

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



METODOS Y DETERMINACION COMPARATIVA  
DE COBRE EN ALIMENTOS ENLATADOS

T E S I S  
Que Para Obtener el Título de:  
Q U I M I C O  
P r e s e n t a

MARIA DEL PILAR LUEVANO MIRANDA

México, D. F.,

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

TESIS 1978  
ADG ~~M.T. 266~~ 259  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

Presidente : Prof. Enrique García Galeano  
Vocal : " Francisco Fernández Noriega  
Secretario : " Carlos Romo Medrano  
1er.Suplente : " Angela Sotelo  
2do.Suplente : " Rubén Berra García y Coss

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Facultad de Química. Laboratorio de Análisis Instrumental.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

María del Pilar Luévano Miranda.

ASESOR DEL TEMA:

I.Q. Francisco Fernández Noriega.

A la memoria de mi padre.

Sr. Alberto Sigler O.

A mi madre con profundo cariño.

Sra. Concepción M. vda. de Sigler.

A Pili.

A mis hermanos.

Al Ing. Cesar Gordillo Vives.

Con sincero agradecimiento.

Al Ing. Francisco Fernández N.

Por su valiosa ayuda para la -  
realización de este trabajo.

## I N D I C E

		Pag.
I	Introducción	1
II	Generalidades	3
II.1	Contaminación metálica de alimentos	11
III	Toxicología	18
III.1	Tolerancia al cobre	22
III.2	Observaciones sobre el enlatado de jugos de frutas.	25
IV	Discusión de la técnica y elección del método.	32
IV.1	Método colorimétrico	36
✓ IV.2	Método de espectrofotometría de absorción atómica.	38
V	Parte experimental	47
VI	Conclusiones	57
VII	Bibliografía	60

CAPITULO I

INTRODUCCION



## I Introducción.

Aunque el nivel promedio de nutrición en los grandes y pequeños países civilizados nunca ha sido el más alto, las poblaciones especialmente la gente de edad avanzada, padece de muchas enfermedades causadas directamente ó indirectamente por los alimentos.

Ciertos cambios en el medio ambiente natural del hombre han aparecido como un producto de la civilización moderna, entre ellos un aumento en la exposición de ciertos elementos innecesarios y tóxicos a la salud, muchos de los cuales están agregados a la tierra por diferentes circunstancias e introducidos dentro de los alimentos, agua y aire. En otros casos ciertos micronutrientes necesarios para la salud y para la vida han sido parcialmente eliminados durante el refinamiento de los alimentos; este trabajo está dedicado a explorar que ventajas y desventajas nos proporciona en particular el metal cobre como elemento esencial para la vida, y lo determinaremos en jugos de frutas enlatados así como en jugos de frutas naturales, seleccionando el método analítico mas específico para su determinación. Los elementos traza son muy importantes en la nutrición mas que las vitaminas, en el sentido de que ellos no pueden ser sintetizados por la materia viva, como es el caso de las vitaminas.

Los elementos traza son la bujía en la química de la vida de donde dependen los intercambios de energía en la combustión de los alimentos y en la construcción de los tejidos vivientes.

Todos los alimentos naturales contienen los micronutrientes necesarios para su metabolismo.

Solamente cuando los alimentos naturales son alterados por el hombre como son congelados, deshidratados, preservados, enlatados, cocinados, procesados ó empacados pierden o ganan micronutrientes ó toxinas las cuales pueden afectar a la salud.

CAPITULO II

GENERALIDADES

## II Generalidades

→ Desde el punto de vista de análisis de alimentos el término "elemento traza", se refiere a elementos inorgánicos - (unicamente metales) los cuales se presentan usualmente en alimentos en cantidades pequeñas abajo de 50 ppm y tienen significancia toxicológica o nutricional. D

↓  
14  
↓  
Salvery clasificó ampliamente los elementos traza de acuerdo a su efecto sobre la vida y el lugar, en tres clases:

a) Elementos nutritivos esenciales, como por ejemplo; cobalto, cobre fierro, manganeso y zinc.

b) Elementos no-tóxicos y no-nutritivos, como por ejemplo, aluminio boro, cromo, níquel, y estaño los cuales no se conoce que produzcan efectos nocivos cuando se presentan en cantidades que no excedan de 100 ppm.

c) Elementos tóxicos no-nutritivos, como son; arsénico, antimonio - cadmio, fluor, plomo, mercurio y selenio de los que se conoce tienen efectos dañinos siempre y cuando la dieta contenga menos de 100ppm.

Un factor complicante sin embargo, es que elementos tales como son el cobre y zinc, aunque esenciales para el proceso de la vida cuando se presentan en trazas tienen una acción emética cuando se in-gieren en grandes cantidades.

↓  
r  
El envenenamiento acumulativo debido a la ingestión de alimentos que contienen elementos tales como plomo o arsénico durante un largo - período es probablemente muy raro. Además de la acción sobre el cuer-

po, unos cuantos elementos tienden a tener un efecto perjudicial sobre la calidad o valor nutritivo del alimento, por ejemplo el cobre causa insipidez en la leche y productos lácteos y tiende a destruir la vitamina C en productos de frutas.

Orígenes de los elementos traza.

La presencia de elementos traza mas indeseables en alimentos se pueden atribuir usualmente a unas de las siguientes causas:

a) Presencia natural, como por ejemplo en mariscos, debido a la ingestión de aguas de estuario contaminadas por efluentes industriales y deposición en el hígado de animales.

b) Aerosoles y polvos usados como insecticidas durante el cultivo, - por ejemplo plomo y arseniato.

c) Uso de impurezas químicas para la fabricación de materias primas por ejemplo, el uso de ácido sulfúrico contaminado con arsénico para la fabricación de glucosa, ácido tartárico, fosfatos, alimentos coloridos y la fabricación de fosfatos; ácidos de fosfatos de roca contaminada por fluor.

d) Contaminación accidental, debido a la confusión de materiales de apariencia similar, por ejemplo; arsénico blanco con la maicena (espolvoreo de azúcar en confitería), tártaro vomitivo por cremor tártaro.

e) Los alimentos (especialmente alimentos ácidos y que contengan sal o alcohol) pueden disolver metales del equipo, ej., hojalata, hojas metálicas, soldaduras, fierro galvanizado y esmaltes baratos y vidriados.

El cobre, aunque es un vomitivo en grandes dosis, es un elemento esencial para el desarrollo. En plantas es necesario para la respiración y en animales vertebrados las trazas de cobre son fundamentales para la formación de hemoglobina en la sangre.

Cuando se presenta en ciertos alimentos, sin embargo tiende a actuar como un catalizador oxidante y en menos de 2 ppm causa sabor a cebo al desarrollarse en leche y mantequilla perjudicando así la calidad. Además la presencia de cobre en grandes cantidades promueve la destrucción de vitamina C en frutas, vegetales, etc.

El cobre es relativamente resistente a la corrosión y no es muy común aún presentándose alimentos ácidos en los conductos del equipo en la planta de procesamiento.

Un origen posible de contaminación en la planta de alimentos es inclusive el uso de cobre en fungicidas durante el cultivo.

Tabla 1

Elementos traza esenciales en agua de mar y corteza terrestre.

elemento	agua de mar ppb	corteza terrestre ppm	usados por organismos marinos.	usados por animales terrestres.
estroncio	8,000	450	vertebrados	vertebrados
boro	4,450	16	plantas	plantas
fluor	1,300	700	vertebrados	vertebrados
iodo	50	0.3	¿ plantas y pescado ?	mamíferos
zinc	15	65	toda vida	toda vida
molibdeno	14	1	vertebrados	bacterias y vertebrados
<u>cobre</u>	10	45	toda vida	toda vida
vanadio	5	110	ascidias	bacterias y vertebrados
selenio	4	0.9	?	¿ aves y mamíferos ?
fierro	3.4	50,000	toda vida	toda vida
romo	2	200	¿ vertebrados ?	¿ vertebrados y mamíferos ?
manganeso	1	1000	toda vida	toda vida
cobalto	0.1	23	vertebrados	mamíferos

Nota: El elemento mas concentrado es el menos tóxico.

( ppb - partes por billón )

Todas las plantas vivas incluyendo bacterias, hongos y grandes plantas requieren cobre, fierro, manganeso y zinc. Las plantas verdes y algas necesitan boro y algunas requieren cobalto y molibdeno.

Pocas bacterias como hongos y algas necesitan vanadio.

Gabriel Bertrand, padre del estudio de los elementos traza, propuso una regla llamada ley de Bertrand de concentración nutritiva óptima.

Los estados en que una planta no puede vivir en ausencia de un elemento esencial, basado en cantidades adecuadas ya que un exceso es tóxico. Este principio se aplica a plantas y a toda vida animal.

Una extensión de esta regla, se mostró por medio de un experimento con ciertas bacterias y manganeso en que cantidades adecuadas para el desarrollo no fueron necesariamente adecuadas para la función óptima. En este caso la producción de un antibiótico, este principio apoya aplicaciones muy importantes para la nutrición y salud de todos los seres vivientes especialmente el ser humano.

