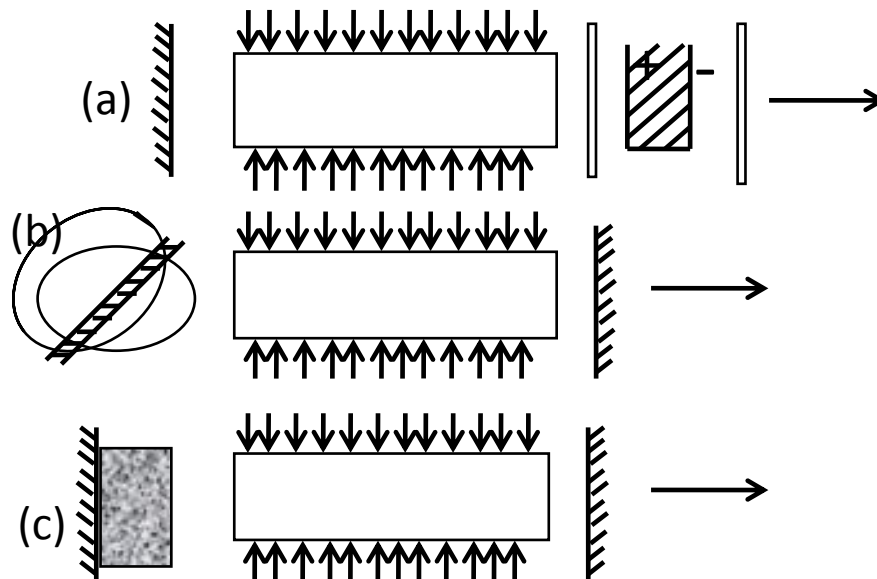


Figura 1.3.10 .- Formas de obtener un pulso Q-switch: (a) usando un switch electro-óptico; (b) Usando un reflector rotatorio; (c) Usando un absorbente saturable

La salida de un láser Nd:YAG (láser empleado en la técnica de ablación láser) de conmutación Q es un tren (típicamente de 1- 20 hz) de pulsos de intensidad de alta energía, los cuales son muy direccionales, tienen una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1064 nm, están lo suficientemente separados . Un láser Nd:YAG estándar produce también una distribución de energía casi Gaussiana a lo largo del haz de luz, lo cual permite un enfoque óptimo y diámetros del área focal cercanas al límite de la difracción ( $< 10 \mu\text{m}$ ).

## **1.4 Ablación láser**

La ablación láser ocurre como un fenómeno de la interacción de la luz que emana del láser e impacta a la muestra, arrancando una muy pequeña cantidad de materia. En este fenómeno, la energía proveniente del láser es tan alta que no sólo calienta y funde la parte en contacto con el mismo, sino que también vaporiza a esta, provocando así una horadación sobre la superficie del material.

La radiación coherente del láser es enfocada por un sistema óptico en la región seleccionada de la muestra. Evapora una cantidad de sustancia que fluctúa entre nanogramos y microgramos. Este tipo de análisis es llamado por la IUPAC como un método de análisis ultramicro, por la mínima cantidad de muestra que se necesita.

Las características del cráter y de la nube láser formada sobre la superficie de la muestra dependen de la naturaleza del pulso láser, el material del analito y de la matriz que rodea al analito.

### 1.4.1.-Conceptos Básicos de la Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)

Se denomina LIBS, por sus siglas en inglés (laser-induced breakdown spectroscopy), a la espectroscopía de rompimiento inducido por láser, es una técnica de diagnóstico óptico para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental de una muestra. Se trata de un tipo de espectroscopía de emisión atómica (OES) que emplea un láser pulsado de alta potencia y una lente para enfocar ópticamente la radiación sobre la superficie o en el interior de una muestra. Debido a la alta concentración energética se logra vaporizar una porción de ésta y se produce un plasma de la misma composición y se obtiene información a partir del espectro de la luz emitida.

La ventaja de LIBS sobre otras técnicas analíticas, reside en su portabilidad y en la posibilidad de aplicarla en todo tipo de muestras, ya sea sólida, líquida o gaseosa, sin requerir preparación alguna.

Un dispositivo básico de LIBS se muestra en la Figura 1.4.1

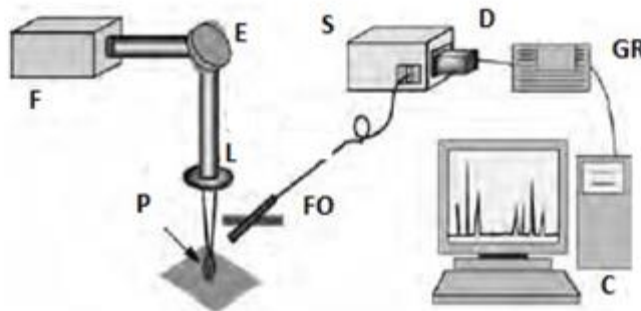


Figura 1.4.1

Esquema de un aparato simple para espectroscopía de rompimiento inducido por láser, donde se ilustran los principales componentes. F: Láser, S: Espectrógrafo, D: Detector/cámara, GR: Generador de Retrasos, FO: Fibra Óptica, L: Lente convergente, E: Espejo, C: Computadora y P: Plasma [2].

### 1.4.2 Características del LIBS

Para analizar una sustancia sólida, líquida o gaseosa, mediante la técnica de LIBS se hace incidir el haz de un láser pulsado de alta potencia en la superficie o en el interior de la muestra. La radiación es concentrada en un área específica utilizando una lente convergente.

Si la densidad de potencia recibida por la muestra es lo suficientemente alta, se produce la ablación de una pequeña porción de sustancia, la cual instantáneamente se calienta y da lugar a un plasma con una temperatura superior a los 10,000° C. A esas temperaturas el material ablacionado se disocia (ocurre el rompimiento) en especies excitadas iónicas y atómicas.

El plasma aparece a la vista como un destello brillante. La tasa inicial de expansión del plasma es de  $10^5$ -  $10^6$  m/s, por lo que la emisión está acompañada de un estruendo debido a la onda de choque que proviene del volumen focal. La radiación emitida, es colectada mediante fibra óptica y enviada a un dispositivo selectivo dispersivo de frecuencias, como un espectrógrafo, que se encuentra conectado a un detector, el cual suele ser una cámara de fotografía rápida CCD (Dispositivos de Cargas Acopladas) o ICCD (Dispositivo Intensificado de Cargas Acopladas).

Los principales parámetros que afectan el experimento son la energía del pulso, el intervalo de tiempo de observación y la geometría de la configuración de los dispositivos ópticos. La elección del arreglo experimental debe tener como objetivo la optimización de la reproducibilidad de las mediciones.

Un esquema de la evolución temporal de la emisión en LIBS se muestra en la Figura 1.4.2

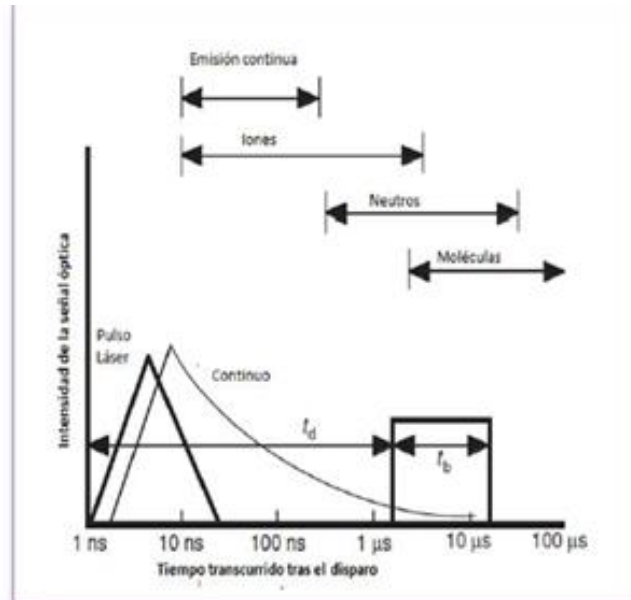


Figura 1.4.2

Períodos que siguen a la formación del plasma, durante los cuales predominan las emisiones de diferentes especies.  $t_d$  representa el retraso entre el disparo del láser y el inicio de la captura de la luz por el detector.  $t_b$  es el tiempo que permanece abierto el detector [1].

Existen muchas aplicaciones de LIBS para mediciones cualitativas y cuantitativas de elementos presentes en una amplia variedad de muestras, como son: sólidos metálicos y no metálicos, líquidos, gases o aerosoles. Aunque los análisis mediante LIBS de muestras metalúrgicas son los más utilizados.

La ablación de muestras sólidas generalmente implica la conversión de energía óptica a energía térmica vía la excitación de electrones, seguida de una vaporización y extracción de especies del volumen irradiado <sup>3</sup>. La radiación actúa sólo con los electrones localizados en la banda de conducción de una muestra sólida. Por lo tanto, el mecanismo de absorción de energía es diferente en materiales dieléctricos que en materiales metálicos.

## 2. Antecedentes

En el análisis de Plomo (y otros metales con consecuencias toxicológicas para el ser humano) en polímero de alta densidad, existen reportes previos de acoplamiento de ablación láser con técnicas analíticas, tales como los trabajos de Wolf (1998). En estos trabajos se realizó un análisis semicuantitativo para 10 elementos de interés: Al, Ba, Cr, Fe, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn y Sr, usando la técnica de ICP – MS. Los estándares usados fueron trazables al NIST. Los resultados obtenidos por Wolf y sus colaboradores, demostraron que las diferencias entre la técnica tradicional (consistente en carbonización seguida de digestión con ácido sulfúrico caliente, oxidación con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno), fueron comparables ( $\pm 30\%$ ), y la diferencia, según el autor, es despreciable en cada caso, si es que se consideran los errores inherentes dentro de cada técnica.

En 2003, Sellner, Hametner, Günther y Seebach analizaron manganeso y litio en poliestireno con un sistema LA-ICP-MS. De igual manera que los otros trabajos, también se llevó a cabo una verificación usando un espectrómetro IRIS/AP /ICP usando digestión asistida por microondas con una mezcla de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. El láser usado fue un excímero de ArF, integrado en un sistema de ablación comercial. LA-ICP-MS se obtuvo información detallada acerca de los cambios de concentración a niveles de 0.7-0.002% con una resolución de profundidad de menos de una micra y una resolución espacial de 10 micrómetros.

Más tarde, Resano, García Ruíz y Vanhaecke (2005), analizaron bolsas plásticas de polietileno usadas en los supermercados belgas, usando la técnica de espectroscopía de masas, basándose en la directriz europea de normas. Fue usado específicamente en polietileno de baja densidad, en forma de gránulos, o bien, directamente la pieza cortada. A diferencia de Wolf, las muestras fueron previamente limpiadas con ácido nítrico diluido y posteriormente con 10 disparos del láser previos a las mediciones (a excepción de las bolsas de polietileno, que fueron sometidas a limpieza por láser 3 con tres disparos, por ser estas muy

delgadas). La curva de calibración en este caso, fue hecha a partir de estándares certificados disponibles comercialmente (ERM-EC680 y ERM-EC681).

A manera de comparación, se llevaron a cabo análisis vía húmeda con digestión asistida por microondas, usando Indio como estándar interno. Se encontró una “correlación satisfactoria” entre los resultados con LA-ICP-MS y el método tradicional por vía húmeda, no siendo así para el plástico ABS, toda vez que los resultados tuvieron una buena correlación entre el valor obtenido y el valor calculado a partir del estándar certificado (Resano, García-Ruiz, & Vanhaecke, 2005).

La combinación del poder de la ablación láser (LA) con las técnicas analíticas de emisión óptica acopladas inductivamente a plasma (ICP-OES), dan como resultado una poderosa y rápida herramienta que permite un análisis cuantitativo, directo y confiable de muestras sólidas en un tiempo considerablemente más corto.

Es necesario contar con una referencia confiable para tomar el papel de punto de comparación entre el patrón de emisión atómica de una cantidad conocida de un elemento químico dentro de una matriz sólida. Además este patrón puede usarse para deducir la concentración dentro de la misma matriz y es un paso decisivo para ligar la intensidad de señal (medida en cuentas por segundo), con la concentración de la muestra.

### 3. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental se elaboró en dos partes. La primera es la que corresponde al procedimiento de preparación y digestión por microondas de las muestras comerciales de PVC grado médico y la cuantificación de plomo en PVC. Para esto se empleó Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

La segunda parte, corresponde a la cuantificación de plomo en muestras comerciales de PVC grado médico, empleando la técnica de Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).

Para construir la curva de calibración para LIBS y analizar cuantitativamente, se emplearon estándares sólidos de polímero de alta densidad. Para su elaboración se utilizó polietileno de alta densidad en polvo y carbonato de plomo; se propusieron concentraciones en partes por millón (ppm), las cuales se muestran en la Tabla 3.0

**Tabla 3.0- Concentración de Plomo de los estándares sólidos empleados**

<b>Estándar</b>	<b>Concentración de Pb (ppm)</b>	<b>Concentración de Pb (%w)</b>
Blanco	0	0
1	500	0.05
2	1000	0.1
3	2000	0.2
4	5000	0.5

Posteriormente se calculó la masa de polietileno de alta densidad necesaria para obtener los estándares con las concentraciones propuestas (Ver Tabla 3.0).



A continuación se muestra el cálculo:

Para el primer estándar se fijó una base de cálculo de 50 g de polietileno de alta densidad (HPDE), el 0.05% de esta masa corresponde a 0.025g calculando la masa total de carbonato de plomo necesaria, tenemos:

$$\text{Masa molecular de } PbCO_3 = 267.2 \text{ g/mol}$$

$$0.025gPb \left( \frac{1molPb}{207.2gPb} \right) = 0.000120molPb$$

$$0.000120molPb \left( \frac{1molCO_3Pb}{1molPb} \right) \left( \frac{267.2gCO_3Pb}{1molCO_3Pb} \right) = 0.0322gCO_3Pb$$

Para cada estándar se realizó el mismo procedimiento, los resultados se muestran en la Tabla 3.0.1.

**Tabla 3.0.1 Registro de preparación de los estándares sólidos de HDPE a partir de  $CO_3Pb$**

Concentración de Pb (%w)	Base de cálculo (g)	Pb teórico (g)	Pb real(g)	$PbCO_3$ teórico (g)	$PbCO_3$ real(g)
0.05	50	0.025	0.025	0.032	0.032
0.1	25	0.025	0.025	0.032	0.032
0.2	25	0.05	0.0499	0.064	0.064
0.5	25	0.125	0.125	0.16	0.16

Cada mezcla se introdujo en una bolsa hermética donde se homogeneizó mediante agitación constante durante 20 minutos, después se pasó a un equipo mezclador-extrusor, los parámetros de operación del equipo se muestran en la Tabla 3.0.2

**Tabla 3.0.2 Parámetros utilizados en el mezclador-extrusor**

Temperatura del rotor	170°C
Temperatura del cabezal	190 °C
Porcentaje de salida del motor	32 %

El hilo del polímero que salía del equipo era cortado en finos trozos para ser trasladado a otra bolsa y ser mezclado manualmente una vez más antes de ser pasado por el extrusor de nuevo. Esto para obtener una mejor homogenización.

El proceso de fusión de los estándares sólidos fue llevado a cabo con una prensa caliente, (Carver modelo 2697) usando moldes de acero en forma de barras y, para evitar el contacto directo con el acero de la plancha, se colocaron hojas de acetato comercial arriba del molde y abajo del mismo.

Las condiciones de fusión dentro de la plancha, fueron:

Temperatura de las placas: 230°C

Presión: 2.5 toneladas

Tiempo entre las placas: 15 minutos

Entre cada fusión, se purgó el molde con HDPE virgen, a fin de evitar contaminación por la fusión inmediatamente anterior; siguiendo el objetivo de no contaminación, se cuidó que el orden de fusión fuera ascendente respecto a la concentración de plomo.

### 3.1.-Preparación, Digestión por microondas y Cuantificación de Plomo empleando ICP.

La digestión de las muestras comerciales se llevó a cabo en un sistema de preparación de muestras asistido por microondas (Anton-Paar modelo Multiwave 3000) con carrusel de 16 reactores.

Se seleccionó en la base de datos del software el método correspondiente a PVC el cual se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1 - Método pre-establecido para la digestión de PVC en un microondas Anton-Paar modelo Multiwave 3000 y carrusel de 16 reactores**

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
<b>Masa de la muestra</b>	0.100 g
<b>Reactivos</b>	HNO <sub>3</sub> , 6 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2 mL HCl, 1 mL HF 1 mL
<b>Potencia</b>	1200 W
<b>Mantenimiento</b>	30 minutos
<b>Presión</b>	40 bares

Para que la digestión se realice de forma adecuada, se requiere que la muestra se encuentre en pequeñas partículas. Para esto se extrajo de cada muestra rebaba con una licuadora industrial. Para hacer la pulverización se vació la muestra en la cámara de la licuadora, se agregó nitrógeno líquido con ayuda de un Dewar y posteriormente se licuó.

Una vez obtenida la rebaba se pesó dentro de los contenedores (reactores) del horno de microondas. Después de haber pesado cada muestra, se llevan los contenedores a una campana de extracción para agregar los ácidos y ser

ensamblados para introducirse al carrusel y empezar el programa de digestión durante 40 minutos.

Terminando el ciclo de digestión, se sacan las muestras y se aforan a 100 mL, para posteriormente ser analizadas por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Se usó un ICP marca Perkin Elmer modelo Optima 4300 y software versión 3.4, en la Tabla 3.1.2 se muestran los parámetros de operación:

**Tabla 3.1.2 - Parámetros de operación del ICP que se emplearon para el análisis cuantitativo**

<b>Nebulizador</b>	0.5 L/ min
<b>Potencia</b>	1350 W
<b>Réplicas</b>	3
<b>Tiempo de exposición (dwell time)</b>	10050 ms
<b>Modo de detección</b>	Axial
<b>Argón de alta pureza</b>	80 psig

Para construir la curva de calibración para el análisis cuantitativo se prepararon estándares acuosos a partir de un “Atomic Spectroscopy Standard” de la marca PerkinElmer, concentración  $100^{\mu g}/L$ ; las concentraciones de los estándares se muestra en la Tabla 3.1.3.