Esta ley no se aplica a aguas de mar, ya que no se presentan en cantidades tóxicas o subóptimas, excepto en lugares donde el hombre ha descargado efluentes dentro de ríos los cuales están llenos de estuarios con cantidades tóxicas de elementos esenciales y anormales.

La figura 1, muestra la ley de Bertrand de concentración óptima nutritiva de un elemento traza esencial. Cuando no está el elemento presente no hay desarrollo ni función. La primera parte de la curva indica un estado de deficiencia el cual es menor conforme disminuye la concentración; la meseta indica un estado de suficiencia del elemento cuando la función está en un nivel más alto, el ancho de esta meseta varía con



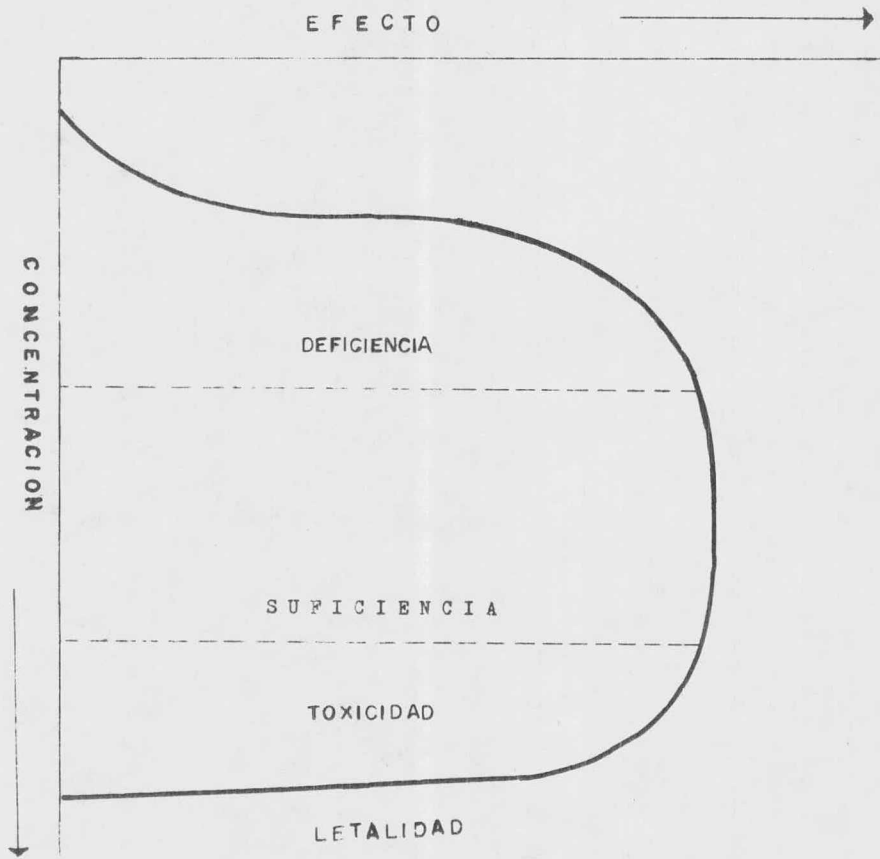


FIGURA I

diferentes elementos y seres vivientes, pero en mamíferos es mas amplia, así como los animales pueden estar exentos de un exceso no necesario. Cuando exceden grandes concentraciones el animal repele ó excreta ese exceso, cuando el elemento es tóxico y es letal, la curva desciende perpendicularmente.

Esta curva sería mas estrecha para plantas y organismos marinos; es necesario notar que el desarrollo no es una señal de función óptima cuando el elemento es algo deficiente. Por ejemplo, una bacteria puede desarrollarse bien, cuando un elemento es parcialmente deficiente y no produce compuestos que ordinariamente produciría con la presencia de un elemento suficiente.

La figura 2, muestra el efecto de elementos traza tóxicos los cuales no tienen función biológica. Una cierta concentración se tolera pero un ligero exceso aumenta la toxicidad y la eventual letalidad.

La primera curva representa cadmio o mercurio, para lo cual se define una pequeña curva. La curva de enmedio representa plomo para el cual hay mas tolerancia. La curva final representa antimonio o estaño, para lo cual, en mamíferos es evidente que acorte la vida.

Para elementos tóxicos hay diferentes umbrales y efectos; este fenómeno es común en todos los seres vivientes.

De hecho todos los elementos solubles pueden ser tóxicos en enormes cantidades.

4

FIGURA 2

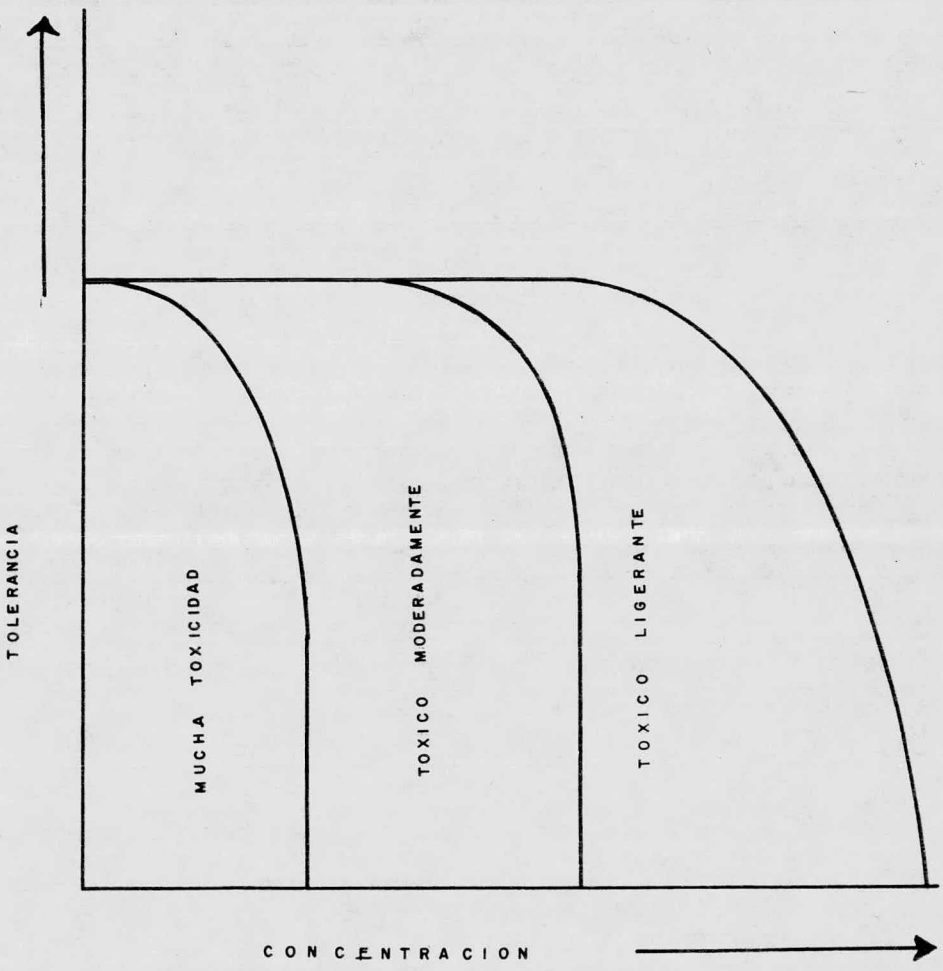


Tabla 2

Balances diarios de trazas de metales esenciales.

	Cromo ug	Manganeso mg	Hierro mg	Cobalto ug	Cobre mg	Zinc mg	Molibdeno ug
<u>Consumo</u>							
Alimentos	100	3.7	13	290	3.5	13	280
Agua	10	0,064	0.14	10	0.06-0.5	1	16
Aire	0.03 -0.3	0,002	0.032	0.1	0.02	0.012	0.1
Total	110	3.8	13	300	4.0	14	300
% Absorción	10	3.4	3-4	63-97	32-60	31-51	40-60
<u>Salida</u>							
Orina	10	0.03	0.25	200	0.05	0.05	150
Heces	98	3.5	12	94	3.5	12	125
Sudor	1	0.039	0.05	4	0.04-0.4	0.78	20
Pelo	0.6	0.002	0.013	0.04	0.003	0.03	0.01
Total	110	3.8	13	300	4.0	14	300
Retenido en el cuerpo	0	0	0	0	0	0	0
Contenido total en el cuerpo	1.4	12	4,200	1.5	72	2,300	9.3

Nota: Todos estos elementos traza esenciales aumentan en el cuerpo humano con el desarrollo y permanecen constantes a través de la vida.

Tabla 3

Elementos traza esenciales en humanos.

Elemento	
Fierro	30.6 ppm
Zinc	30.6 ppm
Manganeso	4.62 ppm
<u>Cobre</u>	6.15 ppm
Cobalto	0.1 ppm
Fluor	0.59 ppm
Iodo	0.12 ppm
Cromo	0.12 ppm

## II.1 Contaminación metálica de alimentos.

Las cantidades relativas de elementos traza esenciales absorbidos por agua son muy pequeños comparados a los absorbidos por los alimentos. Respecto a elementos traza tóxicos, cerca de la mitad del total de plomo absorbido por los habitantes urbanos -- viene del aire y posiblemente un gran incremento del total de cadmio -- proviene del agua. El potencial de peligro de plomo, berilio, carbonilo de níquel y antimonio, se encuentra hoy en el aire contaminado.