**Tabla 3.1.3- Concentraciones de los estándares acuosos para construir la curva de calibración para el análisis cuantitativo por ICP**

<b>Estándar</b>	<b>Concentración (ppm)</b>
<b>Blanco</b>	0
<b>1</b>	0.01
<b>2</b>	0.1
<b>3</b>	0.5
<b>4</b>	1

### 3.2.- Cuantificación de plomo en PVC, empleando la técnica de Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).

Se desea optimizar el dispositivo experimental, así como establecer los límites de detección de los elementos estudiados con la técnica de LIBS. Es necesario, por tanto, maximizar la relación Señal- Ruido (S/R), que es el cociente de la magnitud del pico de la línea de emisión entre la desviación estándar de la señal de fondo o ruido adyacente a la línea. Para esta finalidad, se requiere captar la mayor cantidad posible de luz del plasma, pero cuidando la integridad de la fibra óptica.

En la Figura 3.2 se muestra el esquema del dispositivo experimental que se empleó y las especificaciones del equipo.

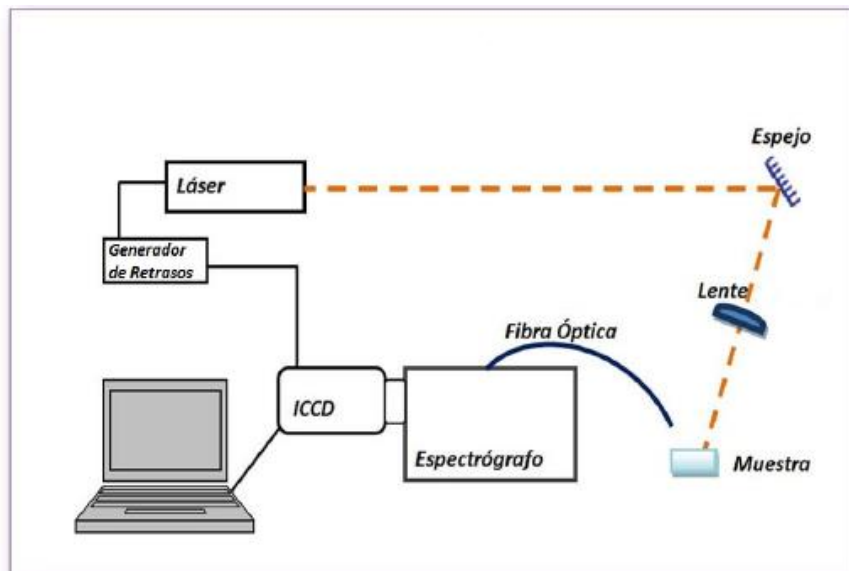


Figura 3.2.- Dispositivo experimental para analizar trazas de Pb en polímero de alta densidad.

**Tabla 3.2.-Especificaciones del equipo experimental (LIBS) empleado en las mediciones.**

<b>Equipo</b>	<b>Descripción</b>
Láser Pulsado Nd: YAG (dopaje con Neodimio y Granate compuesto por óxidos de Itrio y Aluminio).	Continuum, modelo Surelite III. Operó en su longitud de onda fundamental de 1064 nm.
Espectrógrafo (Separar la luz en las diferentes longitudes de onda)	SpectraPro-2500i de tipo Czerny-Turner con una rejilla con 1800 líneas por milímetro.
Cámara CCD Intensificada	ICCD Princeton Instruments, PI-MAX, captura la distribución bidimensional de la luz en un arreglo de 1024x1024 pixeles.
Generador de pulsos con retraso variable (GR)	Generador de retrasos Berkeley Nucleonics, modelo 575-8C.
Lente convergente	Plano convexo de 10 cm de distancia focal.
Fibra Óptica	Compatible con espectrógrafos SpectraPro y se trata de un arreglo de 19 fibras cada una con un diámetro de 200 $\mu\text{m}$ .

Para construir la curva de calibración para el análisis cuantitativo se emplearon los estándares mencionados en la Tabla 3.0. Se colocaron todos los estándares sobre una placa de aluminio y se ablacionaron con los mismos parámetros que se establecieron después de la optimización.

## 4. Resultados

### 4.1- Resultados Empleando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

En el Figura 4.1 se muestra la intensidad de la señal en función de la longitud de onda. Se observa la línea espectral característica del Pb (220.353 nm) para los distintos estándares analizados por ICP. Los parámetros empleados son los citados en la Tabla 3.1.2; como el equipo es semi-automatizado, establece los parámetros óptimos donde detecta la mejor señal recibida.

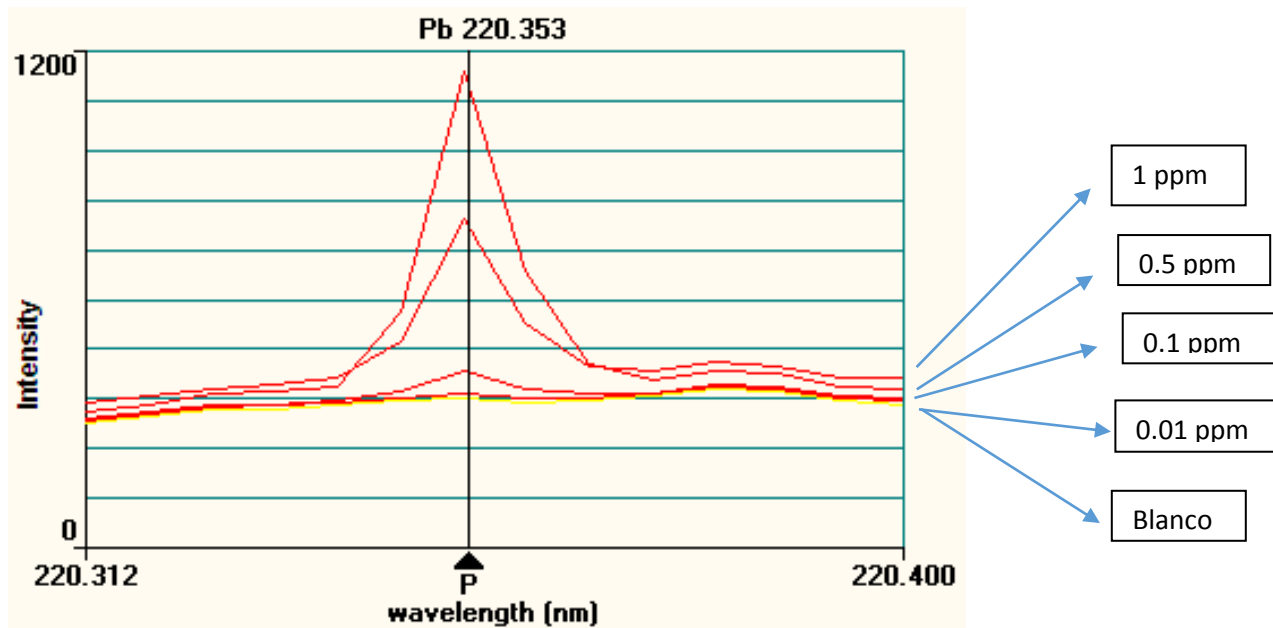


Figura 4.1.- Intensidad de la señal en función de la longitud de onda, se muestra la línea espectral del plomo (220.353nm).

De acuerdo a las mediciones realizadas empleando ICP a los estándares mencionados en la Tabla 3.0 se construyó una curva de calibración, graficando la intensidad de la señal en función de la concentración de los estándares; la curva se muestra en el Figura 4.1.1.



Se calculó el límite de detección (LOD), que indica la menor concentración que puede ser medida con razonable certeza mediante un procedimiento analítico determinado. Este se determinó de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como:

$$LOD = 3.3 \sigma$$

Donde:

3.3= Valor constante que corresponde al 90% de confiabilidad de acuerdo a la UIPAC

$\sigma$  = Desviación estándar de las mediciones o ruido de fondo.