El peligro del cadmio se encuentra en ambos, aire y agua; en alimentos la situación sería a la inversa, es decir el peligro se encuentra directamente en los elementos traza.

Extensos análisis de aguas y alimentos en laboratorios de reconocido prestigio, han revelado que en general, muchos alimentos enjuagados localmente o comprados en supermercados están relativamente libres de metales tóxicos contaminantes. La industria alimenticia guarda sus productos limpios al respecto de contaminantes en elementos traza, con excepciones particulares. El enlatado introduce estaño en los alimentos pero tiene un bajo orden de toxicidad. El daño causado a los alimentos -- sucede no por contaminación sino por refinamiento; debido a que se quitan muchos elementos traza esenciales para la salud. Al presente existe una situación tal que los animales domésticos y caseros reciben más de las cantidades adecuadas de micronutrientes elementales, mientras que el hombre solo obtiene cantidades marginales.

Examinando la molienda de trigo, dentro de la harina blanca refinada, -

quita el 40 % de cromo, 86 % de manganeso, 76 % de fierro, 89% de cobalto, 68 % de cobre, 78 % de zinc, y 48 % de molibdeno; todos los elementos traza esenciales para la vida y la salud. Solamente el fierro y que en una forma pobremente absorbida se adiciona mas tarde a la harina.

Los residuos o molienda de alimentos ricos en elementos traza se destinan para la alimentación de los animales domésticos y por los mismos procesos se quitan mas de ocho vitaminas en la harina, ya que también estos residuos son ricos en vitaminas.

Un agotamiento similar de vitaminas y elementos traza esenciales ocurre cuando se pule el arroz y la miel de maíz se refina. Se quitan muchos elementos de la harina ; 60 % de calcio, 71 % de fósforo, 85 % de magnesio, 77 % de potasio, 78 % de sodio los mismos que aparecen en los residuos.

La refinación de azúcar de caña a azúcar blanca quita mas del 93 % de cenizas y con ellos elementos traza necesarios para el metabolismo del azúcar; 93 % de cromo, 89 % de manganeso, 98 % de cobalto, 83 % de cobre 98 % de zinc, 98% de magnesio, estos elementos esenciales estan en los-residuos de melazas, con las cuales se alimenta el ganado.

Las grasas refinadas contienen poco magnesio, cobalto y zinc, pero tienen cantidades adecuadas de cobre y manganeso, generalmente son bajas en cromo. Mientras que mucha de la energía en el promedio de la dieta americana proviene de la harina blanca, azúcar blanca y grasa lo cual no se le suministra las sustancias de trazas necesarias que utiliza la energía suficiente y apropiada.

Los animales domésticos y de laboratorio requieren elementos traza esenciales mucho mas altas que las que se encuentran en las dietas americanas. Mientras la deficiencia específica en enfermedades no es generalmente reconocida, existe la evidencia acumulativa que la deficiencia dietética de zinc puede ser común en personas de edad avanzada, mujeres embarazadas, pacientes con enfermedades del hígado e infecciones crónicas. Es posible pero no ha sido comprobado que el humano subsista sobre márgenes de consumo de manganeso; dándoles a los animales las mismas concentraciones que se encuentren en las dietas humanas, mostrando señales de deficiencia.

Algunas trazas de elementos anormales causan cáncer en animales-- cuando se alimentan por toda la vida.

De los 26 elementos que se han estudiado se encuentran solamente - cuatro: itrio, rodio, paladio y selenio; estos elementos no aparecen en la contaminación de aguas o alimentos y se encuentran en muy pe queñas cantidades.



Tabla 4

Elementos traza esenciales en trigo y harina refinada.

Fracciones alimenticias a animales domésticos y aves de corral.

Elemento	Trigo	Harina	Germe	Alimentos de molienda
% de trigo integral	100	72	2.5	25.5
% Cenizas	1.6	0.4	4.2	2.1-6.5
Cromo ppm	1.75	0.23	1.27	2.2-2.3
Manganeso ppm	24-37	2.1-3.5	95-147	65-119
Fierro ppm	18-31	3.5-9.1	39-58	47-78
Cobalto ppm	0.07-0.2	0.05-0.07	0.09-0.14	0.07-0.18
Cobre ppm	1.8-6.2	0.62-0.63	7.2-11.8	7.7-17.0
Zinc ppm	21-63	3.7-10.5	101.-144	54-130
Molibdeno ppm	0.30-0.66	0.16-0.39	0.67	0.70-0.83
Selenio ppm	0.04-0.71*	0.01-0.063	0.01-0.77	0.26-0.70
Estroncio ppm	0.48-0.86	<0.5	0.05-3.6	1.03-3.79
Magnesio ppm	0.09-0.12	0.013-0.021	0.02-0.25	0.23-0.38

\* El contenido de selenio en trigo depende del area donde se desarrolle.

Aquí se dan muestras representativas. Obvio que el selenio se distribuye a través de la semilla integral, a diferencia de otros elementos traza.

Tabla 5

Pérdidas de vitaminas en la refinación de trigo integral.

<u>Vitaminas</u>	Trigo ug/g	Harina blanca ug/g	Germen ug/g	Alimentos de molienda ug/g	*Vitaminas en tabletas	
					Requeridas mg/día	mg
B <sub>1</sub> Tiamina	3.5	0.8⊕	22.0	17	1	10
B <sub>2</sub> Rivo flavina	1.5	0.3⊕	5.5	4.2	1.2	10
B <sub>3</sub> Niacina	50	9.5⊕	80	150	10	100
B <sub>6</sub> Piridoxina	1.7	0.5	12	7.2	2	5
Acido Pantoténico	10	5	25	22	—	20
Acido Fólico	0.3	0.1	1.5	1.1	—	—
E ( Tocoferol)	16	2.2	125	38	—	15 u
Energía Gruesa	4.4	4.3	5.1	4.7	—	—
Kcal/g						

\* Alta potencialidad de vitaminas con minerales.

⊕ Estas tres se reemplazan con el fierro. Actualmente se quitan 24 vitaminas y gran parte de elementos traza. Note la ligera diferencia en calorías ; el mas alto nivel en el germen proviene del aceite.

En 207 g de harina de trigo integral hay 362 ug de cromo; en harina blanca refinada hay 48 ug.

El promedio de dieta peso es 1.7 kg; para obtener ppm se divide el valor - entre 1.7 y se compara con el trigo.

Tabla 6

Pérdidas de elementos traza debido a la refinación del azúcar.

Elemento	Mascabado	Blanca refinada	Melazas
Cromo ppm	0.24-0.35	0.02-0.35	1.21
Cobalto ppm	0.040	0.05	1.26
<u>Cobre ppm</u>	1.34	0.57	2.21
Zinc ppm	1.62	0.54	8.28
% Cenizas	3.2	0.11	8.0

Nota: El promedio de consumo de azúcar en americanos es de 97 libras por año o 0.265 libras (120 g) por día. Esta cantidad suministra 424 calorías dieta. En 120 g de azúcar blanca refinada hay 3.6 ug de cromo, en 120 g de azúcar cruda hay 36 ug de cromo.

424 calorías equivalen mas o menos a 17.7 % de 2400 calorías dieta.

Tabla 7

Elementos traza esenciales en varios tipos de alimentos, valores promedio en ppm.

<u>Tipo de Alimento</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Co</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Se</u>	<u>Mo</u>
Mariscos	0.17	0.05	1.56	1.49	17.5	0.57	0.10
Carnes	0.13	0.24	0.22	3.92	30.6	1.07	2.6
Productos lácteos	0.10	0.70	0.12	1.76	8.6	0.02	0.14
Legumbres	0.05	0.44	0.15	1.31	10.7	0.02	1.73
Rafces	0.08	0.78	0.13	0.69	3.4	0.02	0.23
Hojas y frutas	0.03	3.47	0.14	0.42	1.7	0.02	0.06
Frutas	0.02	1.0	0.14	0.82	0.5	0.02	0.06
Granos y cereales	0.31	7.0	0.43	2.02	17.7	0.31	0.33
Aceites y grasas	0.15	1.83	0.37	4.63	8.4	—	0.00
Nueces	0.35	17.7	0.26	14.9	40.2	0.72	?
Condimentos y especias	3.4	91.8	0.52	6.76	22.9	0.24	0.45
Bebidas Alcoholicas	—	—	0.03	0.38	0.9	—	0.08
No-alcoholicas	—	3.8	0.01	0.44	0.2	0.35	0.03

CAPITULO III  
TOXICOLOGIA

### III Toxicología

El cobre pertenece al grupo de elementos traza esenciales. Su carencia causa serios trastornos en el crecimiento y metabolismo.

Se define como elemento tóxico, el que se encuentra en grandes dosis, y un elemento esencial cuando la vida no puede existir sin él, esto incluye salud y longevidad.

Respecto a la toxicidad ésta se divide en dos clases: metabólica o toxicidad de tejidos por un elemento absorbido y efectos irritativos locales sobre el estómago y el intestino causados por el contacto directo del metal o sus sales.

La toxicidad depende de dos factores:

La naturaleza del elemento y la forma o compuesto en los cuales se encuentra, por ejemplo el manganeso y el cobre en su estado de valencia son esenciales para la vida, pero el permanganato de potasio y el sulfato de cobre son tóxicos. Nosotros consideraremos el elemento en la forma en que se encuentra en la naturaleza.

El cobre es un excelente catalizador para el sistema de oxidación-reducción mostrando gran versatilidad, para una variedad de reacciones incluyendo la formación de agua, de oxígeno y de hidrógeno a temperaturas del cuerpo, ya que esta reacción sería explosiva sin el cobre. \*

El cobre está considerado como un agente único en sistemas biológicos ya que todos los organismos vivos lo requieren y es vital. ✓

Todos conocemos que la deficiencia de cinco elementos específicos pro-

ducen enfermedades que se han descrito en el hombre (Cu, Cr, Fe, Zn, F ).

Las deficiencias de Cu y Mn son muy raras en el hombre.

Frecuentemente se formula la siguiente pregunta:

Cuales son los límites de tolerancia en los elementos traza ?

La información de tolerancias en humanos no se ha definido, debido a que no se quiere causar toxicidad , la cual puede ser fatal.

A continuación se muestran los requisitos mínimos, el consumo oral promedio, límites tolerables y cantidades tóxicas de trazas de cobre en el humano estandar y en ratas.

<u>Elemento</u>	<u>Requisito mínimo</u>		<u>Promedio</u>	
	Hombre	Rata	Hombre	Rata
<u>Cobre</u>	2 mg	2 mg	4.0 mg	26 mg
	<u>Tolerado</u>		<u>Cantidad Tóxica</u>	
	Hombre	Rata	Hombre	Rata
	15 mg	300 mg	?	500 ?

La toxicidad humana aún no ha sido establecida.

La mayor parte del cobre que se ingiere en la dieta, se pierde con las heces fecales, solo una pequeña porción se absorbe por el intestino delgado superior y llega a la sangre.

En el plasma la mayor parte del cobre se encuentra enlazado primero a la albúmina y luego se incorpora a una globulina  $\alpha_2$  del plasma llamada ceru-

lplasmina la cual es una proteña de transporte de cobre.

Más del 90 % del total de cobre en suero está presente en forma de -  
está proteña, que tiene actividades de una oxidasa.

Una cantidad variable pero pequeña ( menos del 10 % ) de cobre está  
enlazada a la albúmina y una cantidad aún menor es dializable.

El resto del cobre en el cuerpo está incorporado en varias formas de  
proteña de cobre como la eritrocupreña en los eritrocitos.

El cobre absorbido se retiene y cantidades muy pequeñas se eliminan -  
en la orina. La determinación de cobre tiene una gran aplicación clí-  
nica, para el diagnóstico de degeneración hepatolenticular (enfermedad  
de Wilson) que también va acompañada de la disminución en la síntesis  
de ceruloplasmina que se encuentra en bajo nivel en el suero; por lo -  
tanto la determinación de ésta enzima en suero o del cobre total de -  
suero y de la eliminación urinaria de cobre son de gran ayuda al diag-  
nóstico de esta enfermedad.

La enfermedad de Wilson es el resultado de la acumulación de cobre en  
condiciones normales, se almacena en el hígado y en partes especiales  
del cerebro produciendo cirrosis en el hígado y una clase de angustia  
característica en desorden neurológico por constantes movimientos com-  
bulsos.

Desafortunadamente para el paciente la muerte o inhabilidad ocurren -  
antes de llegar a la edad adulta y afortunadamente para la raza humana  
la enfermedad no va en aumento de la población ya que generalmente no  
se llega a la procreación.



Esta enfermedad se considera de tipo hereditario en la cual los mecanismos de transporte para una traza elemental no son suficientes, especialmente el descho intestinal del metal propiciando la acumulación y una seria enfermedad en condiciones normales.

En este caso el mecanismo de transporte de cobre se lleva a cabo por un gene recesivo y un gene normal que es suficiente para suministrar una buena homeostásis ( equilibrio que mantiene la integridad física y mental de un individuo) de cobre, esto es cuando cada una de las dos personas acarrea el gene defectuoso compañero y el niño entonces adquiere la enfermedad. Por otro lado se encuentran altos niveles de cobre en suero (hipercupremia ) en enfermedades agudas y crónicas, - como enfermedades malignas (leucemia), cirrosis y varias infecciones. También se observa en varios niveles de cobre en suero, hipoproteínea como resultado de desnutrición, mala absorción y en síndrome nefrótico.

La administración de estrógenos es una causa de altos niveles de cobre en suero.

Niveles normales de cobre en suero, en adultos            70 - 140 ug/100 ml

Niveles de cobre en suero, en recién nacidos            80 - 280 ug/100 ml

Dosis máxima permitida de cobre en algunos jugos de frutas enlatados

	jugos	Dosis máxima
	Manzana	5 mg / kg
	Naranja	5 mg / kg
<u>COBRE</u>	Durazno	5 mg / kg
	Pera	5 mg / kg
	Limón	5 mg / kg

Programa Conjunto FAO / OMS sobre normas alimentarias

Es interesante mencionar algunos alimentos en donde se encuentra gran cantidad de cobre.

En ostiones se han encontrado hasta 137 ppm, almejas 3.3 ppm, camarones 3.4 ppm; se encuentra una concentración arriba de 5 ppm en el hígado, riñón de cordero, harina de alforfón, nueces, margarina, aceite de girasol, en este último se encuentra 24.5 ppm; algunos vegetales, huevo, lecitina, semillas de girasol.

valores menores de 0.5 ppm, aparece en el riñón de res, leche, ciertos vegetales y semillas, cacahuates, pan blanco, maíz, arroz, café y cacao. Los licores destilados muestran algo de cobre probablemente como un contaminante del alambique.

Las dietas pueden variar en consumos bajos, ya que es difícil determinar las concentraciones en condiciones inestables.

Los condimentos o especias, pueden contener una enorme cantidad relativa de elementos traza, pero sus fuentes son pobres ya que se ingieren en pequeñas cantidades.

En el tomillo se encuentra 24 ppm de cobre, en pimienta negra 21 ppm, en clavo 8.7 ppm.

Vegetales.

Los vegetales verdes usualmente contienen cantidades de cobre adecuadas, generalmente las legumbres.

Encontramos algunos vegetales bajos en cobre como son los espárragos, - pimiento verde, pepinos, apio, perejil, ruibarbo, patata, chícharos y betabel.

### Frutas

Algunas frutas son bajas en cobre como el coco, papaya, peras, naranjas, mandarinas, manzanas y plátanos.

Todas las semillas aceitosas, contienen gran cantidad de cobre y representan una fuente excelente de elementos traza esencial, grasas insaturadas y calorías.

### III.2 Observaciones sobre el enlatado de jugos de frutas.

A partir del año 1874 A.K Shriver en Baltimore proporcionó un significativo desarrollo en el enlatado por el uso de la autoclave. Esto capacitó a los enlatadores, mientras procesaban termicamente las latas selladas, hasta obtener temperaturas mayores dentro de la lata sin peligro de explosiones. Inmediatamente después de la guerra surgieron muchos avances e inventos mecánicos cada uno de los cuales reforzó el establecimiento de la industria enlatadora sobre la base de una progresiva y automática producción masiva.

Un mejoramiento muy firme en los métodos de manufactura y sellado de latas metálicas se registró a través de los años. En 1904, casi 100 años después de la invención original, se patentó un avance muy importante y notable por la compañía de latas sanitarias; consistía en un sellado de latas por el doblamiento de la lata hacia dentro, el cual era realizado mecánicamente en lugar de soldadura.

Antes de tal innovación, la industria había utilizado la lata "tapa sujeta-da".

Las terminales de las latas eran soldadas y no costuradas, tal como son actualmente. Después las latas fueron llenadas a través de un orificio en el extremo superior y una tapadera era soldada para completar el cierre de la lata.

Con el paso de años ha habido muchos cambios en los recipientes pero las bases reales y fundamentales sobre el cerrado por doble sello han permanecido constantes.

La aspereza de los recipientes metálicos utilizados para alimentos - y el hecho de que esta aspereza es considerada por los manipuladores de latas, ha conllevado muchos problemas.

Los objetivos de esta pequeña discusión son el conocimiento de las causas y la prevención de tales problemas.

### X Condiciones para una preservación segura de los alimentos enlatados.

La preservación segura de los alimentos por el proceso de enlatado - depende del cumplimiento de tres condiciones:

1. La aplicación de **calor al producto fresco enlatado**, a un grado necesario para garantizar seguridad al consumidor y esterilidad comercial al producto.
2. La utilización de sellado que prevenga el reingreso de microorganismos hacia el producto térmicamente procesado, y
3. La aplicación de procedimientos de manejo post-procesamiento térmico que protejan la integridad del envase sellado y esterilizado.