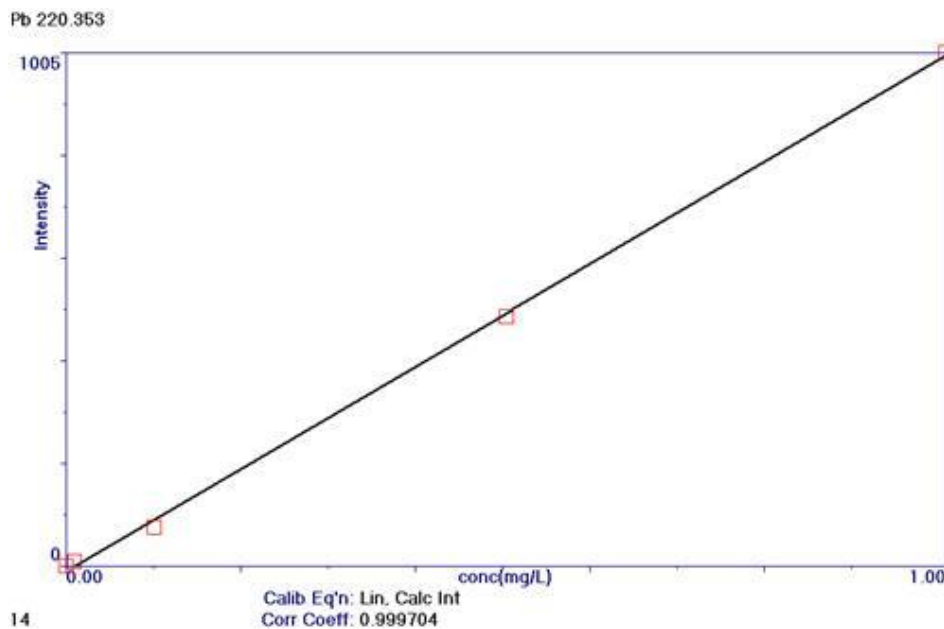


Figura 4.1.1.- Curva de calibración para PVC empleando ICP

A partir de nuestros resultados obtenidos en la curva de calibración y empleando los valores que determina el programa WinLab 32 se calculó el LOD para nuestra técnica de ICP:

$$LOD = 3.3 * 15.15; 0.5 \text{ ppm}$$

Con la curva de calibración obtenida (Figura 4.1.1) por **ICP** dio pauta para la lectura por triplicado de cinco muestras comerciales (Ver Tabla 4.1), se emplearon los mismos parámetros citados en la Tabla 3.1.2.

**Tabla 4.1 - Muestras comerciales analizadas**

<b>Película plástica</b>	<b>Muestra comercial</b>
Película Plástica 1	1
Película Plástica 2	2
Película Plástica 3	3
Película Plástica 4	4
Película Plástica 5	5

En los Figuras 4.1.2- 4.1.6 se muestran los resultados obtenidos del análisis cuantitativo realizado a las muestras comerciales.

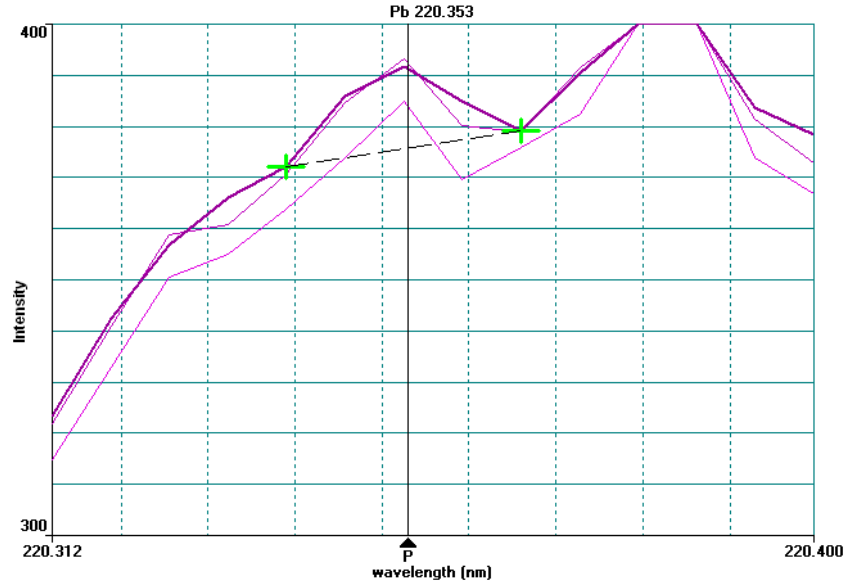


Figura 4.1.2 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 1, se muestra la línea espectral del Pb (220.353\_nm).

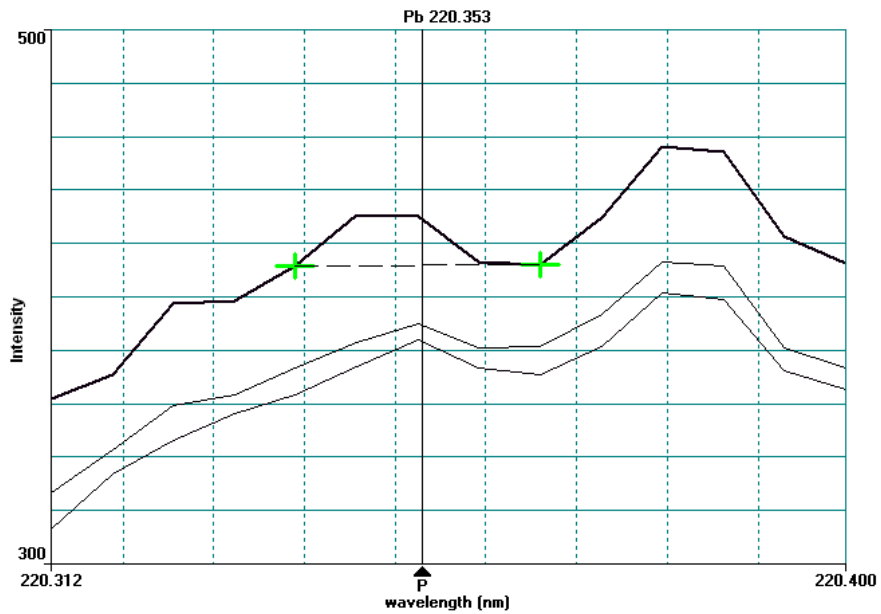


Figura 4.1.3 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 2, se muestra la línea espectral del Pb (220.353\_nm).

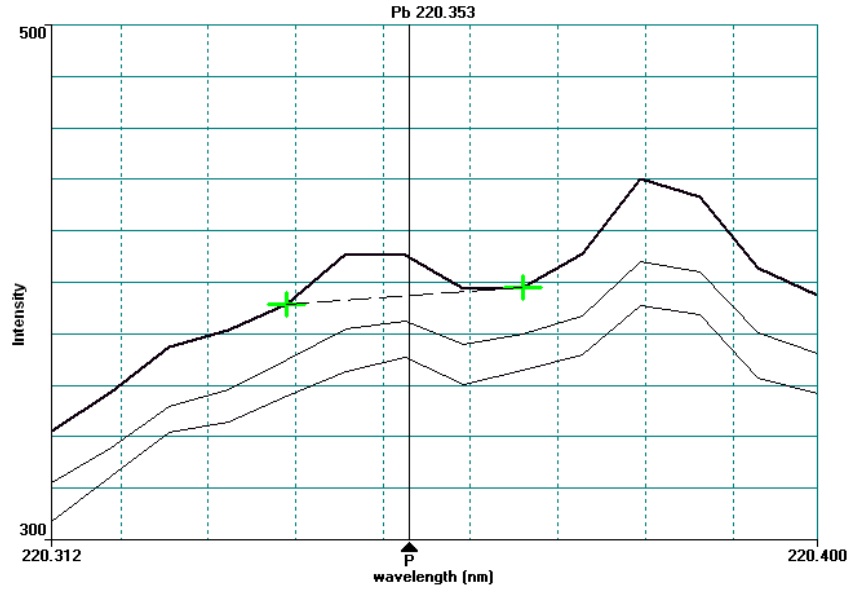


Figura 4.1.4 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 3, se muestra la línea espectral del Pb (220.353\_nm).

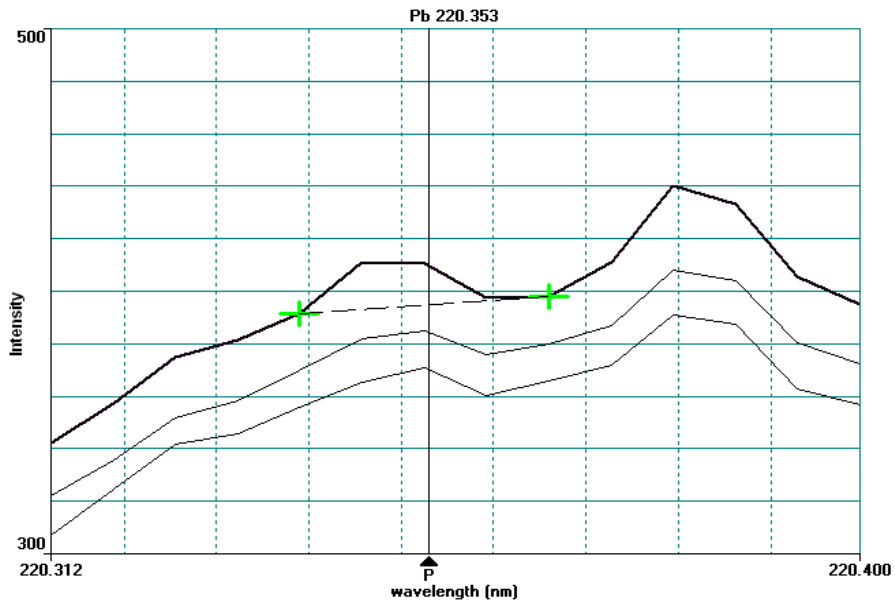


Figura 4.1.5 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 4, se muestra la línea espectral del Pb (220.353\_nm).