### Equipo de proceso y requerimientos.

Equipo usado.

El equipo utilizado en sistemas de procesamiento aséptico será diferente para operaciones diferentes, sin embargo todos los sistemas asépticos tienen un dispositivo para medir el flujo del producto, un sistema para el llenado y sellado del recipiente y un equipo accesorio para empaque.

Producto.

El producto debe ser de composición uniforme de tal manera que sus características no varíe de día a día. Si la consistencia del producto varía de espeso a ralo, si su pH varía significativamente ó si su contenido de humedad varía de seco a húmedo, entonces la capacidad de esterilización del sistema no podría soportar estas variaciones. Así podríamos mencionar algunas condiciones para un enlatado satisfactorio:

- a) Producto estéril
- b) Recipientes estériles
- c) Transportar juntos el producto estéril y los recipientes estériles a un llenado y area de cerrado estériles.
- d) Manejo cuidadoso del recipiente cerrado en un equipo libre de contaminación.

Muchos son los factores que influyen en el tiempo de vida de los alimentos, y surgen algunas preguntas :

Por cuanto tiempo se conservarán los alimentos enlatados ?

Frecuentemente la pregunta se formula así : por cuanto tiempo se conservarán los alimentos enlatados en condiciones satisfactorias ?

No hay respuesta simple, ya que la vida de almacenamiento de cada producto enlatado varía grandemente. Las condiciones de enlatado y almacenamiento influyen fuertemente en la extensión del tiempo de vida de cualquier alimento enlatado.

Los enlatadores deben tomar todas las precauciones para asegurar la máxima

vida de almacenamiento de los alimentos enlatados, mediante una consideración cuidadosa de los factores que influyen en la vida de dichos productos.

Factores que prolongan el tiempo de vida :

Las siguientes condiciones si son observadas apropiadamente, aumentarán el tiempo de vida de los alimentos enlatados :

a) Evitar el llenado incompleto y sobrellenado.

El llenado apropiado retarda la formación de hinchazón debida al hidrógeno, ya que proporciona un espacio vacío razonable que actúa como un depósito para recibir el hidrógeno que se forma en el proceso de corrosión. Mientras que el valor de este depósito se pierde grandemente si no se elimina de la lata el aire y otros gases y si no se forma un buen vacío.

b) Eliminación del aire antes del cierre.

Deben de realizarse esfuerzos para disminuir el volumen de aire retenido en la lata sellada. El procedimiento exacto que debe ser empleado, varía con cada producto pero puede incluir preremolaje adecuado, escaldado, etc. así como un buen sistema de extracción de aire térmico o mecánico. Los jarabes y salmueras deben ser hervidos antes de utilizarse y agregados tan calientes como sea posible.

c) Enfriamiento adecuado.

Inmediatamente después de la esterilización, las latas deben ser enfriadas rapidamente hasta que su calor permanezca para secar y prevenir la corrosión.



El método preferido es enfriarlas en agua a  $95^{\circ}\text{F}$  hasta  $110^{\circ}\text{F}$ , dejando secar el aire antes de enfriarlas.

d) Mantener temperaturas frías de almacenamiento.

La corrosión es una reacción química y la velocidad de muchas de estas reacciones, se duplican con el aumento de la temperatura a aprox.  $18^{\circ}\text{F}$ . Consecuentemente la vida de servicio de las latas puede ser incrementada grandemente almacenandolas a bajas temperaturas. Es importante que los almacenadores y distribuidores mantengan las condiciones de almacenamiento tan frías como sea posible a manera de proporcionar un margen de seguridad.

Quizás el mayor enemigo de la vida de servicio de las latas metálicas sea el almacenamiento a altas temperaturas. La exposición prolongada a temperaturas arriba de  $75^{\circ}\text{F}$  dará lugar a un desarrollo rápido de hinchazón por hidrógeno y perforaciones, sin importar el grosor de la capa de estaño que cubre la lata.

Bajo condiciones anormalmente severas, pueden ocurrir pérdidas en alimentos usualmente considerados no corrosivos.

Los enlatadores tampoco pueden prestarle mucha atención al mantenimiento de temperaturas razonables en bodega. Debe darse un énfasis especial a la temperatura de las latas en el momento de colocar las cajas en la bodega.

El almacenamiento de tarimas de madera o el acondicionamiento en bloques pequeños permite la ventilación con la que se mantendrá la temperatura de las latas a la misma de la bodega.

### Corrosión externa.

La presencia de humedad en la superficie de la lata es suficiente para que exista corrosión durante el almacenamiento. La corrosión externa es una de las causas mas frecuentes en la condensación de humedad en las latas durante el almacenamiento o transporte.

Teóricamente, para prevenir la corrosión, la mejor condición de almacenamiento se dá cuando las latas estan siempre mantenidas a una temperatura ligeramente superior a la de la atmósfera circundante. Pero esto por supuesto, no se dá en la práctica y desde el punto de vista comercial, las mejores condiciones están establecidas cuando las latas se mantienen a la misma temperatura de la atmósfera circundante.

Dicha situación puede llevarse a cabo por un calentamiento apropiado y ventilación de los cuartos de almacenamiento. Gran parte de la condensación ocurre cuando se presenta un repentino cambio en el medio ambiente, es decir aumento de la temperatura y humedad en la atmósfera; en muchas areas esta condición se ha dado en primavera, cuando las bodegas suelen estar frías. Si una bodega fría es abierta al exterior en un día cálido y húmedo después de un período frío, es casi seguro que ocurra una condensación, particularmente en las latas no guardadas en cajas, cerca de la parte exterior del grupo. Las latas almacenadas en bodegas cerca de las playas estan expuestas a la corrosión externa a causa de la acción corrosiva de la sal presente en la atmósfera. Para proteger las latas de la sal y de la fuerte-

húmedad del aire, se recomienda guardarlas en cajas impermeables.

Las bodegas costeras deben ser construídas y ventiladas de tal forma que entre un mínimo de corriente de aire en el oceano a las areas de almacenamiento. En cajas de fibra puede ocurrir corrosión, si estas están mojadas o en cajas de madera verde.

Se debe tener mucho cuidado, para evitar guardar las latas mojadas en cartones resistentes a la humedad de donde la evaporación es muy lenta.

Sin importar el tipo de metal utilizado en la manufactura de las latas, es de gran importancia controlar tanto la corrosión interna como externa.

Por razones económicas, existe una tendencia hacia la reducción de los pesos de las capas metálicas de las latas, lo cual enfatiza la necesidad de una aplicación mas estricta de las precauciones anteriores por parte de los enlatadores y distribuidores.

CAPITULO IV

DISCUSION DE LA TECNICA  
Y  
ELECCION DEL METODO

#### IV Discusión de la técnica y elección del método.

##### Métodos de determinación de cobre.

Existe una gran variedad de métodos físicos y químicos para la identificación de cobre, se seleccionará el método y la técnica apropiada según la cantidad y la forma como se encuentre unido el metal de interés a cada diferente tipo de muestra.

A continuación mencionaremos los métodos más importantes y comunes para la determinación de cobre.

1) Métodos colorimétricos, que los hemos clasificado dentro de los métodos de extracción.

##### a) Diétil ditiocarbamato de sodio .

Este reactivo forma un compuesto café amarillento con 0.1 ppm de cobre (II) en medio ligeramente ácido, neutro o solución alcalina, en presencia de citrato de amonio forma un compuesto soluble de cobre, el cual se puede extraer con cloroformo ó tetracloruro de carbono. Un gran número de metales daría un color, un precipitado o una turbidez con este reactivo, pero el efecto de muchos de estos metales en cantidades pequeñas, puede nulificarse por complejantes, por pH, o por extracción con solventes orgánicos.

Interfieren en esta técnica bismuto y telurio.

##### b) Difenil carbazona (Ditizona)

La ditizona reacciona con el cobre (II) en ácido mineral y forma el complejo ceto, rojo violeta. Este método es muy sensible, cerca de 5 ug de cobre es un rango útil para la alícuota final. Es preferible extraer el ditizonato de cobre con solvente antes de efectuar-

la determinación colorimétrica.

c) 2,2' - Biquinolina

Forma un complejo rojo púrpura con el cobre (I), el cual se puede separar de muchos otros elementos por extracción con alcohol -- amflico.

d) 2,9 Dimetil 1- 10 fenantrolina (neocuprofina)

Reacciona con cobre (I) en un ámbito de pH de 2 a 10 y forma un - complejo amarillo el cual, se puede extraer por solventes orgánicos como cloroformo y midiendo fotométricamente a aprox. 457 nm.

El método es específico y las extracciones de cloroformo del complejo son muy estables.

e) Acido Bromhídrico

El cobre (II) forma un complejo rojo violeta, en una mezcla de ácido bromhídrico y ácido fosfórico se mide fotométricamente a aprox. de -- 600 a 660 nm.

Este método se utiliza generalmente en aleaciones.

2) Método Electrométrico

Polarografía

Las trazas de cobre se pueden determinar rápidamente y con exactitud por polarografía, pero en general el procedimiento no ha logrado un uso muy extenso, mas bien se ha encausado para el análisis de algunos otros metales. La reducción de cobre (II) a el cobre(I) regularmente estable ocurre en un electrodo de goteo de mercurio en hidróxido de amonio, ácido clorhídrico concentrado, piridina o en medio de tiocianato. La reducción-

de hierro férrico interfiere con las ondas de cobre, en muchos soportes electrolíticos, puede superarse por reducción de hierro férrico a ferroso por hidroxilamina, por complejamiento con fluoruro o precipitación de hierro en piridina con un electrolito soporte adecuado.

### 3) Métodos Espectroscópicos.

#### a) Espectrografía de Emisión

Las diferentes cantidades de cobre en muchos tipos de muestras, se determinan en una forma rutinaria por espectrografía de chispa o arco.

Los métodos espectrográficos también se han usado ampliamente en el ámbito de 5 a 20 ppm de cobre, en plantas y similares a bajas concentraciones en diferentes materiales biológicos y en suelos.

#### b) Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X

A diferencia de la espectrografía óptica, la cual tiene mayor utilidad en el ámbito de concentración de 0.01 a 5 %; el instrumento de rayos X puede determinar cobre de 0.1 a 100 %. Las líneas espectrales usadas para el cobre en fluorescencia de rayos X, son del 392 y 1.542 Å.

El cobre en fábricas de alimentos y desechos de concentradores de minerales, se determina rutinariamente por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

#### c) Fotometría de Flama.

De 0.1 a 25 % se ha determinado por fotometría de flama; así se ha encontrado en concentrados y menas de 0.30 a 7.9 % de cobre, en aleaciones de base aluminio y cantidades mucho más pequeñas en tejidos de plantas. Se mide el cobre a 324.8 nm.

d) Espectroscopía de Absorción Atómica.

El cobre es fácilmente detectable por espectroscopía de absorción atómica. Una lámpara de cátodo hueco de cobre operada a corrientes de 40 mA, se usa como fuente; es muy satisfactoria la flama de aire-acetileno. La línea de absorción más sensible para el cobre es de 3247.5 Å, con una sensibilidad de 0.1 ppm y un nivel óptimo de 2 a 20 ppm. Otras nueve líneas de absorción varían en sensibilidad de 0.2 a 55 ppm con niveles óptimos de 4 a 40 ppm y de 1000 a 16,000 ppm.

4) Método Radioquímico.

El cobre en concentraciones de un ámbito de 0.02 ppm a 2% ha sido determinado por análisis de activación de neutrones en un gran número de sustancias.

El cobre <sup>64</sup> ha sido usado en análisis radiométricos como el trazador a determinar  $10^{-7}$  hasta  $10^{-10}$  g. de cobre en solución y para estudios de adsorción sobre metales o superficies de resinas.



#### IV.I Método Colorimétrico

Considerando los métodos que involucran la extracción de varios complejos de carbamato de cobre por solventes orgánicos, se emplean ahora por ser mas convenientes para propósitos de rutina. El dietyl ditio carbamato de sodio empleado y adoptado por la IUPAC, El AMC's, Metallic Impurities in Organic Matter Sub-Committee,<sup>19</sup> considera este método junto con las posibilidades de usar otros reactivos tales como dibenzil ditio carbamato de zinc, de los cuales son los mas sensibles y la neocuprofina, el que se selecciona bajo ciertas condiciones ya que es virtualmente específico para cobre.

El método de dietil ditiocarbamato de sodio incluye la adición de EDTA-citrato a la solución oxidada, ajustando el pH a 8.5 con hidróxido de amonio y la adición del reactivo carbamato en tetracloruro de carbono. La capa orgánica conteniendo el complejo de cobre se mide a una longitud de onda de 440 nm.

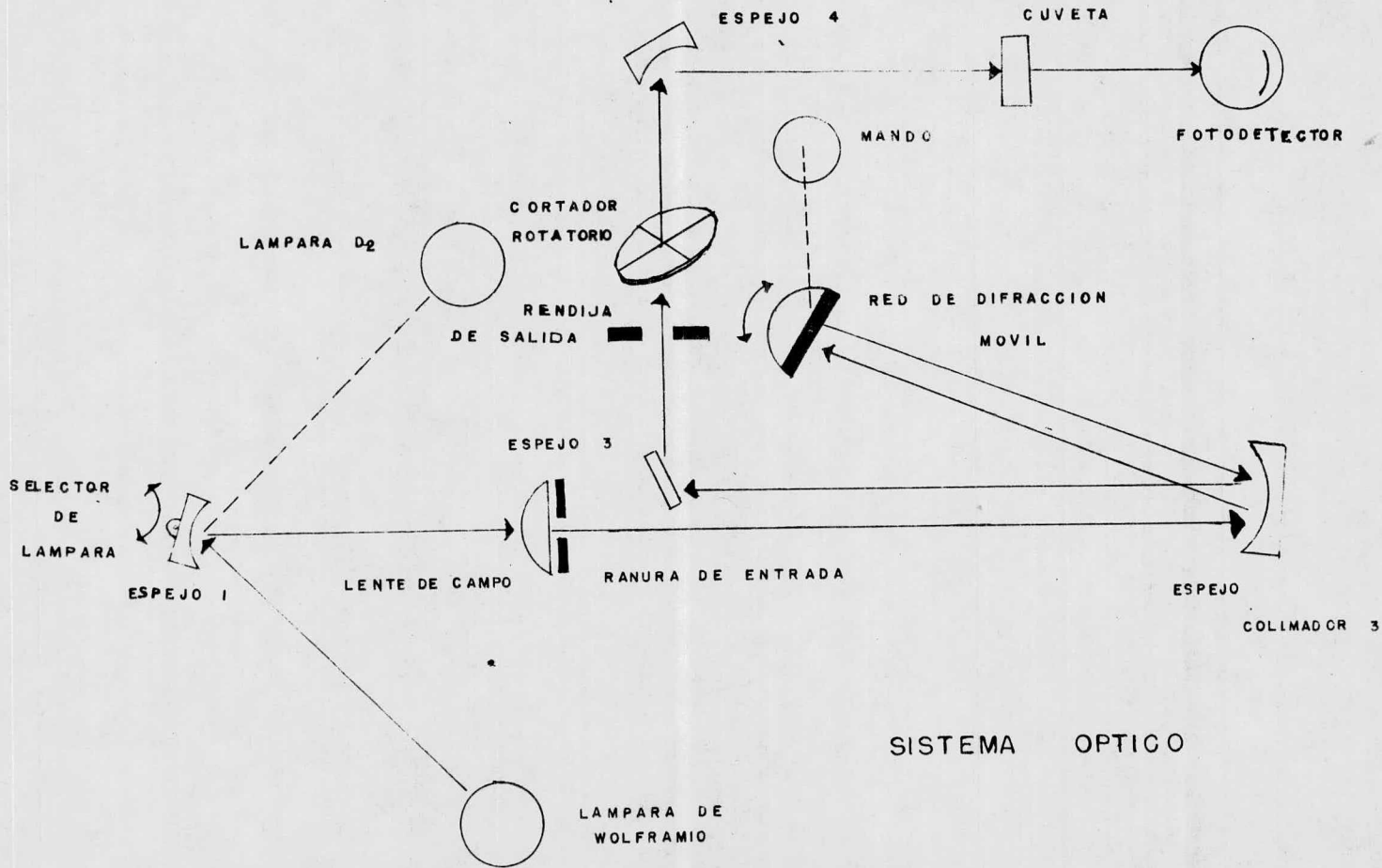
Interfieren los metales bismuto y telurio, si estan presentes pueden descomponerse estos complejos por medio de lavados con hidróxido de sodio. El fierro es generalmente el principal metal interferente pero se puede filtrar como hidróxido, después de poner la solución amoniacal a un pH de 8.5.

Este método ha sido modificado por Cheng y Bray,<sup>17</sup> quienes eliminaron la interferencia en cantidades de 1 mg de fierro y otros metales interferentes por adición de EDTA- citrato.

Los complejos de versenato se forman con metales presentes bi y tri-valentes en un ámbito de pH de 7 a 10.

El cobre también nos forma complejo, sin embargo puede ser secuestrado de su complejo versenato por carbamato y formar un complejo carbamato-cobre mas estable.

El carbamato bismuto, también se extrae bajo ciertas condiciones, pero tal interferencia se puede despreciar ya que se encuentra en cantidades pequeñisimas.



SISTEMA OPTICO

#### IV.2 Método de Absorción Atómica.

El método de absorción atómica para la determinación de elementos metálicos, nos permite determinar 67 metales.

Actualmente tiene gran aceptación ya que la instrumentación es de relativo bajo costo y uso sencillo. En lo que respecta a interferencias -- analíticas son menos probables que con muchas otras técnicas.

La absorción atómica se compara con técnicas rivales como la emisión de flama y fluorescencia atómica.