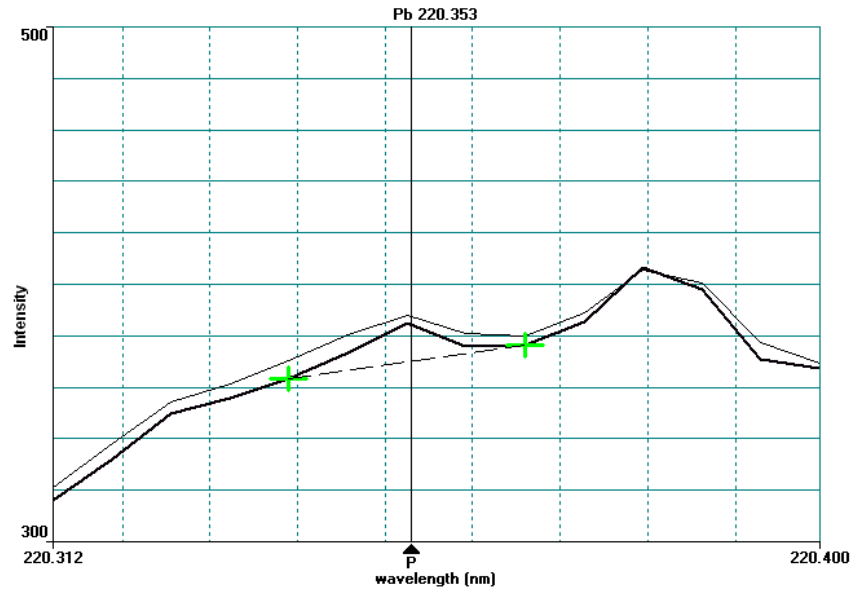


Figura 4.1.6 - Espectro obtenido por ICP para la muestra comercial 5, se muestra la línea espectral del Pb (220.353 nm).

En la Tabla 4.1.1 se muestran los resultados cuantitativos de las muestras comerciales para los elementos Calcio/Zinc, esto comprueba, que estos elementos son parte de su sistema estabilizador. Mientras que el Hierro es un elemento que se encuentra presente en la mayoría de los polímeros.

Tabla 4.1.1- Resultados para el sistema estabilizador Calcio/Zinc empleado en el PVC

Muestra Comercial	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)
1	75.67	62.07	255.3
2	143.18	99.65	260.86
3	194.75	134.5	168.94
4	66.53	103.55	161.74
5	71.98	39.39	208.24
<b>LOD (ppm)</b>	0.5	0.5	0.5

#### 4.2.- Resultados Empleando Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).

A continuación se presentan gráficos en los cuales se muestra la optimización de la energía de ablación sobre una muestra de polietileno de alta densidad con 0.2% en peso de Pb. Este proceso se realizó utilizando la emisión de la transición 405.78 nm, correspondiente al Plomo, esta es la longitud de onda para el Pb con la que se han realizado distintas investigaciones porque es la línea más sensible para la técnica de LIBS<sub>27</sub>. El objetivo es identificar la energía con mayor señal y menor variación.

En el Figura 4.2 se muestra el comportamiento de la señal del láser para distintas energías de ablación eliminando el ruido de fondo y re-escalando en la longitud de onda de interés para el plomo (405.78nm).

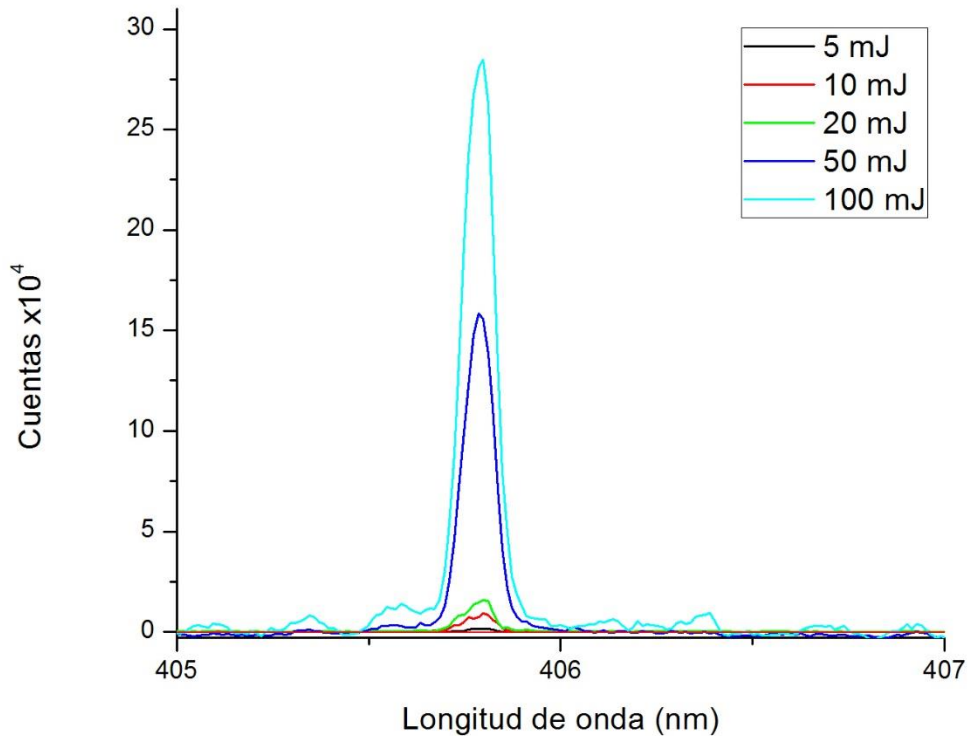


Figura 4.2.- Variación de la energía de ablación del láser para una muestra con 0.2% w de Pb, en la longitud de onda de interés y eliminando el ruido de fondo.

La siguiente parte fue calcular la relación señal-ruido, porque lo que se busca es guardar una buena proporción entre la intensidad de la línea respecto al ruido de fondo. Al aumentar el número de acumulaciones, se logra que el ruido tenga menos influencia en la medición. En este trabajo se elige hacer una acumulación de 20 espectros en cada medición para mejorar la reproducibilidad del experimento.

Para determinar el ruido, se elige una zona del espectro donde no haya líneas espectrales. Esta zona se grafica y se calcula la desviación estándar ( $\sigma$ ) del ruido de fondo. La señal es el número de cuentas que se obtiene en cada punto. Así, la relación señal-ruido es el cociente de las cuentas entre el ruido o señal de fondo.

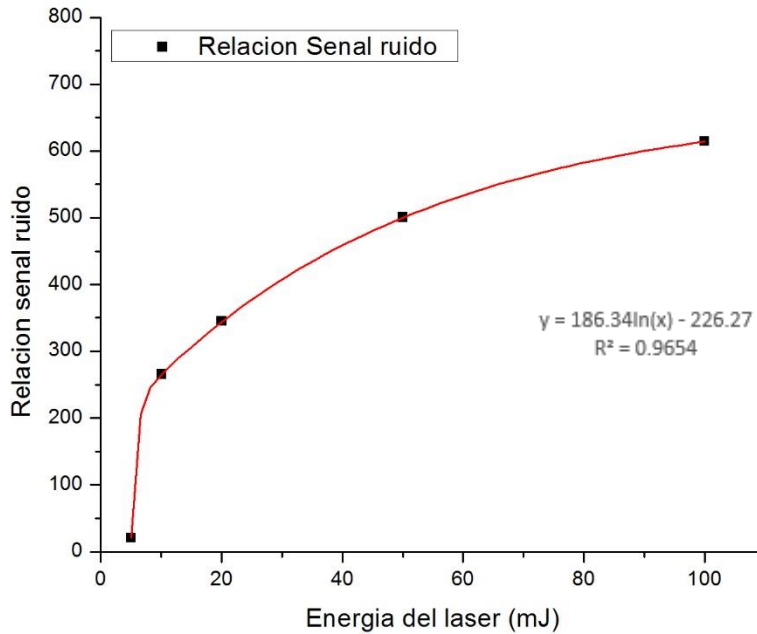
En la Tabla 4.2 se muestra la relación señal-ruido en función de la energía de ablación láser para una muestra con 0.2 % w de Pb.

Se calculó un valor promedio de la relación señal-ruido para considerar todos los datos obtenidos, se muestran a continuación.