#### Principios.

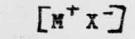
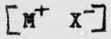
Emisión	$M^0 + \text{Energía térmica}$	$M^*$ (nivel excitado)
	$M^* \rightarrow M^0 + h\nu_1$	Cantidad de energía desprendida en forma de energía luminosa.
Absorción	$M^0 + h\nu_1 \rightarrow M^*$	Se mide la cantidad de energía absorbida por el átomo.
Fluorescencia	$M^0 + h\nu_1 \rightarrow M^*$	Mide energía secundaria ( $h\nu_2$ ) a diferentes longitudes de onda de la energía proporcionada.
	$M^* \rightarrow M + h\nu_2$	
	donde $h\nu_1 \geq$	

El proceso de absorción ocurre cuando los átomos en la flama son capaces de absorber parte de la luz, pasando el electrón a un nivel de energía mas alto.

Quando el electrón regresa a su nivel de energía sin colisión con -

# PROCESO DE ATOMIZACION

SOLUCION



SOLIDO

SUBLIMACION



GAS

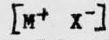
NEBULIZACION

EVAPORACION

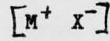
FUSION

VAPORIZACION

DISOCIACION



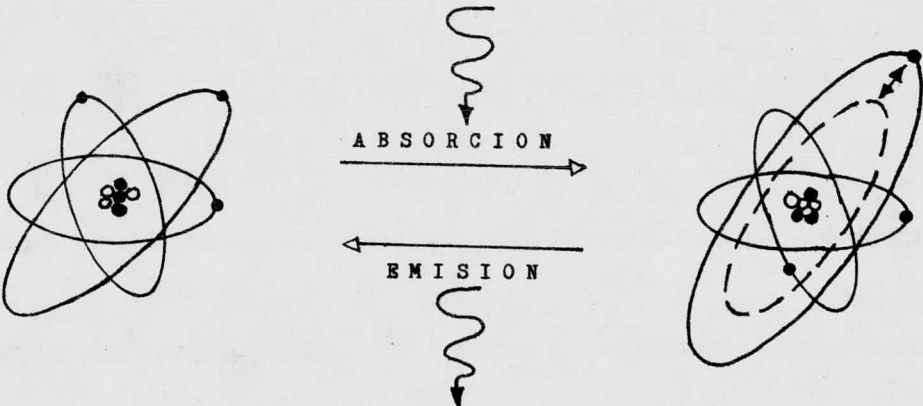
NEBLINA



DISOLUCION

$M^{\circ}$  GAS

$X^{\circ}$  GAS



otro átomo se emite energía en forma de luz (radiación) y se conoce este proceso como resonancia que también es llamado fluorescencia de resonancia.

Cuando el electrón regresa a un nivel mas bajo emitiendo luz de diferente longitud de onda (energía) se observa fluorescencia.

En la práctica el arreglo óptico para fluorescencia y absorción son diferentes, así que no se miden juntas. Cuando el electrón se excita a un nivel de energía mas alto por el efecto térmico de la flama y regresa a un nivel de energía mas bajo emitiendo luz se conoce como proceso de emisión, el cual se mide en fotometría de flama.

El porcentaje de energía absorbida lo detecta el instrumento como absorbancia.

Absorbancia  $A = a \cdot b \cdot c$

( ley de Beer)

a = coeficiente de absorción

b = longitud de la celda

c = concentración

Parámetros.

Sensitividad.

Es la concentración ó el peso que nos dá una señal equivalente a 1 % de absorción acuosa. ( 0.0044 unidades de absorbancia)

Así podemos calcular la sensitividad y saber en que condiciones se encuentra nuestro aparato.

Límite de detección.

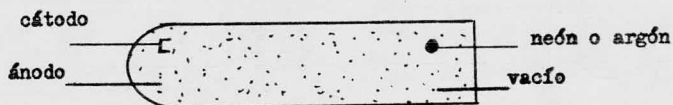
Es aquella señal que podemos diferenciar cuando menos el doble de la señal de fondo ó dicho de otra forma, es el mínimo de concentración de muestra el cual es posible distinguir de cero, actualmente este pará -

metro se obtiene por computadora.

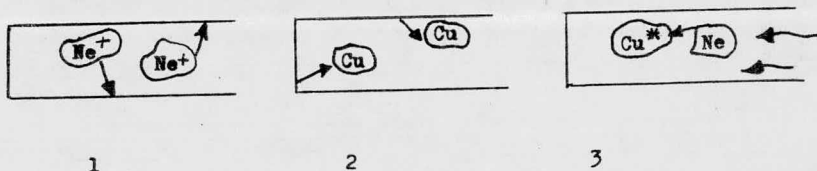
Componentes principales del instrumento.

Lámpara de cátodo hueco. El cátodo hueco está construido del metal que se quiere determinar ó de una aleación que lo contenga.

Explicaremos brevemente como funciona la lámpara ya que es una parte muy importante para las determinaciones.



Aplicando corriente al cátodo observaremos que se pone al rojo vivo, y produce una excitación de el gas que contiene el bulbo de la lámpara; este gas es neón ó argón y actúan como gas de relleno.



1.- Bombardeo de iones de cátodo por iones de gas de relleno.

2.- liberación del material del cátodo.

3.- Los átomos del metal liberan energía en forma de energía luminosa y ésta es la que se dirige a la flama y se absorbe la radiación de los átomos liberados, por los iones del gas de relleno en los átomos del metal presentes en la flama.

Cuando se pierde el gas de relleno hay menos iones para golpear el cátodo y la lámpara será menos luminosa.

#### Monocromador

El monocromador sirve para separar la línea de resonancia de interés y fijar la línea espectral a través de las rejillas de entrada y salida. La luz que salga del monocromador es la importante y esta va al detector. Cuando el paso de banda es mas amplio hasta cierto límite, mas energía puede pasar a través del monocromador y se obtendrá un límite de detección y una gran precisión.

#### Fotomultiplicador.

El fotomultiplicador se usa para determinar y detectar la cantidad de luz que pasa de la flama a través del monocromador.

#### Introducción de muestras.

Existen tres tipos :

##### 1) Quemador

En este caso el quemador es la celda de muestra que es la flama, en donde convencionalmente se detectan 65 elementos en forma directa.

Dentro de este grupo se encuentra la micromuestra en navcillas, que es un accesorio del quemador que se utiliza en el caso de contar con una cantidad de muestra muy pequeña y en donde se pueden detectar mas de 10 elementos.

Generador de hidruros el cual también es un accesorio que sirve para detectar elementos facilmente volátiles, y se detectan 7 elementos.

2) Horno de grafito, detecta 60 elementos.

3) Vapor, éste está contenido en un accesorio y se utiliza unicamente para detectar mercurio.



### Flama.

Para muchas determinaciones se usan flamas de aire-acetileno u oxido nitroso acetileno. Generalmente se usa para metales álcalis un refrigerante de aire propano o aire butano ó también flama de gas aire. La flama de aire hidrógeno se usa algunas veces para la de - terminación de estaño, arsénico y selenio.

La temperatura y el medio ambiente químico de la flama son muy importantes, se seleccionan flamas con diferentes temperaturas para romper las moléculas de los compuestos y obtener los átomos que efectuarán la absorción, como por ejemplo compuestos con silicio ó aluminio llamados materiales refractarios y requieren una flama -- oxido nitroso-acetileno y para otros compuestos se usará la flama acetileno-aire.

#### Propiedades de la flama

Mezcla de gas	Velocidad de la flama (cm/seg <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
Aire-propano	82	1925
Aire-acetileno	160	2300
50% O <sub>2</sub> - 50% N <sub>2</sub> mas acetileno	640	2815
Oxigeno-acetileno	1130	3060
Oxido-nitroso acetileno	180	2955
Oxido nítrico acetileno	90	3080

### Nebulizador.

El gas oxidante pasa dentro del nebulizador y se crea un efecto venturi o vena contracta. La muestra generalmente se encuentra en forma iónica en la solución.

La solución se aspira dentro del nebulizador donde parte de ella se transforma en una fina niebla de gotitas las cuales tienen menos de 20 micrómetros de diámetro.

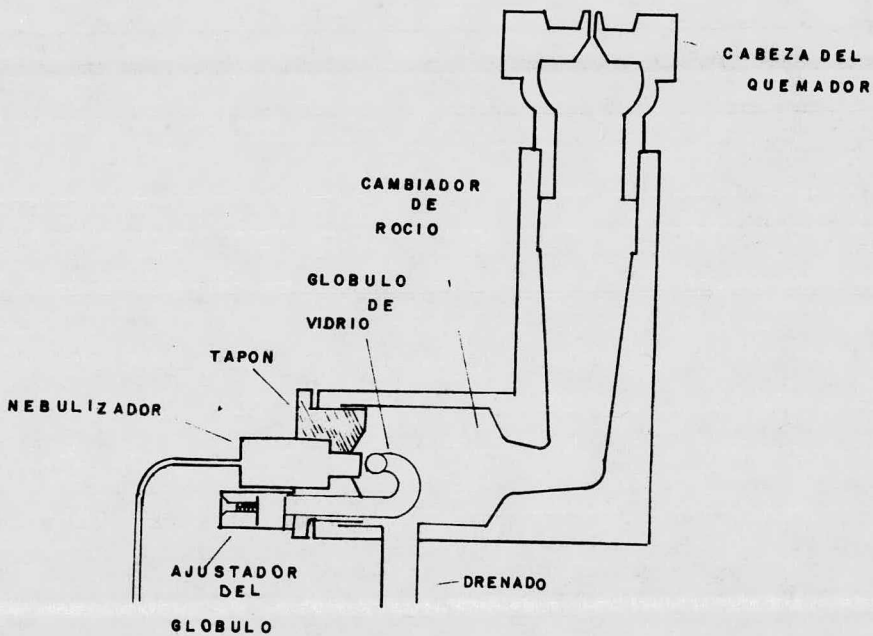
Estas pequeñas gotas se fragmentan por el contacto con el globo de vidrio que también se encuentra en el paso de éstas, produciendo un gran goteo el que se elimina a través de un desagüe y es aproximadamente el 90 % de la solución.