**Tabla 4.2 .- Valor promedio de la relación señal-ruido calculada para distintas energías del láser**

<b>Energía del láser (mJ)</b>	<b>Relación señal/ruido (<math>\bar{X}</math>)</b>
5	20
10	265
20	344
50	500
100	614

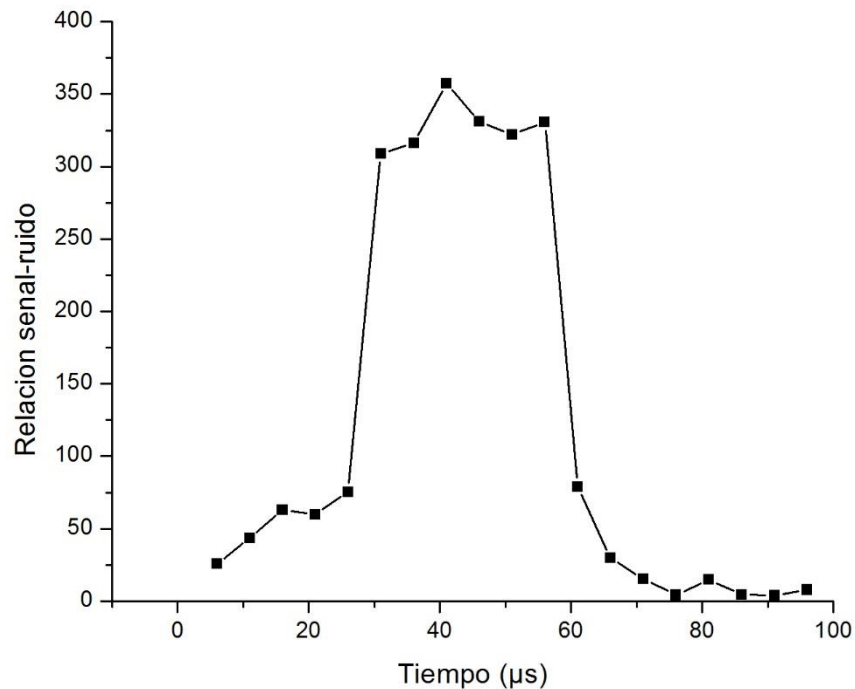
En la Figura 4.2.1 se muestra la relación señal-ruido en función de la energía para una muestra con 0.2 % w de Pb.



**Figura 4.2.1- Relación señal ruido en función de la energía de ablación del láser para una muestra con 0.2% w de Pb**

Para optimizar el tiempo de adquisición, se grafica la relación señal-ruido en función del tiempo de retraso luego de que se dispara el láser con una energía de 100 mJ (Ver Figura 4.2.2). Así cada punto fue obtenido con un tiempo de exposición de 5  $\mu$ s con separación temporal también de 5  $\mu$ s. Luego la señal obtenida se toma a partir del valor máximo del espectro. Para determinar el ruido se gráfica el espectro del que se obtuvo la mejor señal; se elige una zona sin líneas espectrales, se grafica y se calcula la desviación estándar ( $\sigma$ ) =ruido. Finalmente el cociente del valor máximo de la señal y el ruido calculado, es la relación señal-ruido para un tiempo determinado; se determina esta relación para cada tiempo propuesto y se grafica.





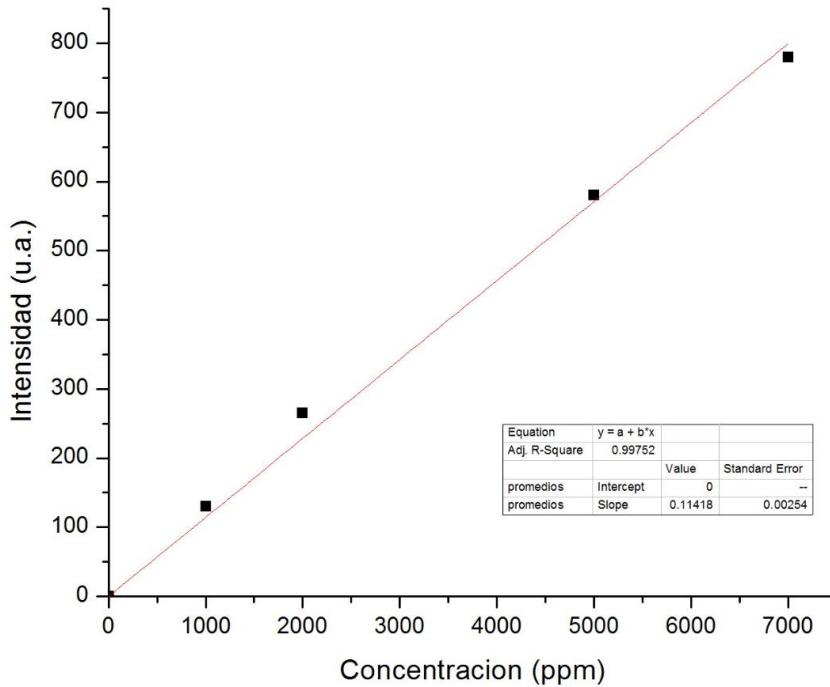
**Figura 4.2.2- Relación señal ruido en función del tiempo para una muestra con 0.2% w de Pb.**

De acuerdo a las pruebas realizadas empleando LIBS para optimizar la energía del láser y tiempo de adquisición de los datos, se seleccionaron los siguientes parámetros para ablacionar los estándares faltantes (Ver Tabla 4.2.1) y construir una curva de calibración que permita hacer un análisis cuantitativo.

**Tabla 4.2.1 - Parámetros utilizados para la ablación de estándares y muestras**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Energía de ablación	50 mJ
Número de Acumulaciones	20
Rendija de entrada	80 $\mu\text{m}$
Rejilla	1800 líneas por mm
Intensificador de señal	150
Q-switch	417 $\mu\text{s}$
Longitud de onda del láser	1064 nm
Frecuencia del láser	1Hz
Retraso del disparo (gd)	6 $\mu\text{s}$
Tiempo de obturación (gw)	50 $\mu\text{s}$

A continuación se muestra la curva de calibración (Figura 4.2.3 ) obtenida a partir de ablacionar los estándares con los parámetros antes citados. Cada punto experimental fue obtenido con el promedio de dos mediciones de 20 adquisiciones cada una, para mejorar la repetibilidad del experimento.



**Figura 4.2.3- Curva de calibración para polietileno de alta densidad empleando LIBS**

A partir de los valores obtenidos en la curva de calibración y empleando el programa Origin Pro8 , se calculó el límite de detección:

$$\text{LOD}=3.3*254; 8.38 \text{ ppm}$$

Con la curva de calibración obtenida (Figura 4.2.3) por **LIBS** dio pauta para la lectura de cinco muestras comerciales (Ver Tabla 4.1), se emplearon los mismos parámetros del láser citados en la Tabla 4.2.1 los espectros obtenidos se muestran de la Figuras 4.2.4-4.2.8.

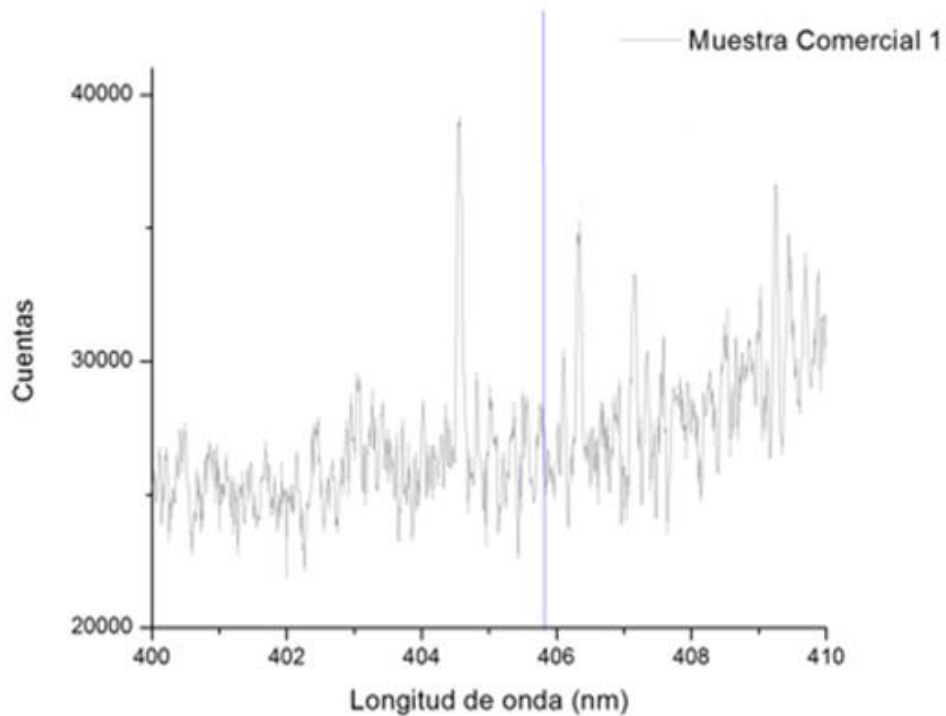


Figura 4.2.4- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 1, se observa la línea espectral del Plomo 405.78

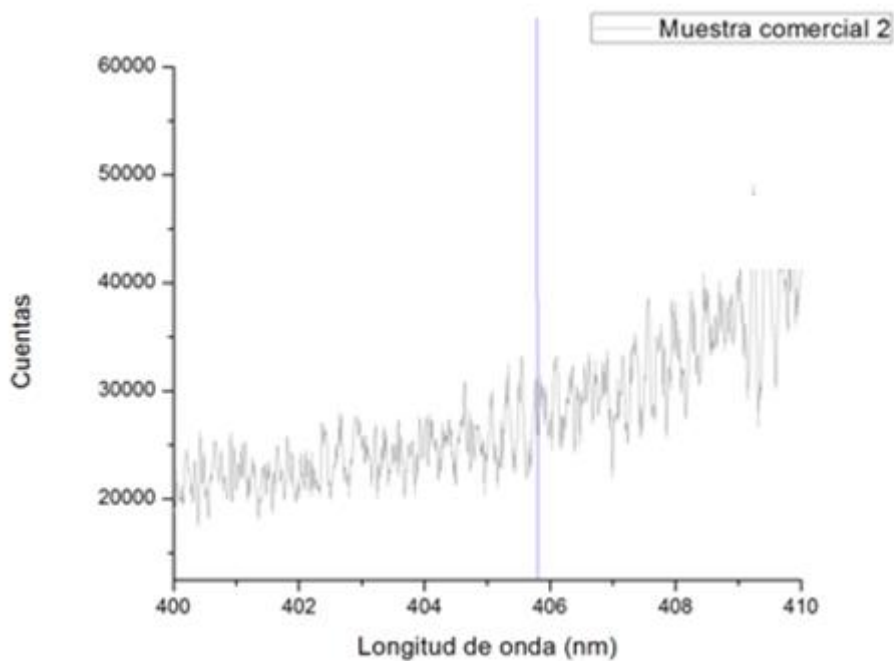


Figura 4.2.5 - Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 2, se observa la línea espectral del Plomo 405.78

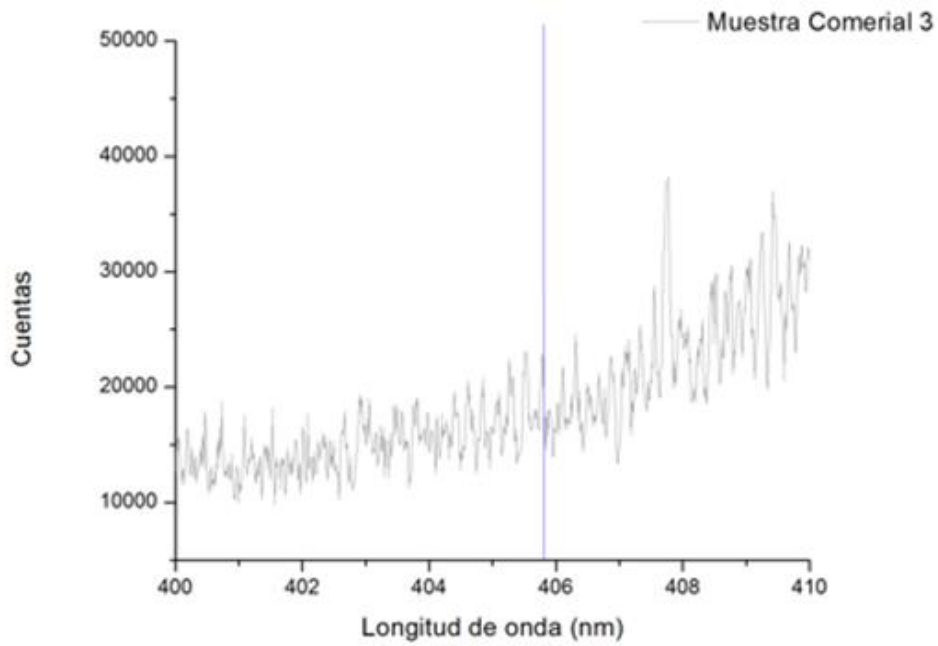


Figura 4.2.6- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 3, se observa la línea espectral del Plomo 405.78

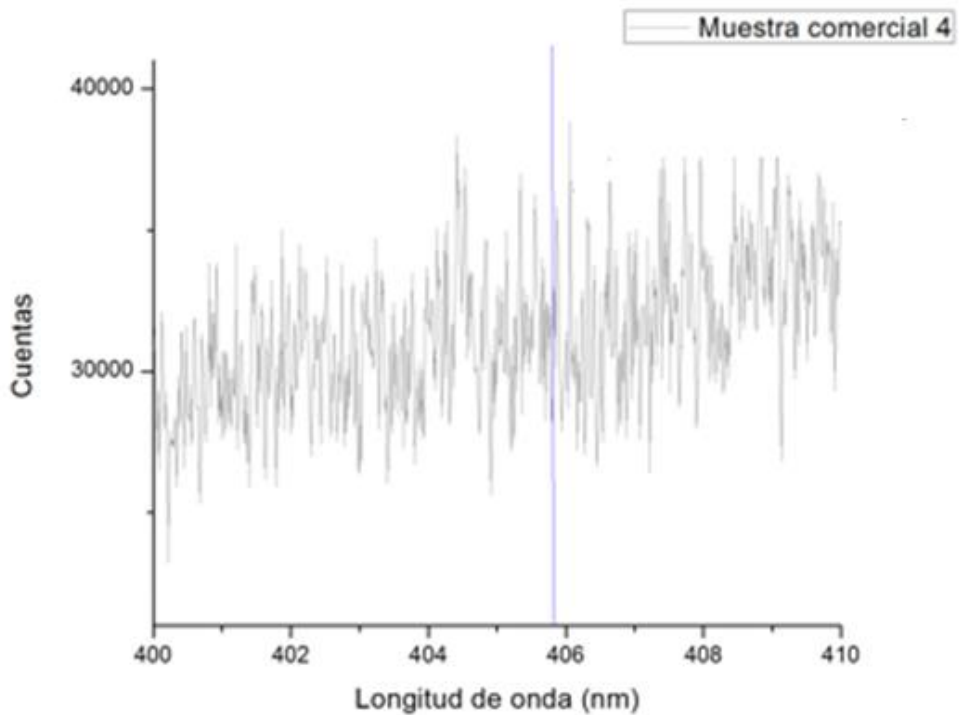
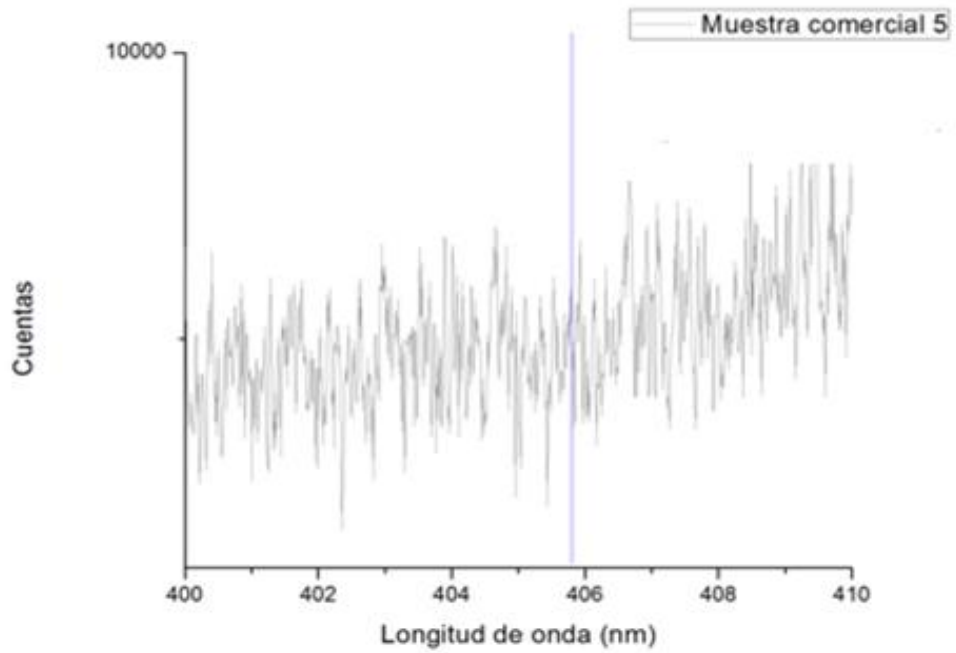


Figura 4.2.7- Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 4, se observa la línea espectral del Plomo 405.78



**Figura 4.2.8 - Espectro obtenido ablacionando con láser (LIBS), la muestra comercial 5, se observa la línea espectral del Plomo 405.78**

## 5. Análisis y Discusión

### 5.1- Análisis y Discusión Empleando Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

En el Figura 4.1, es posible apreciar que el área bajo la curva de los espectros aumenta de manera proporcional a la concentración del estándar. Así, el área bajo la curva del estándar con concentración de 1 ppm es el doble del área bajo la curva del estándar de 0.5 ppm. Esto se cumple porque a mayor concentración del elemento, mayor luz es emitida durante el proceso de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente ICP.

Para realizar un análisis cuantitativo, es necesario construir una curva de calibración para usarla de referencia. Para su construcción, se gráfica la señal obtenida en función de la concentración del elemento que se quiere cuantificar. De esta relación es posible determinar la sensibilidad de la técnica que se está empleando y el límite de detección del mismo (LOD). *Si las condiciones de análisis permanecen fijas y sólo de esta manera, la distribución de los elementos en los diferentes estados de excitación, así como los estados de ionización pueden considerarse iguales.* Entonces, será posible cuantificar un elemento minoritario en una matriz determinada, al contar con una curva de calibración para una de sus transiciones características. De acuerdo a las mediciones realizadas empleando ICP a los estándares mencionados en la Tabla 3.1.3 se construyó una curva de calibración, graficando la intensidad de la señal en función de la concentración de los estándares; la curva se muestra en el Figura 4.1.1.

En general, en las Figuras 4.1.2- 4.1.6 se observa que el área bajo la curva que existe es casi nula, considerando que a ese valor hay que restarle el ruido de fondo y el área negativa. Esto indica que de acuerdo a nuestro límite de detección (LOD) de 0.5 ppm, calculado a partir de nuestra curva de calibración, ninguna de las muestras comerciales analizadas contiene plomo por encima de nuestro límite de detección del equipo.

## **5.2. Análisis y Discusión Empleando Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).**

En el Figura 4.2 se observa la variación de las intensidades de la señal en función de la energía. Se aprecia que la relación para la emisión obtenida es directamente proporcional a la energía depositada. En consecuencia la mayor señal se obtiene con una energía de ablación de 100 mJ. En el Figura 4.2.1 se muestra la relación señal-ruido en función de la energía. En este, se observa que la función sigue un comportamiento logarítmico, donde la energía de 50 y 100 mJ presenta el mejor incremento respecto a las demás.

Al aumentar la relación señal-ruido obtenemos una línea espectral con mayor intensidad respecto al ruido del fondo. Se seleccionó como “óptimo” la energía de 50 mJ porque presentó un incremento en su relación señal-ruido y guarda una buena relación con la concentración de la muestra; por tanto se puede emplear para la medición y calibración del plomo. Adicionalmente el daño producido a la muestra es menor usando esta energía.

En el Figura 4.2.2 se muestra la relación señal-ruido en función del tiempo para una energía de 100 mJ. Se observa que durante los primeros microsegundos la emisión es relativamente baja, alcanzando su valor máximo en el rango de 30-60  $\mu$ s; este es el tiempo óptimo para realizar la adquisición de datos. Desde el punto de vista físico lo que ocurre es que el plasma deposita su energía en un tiempo de algunos nanosegundos. Luego, ocurre una expansión del plasma y consecuente enfriamiento. Así luego de algunas decenas de microsegundos, el plasma se recombina y se tiene un gas excitado que da lugar luego a la emisión electrónica analizada. Finalmente se observa una disminución paulatina de la relación señal-ruido respecto al tiempo debido al enfriamiento del plasma.

En general, en las Figuras 4.2.4-4.2.8. se observa que no hay línea espectral en la longitud de onda característica del plomo (405.8 nm); de acuerdo a nuestro límite de detección (LOD) de 8.38 ppm, calculado a partir de nuestra curva de



calibración. Ninguna de las muestras comerciales analizadas contiene plomo por encima de nuestro límite de detección del equipo.

A continuación se presenta la comparación de las dos técnicas empleadas para el análisis cuantitativo de plomo en bolsas de PVC para transporte, almacenamiento y manejo de sangre.

**Tabla 5.2.- Comparación de las técnicas empleadas para realizar el análisis cuantitativo**

<b>TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA</b>	<b>ICP</b>	<b>LIBS</b>
<b>VENTAJAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil introducción de muestra.</li> <li>• Análisis cuantitativo y multi-elemental.</li> <li>• Alta sensibilidad</li> <li>• Límites de detección bajos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se aplica a cualquier materia (sólido, líquido, gas, conductor o no conductor)</li> <li>• Análisis cuantitativo de varios elementos a la vez.</li> <li>• No requiere preparación de la muestra; análisis en pocos minutos.</li> <li>• Permite realizar análisis in-situ.</li> <li>• El uso de la fibra óptica permite analizar la emisión a distancia</li> <li>• Técnica no destructiva</li> </ul>

<b>DESVENTAJAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difícil y tardado proceso de digestión de muestras.</li> <li>• La técnica no es portable.</li> <li>• Se necesitan varios insumos para todo el procedimiento.</li> <li>• El análisis se obtiene en un par de horas por lo complicado de la metodología.</li> <li>• Técnica Destructiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja sensibilidad</li> <li>• Límites de detección altos.</li> <li>• Optimización de parámetros compleja.</li> </ul>
--------------------	---	--

De acuerdo a la Tabla 5.2, es posible observar que cada técnica tiene ventajas y desventajas y que cual sea la que se elija se deben de tomar estas consideraciones; no obstante, ambas cumplieron con el objetivo inicial de analizar cuantitativamente el Plomo en las muestras, con un coeficiente de correlación, reproducibilidad y límite de detección aceptable.

## 6. Conclusiones

Las técnicas empleadas para el análisis cuantitativo de plomo en las bolsas para el transporte, almacenamiento y manejo de sangre se deben de realizar en productos ya terminados. En este caso solo se buscó analizar la película plástica antes de la fabricación del producto, ya que la elaboración de la bolsa no modifica las características finales del material.

La prueba de cuantificación de metales pesados se menciona en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos. La información que presentan las monografías utilizadas de la FEUM no es detallada, por lo que la interpretación depende de quién la lea. Además no especifican el número de muestras que se necesitan para la realización de las pruebas.

Finalmente, en este trabajo experimental se proponen dos técnicas distintas que actualmente no se emplean en la industria, para el análisis de metales en bolsas para el transporte, almacenamiento y manejo de sangre; esperando que en un futuro cercano se apliquen.

- Se estableció un procedimiento de digestión para PVC grado médico comercial y se desarrolló una metodología usando ICP y LIBS para cuantificar el Pb en estándares y muestras comerciales.
- Se optimizó la energía de ablación del láser y tiempo de adquisición de datos, respecto a su relación señal-ruido.
- Con los parámetros optimizados y establecidos, se construyó una curva de calibración lineal para cada técnica y fue posible analizar muestras comerciales de PVC grado médico.
- Todas las muestras comerciales analizadas no presentan concentración de plomo por encima del límite de detección de las técnicas empleadas.

## Bibliografía.-

1. Bahadur, P. and N.V. Sastry. Principles of polymer science. Segunda. Harrow: Alpha Science International, 2005.
2. Bäuerle, D. (s.f.). *Laser processing and chemistry* (Segunda ed.). Alemania: Springer.
3. Bian Q. Z., Koch J., Linder H., Berndt H., Hergenröder R. and Niemax K., *Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom, 20 (2005).
4. Billmeyer, Fred Wallace. Ciencia de los Polímeros. España: Reverté, 2004.
5. Broekaert, J.A.C. *Analytical atomic spectrometry with flames and plasma*. Weinheim Chichester: Willer-VCH;John Wiley distributor, 2005.
6. Conger R. P., *Physics of Solid State Laser Materials*, 1998, Springer, USA.
7. Corney, A. (1977). *Atomic and laser spectroscopy* (Primera Edición ed.). Nueva York, Estados Unidos: Claredon Press.
8. FEUM (Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos) 6ª. Ed. MGA 0561.
9. Hecht, Jeff. *The Laser Guidebook*, 2ª. New York: McGrew-Hill, 1992
10. ISO 3826-1. Plastics collapsible containers for human blood and blood components. Part 1. Conventional containers.
11. Keliher P. N., Wohlers C. C., *Echelle Grating Spectrometers in Analytical Spectrometry* Anal. Chem. 48 (1973).
12. Lajunen, L., & Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission* (Segunda Edición ed.). Cambridge, Reino Unido: The Royal Society of Chemistry.
13. Mönke-Blankenburg, L. (1989). *Laser microanalysis*. John Wiley & Sons.
14. Muncheryan. (1979). *Laser technology*. Indianapolis, USA: Wiley Sams & Co. Inc.
15. Nicholson. J. W. and Royal Society of Chemistry (Great Britain). The chemistry of polymers. Cambridge, U.K. Royal Society of Chemistry, 1997.

16. NORMA Oficial Mexicana NOM-139-SSA1-1995, Que establece las especificaciones sanitarias de las bolsas para recolectar sangre.
17. NORMA Oficial Mexicana NOM-140.-SSA1-1995, Que establece las especificaciones sanitarias de las bolsas para fraccionar sangre.
18. Omenetto, N. (Mayo de 1998). Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: where, when and why. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 13, 385-399.
19. Pavia, & Lampmann. (2009). *Introduction to spectroscopy*. Estados Unidos.
20. Phipps, C. (Ed.). (Santa Fe). *Laser ablation and its applications*. Springer.
21. Russo, R., Mao, X., & González, J. (24 de Mayo de 2002). Laser ablation in analytical chemistry - a review. (G. D. Christian, & J.-.. Kauffmann, Edits.) *Talanta*, 57(3), 425-451.
22. Skoog, D.A., F.J. Haller, et al. *Principios de análisis instrumental*. Madrid: McGraw-Hill, 2001.
23. Stephanie Yris Flores Dueñas, Evaluación Avanzada de Películas Comerciales de Policloruro de Vinilo (PVC) Grado Médico, Tesis, México 2013.
24. Urech, L., Lippert, T., Phips, C., & Wokaun, A. (2007). Polymer ablation, from fundamentals of polymer design to laser plasma thruster. *Applied surface science*, 6409-6415.
25. Weber, Marvin. *Handbook of Lasers*. Boca Raton: CRC Press, 2001.
26. Wolf, R., Tomas, C., & Bohlke, A. (1998). Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ACP-MS. *Applied Surface science*, 299-303.
27. Applied photonics (En línea) (Citado el: 6 de mayo de 2014)  
<http://www.appliedphotonics.co.uk/elements/lead.htm>
28. biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08\_0639\_Q.pdf (En línea)(Citado el 25 de octubre de 2014)