Cuando la niebla establece contacto con el quemador las gotas comienzan a evaporarse, así la muestra pasa sobre la flama en forma de pequeñas partículas que a su vez se descomponen por un proceso u otro hasta formar átomos metálicos gaseosos, la mayoría de estos átomos están en su estado más bajo de excitación ó estado basal. El átomo absorbe luz a una longitud de onda muy específica la cual corresponde a la energía de la transición electrónica.

### Optimización.

Antes de analizar las muestras o de correr una curva estandar, se optimiza el instrumento, primero se optimiza la luz de transmisión por selección de la corriente de la lámpara, la longitud de onda, el paso de banda espectral y por ajuste el alineamiento de la lámpara.

Después de esto se optimiza la absorción. Ocasionalmente podemos aumentar la corriente de la lámpara o el paso de banda espectral del monocromador.

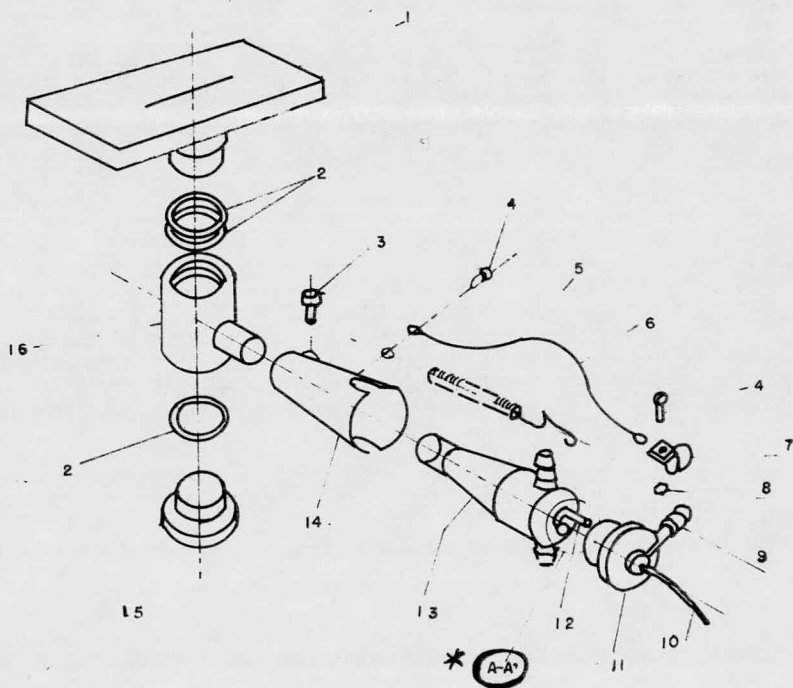


GLOBULO DE VIDRIO  
 (CORTE)

\* DETALLE A-A'

# ENSAMBLE DEL NEBULIZADOR-QUEMADOR

- 1 QUEMADOR
- 2 RESORTE "O"
- 3 TORNILLO DE CASQUETE HD 10-32 UNF
- 4 TORNILLO GUILLAME
- 5 RESORTE DEL RETEN DEL NEBULIZADOR
- 6 RETEN DE ALAMBRE DEL NEBULIZADOR
- 7 TORNILLO DE SUJECCION
- 8 TUERCA 8.32
- 9 NEBULIZADOR
- 10 CAPILAR DE POLIETILENO DEL NEBULIZADOR
- 11 SOSTEN DEL NEBULIZADOR
- 12 GLOBULO DE VIDRIO
- 13 CAMBIADOR DE ROCIO POLIPROPILENO
- 14 CAMPO DEL CAMBIADOR DE ROCIO
- 15 ESCUDILLA DEL TAPON
- 16 ESCUDILLA DEL QUEMADOR



### Interferencias en absorción atómica.

Las interferencias se clasifican en tres tipos:

Interferencias químicas.

Interferencias de ionización.

Interferencias de matrices.

Las interferencias pueden causar una disminución o aumento del resultado analítico esperado.

#### Interferencias químicas.

Generalmente resultan de la disociación incompleta de los compuestos del elemento que va a ser determinado. La mayor parte de interferencias químicas suceden cuando el interferente está usualmente presente en la concentración del orden de magnitud mas alto que el analíto.

Las interferencias químicas se deben a la presencia principalmente de Al, Si, P, Ti y V en la determinación de Ca, Mg, Sr y Ba , por formar sales poco disociadas termicamente.

Estas interferencias se pueden corregir por medio de tres métodos:

- 1) Eliminando por sustitución el anión producido por el elemento que - interfiere, ejemplo óxido de lantano cuando hay fosfatos presentes y se quiere determinar calcio. El lantano es mas ávido por este anión.
- 2) Usar una flama mas caliente, para disociar la molécula refractaria.
- 3) Complejar el catión para protegerlo del interferente, ej. uso de EDTA.

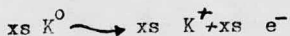
#### Interferencias de ionización.

Se presentan cuando hay demasiada energía y es conveniente el sistema - de cambio de flama; esto causa que los átomos en estado basal se convier - tan en iones y debido a esto habrá una disminución en el estado analítico

un ejemplo sería la interferencia de potasio sobre bario.



El remedio sería agregar un exceso de  
sal alcalina.



$x_s =$  exceso

Estas interferencias predominan cuando se usa flama oxido-nitroso acetileno en la determinación de bario.

También en aire-acetileno cuando se analizan elementos con bajo potencial de ionización.

#### Interferencias de matrices.

Se entiende por interferencia de matriz aquella que está relacionada con la composición de la muestra, o bien lo inherente a la composición total de la muestra, por ejemplo, viscosidad, densidad, etc.

Estas interferencias se pueden corregir como sigue:

- 1) Hacer estándares con la misma matriz de las muestras.
- 2) Separar el analito de la matriz (ej., extracción por solvente)
- 3) Usar método de adiciones.

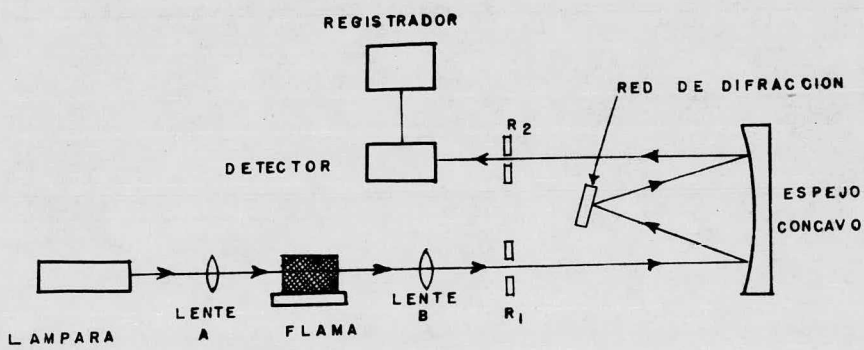
#### Interferencia de absorción no-específica.

Es el tipo de señal que por absorción va a confundir los resultados analíticos. Este efecto sucede debido a la angostura de las líneas de absorción y un pequeño número relativo de líneas de emisión.

Generalmente ocurre con muestras altamente concentradas o de materiales disueltos que pueden absorber la radiación que acompaña a la línea analítica. Esta interferencia no se puede observar en la flama a menos que

estén presentes tres factores:

- 1) La longitud de onda es menor de 300 nm.
- 2) La concentración del analito es menor que 1mg/ml.
- 3) La cantidad total de materiales disueltos es mayor que 0.5 % w/v.



SISTEMA OPTICO

ABSORCION ATOMICA



CAPITULO V  
EXPERIMENTAL

## V Parte. Experimental

Con el objeto de tener una determinación de cobre comparativa en jugos de frutas enlatados hemos considerado conveniente analizar primero jugos de frutas naturales, para ver si las cantidades se incrementan por el enlatado.

Primeramente elegimos el método colorimétrico de dietil ditiocarbamato de sodio.

Los jugos de frutas naturales a analizar son; naranja, mango, piña, pera, papaya, uva, manzana, durazno, guayaba, y toronja.

### 1) Método colorimétrico

Se macera la pulpa de las frutas y se homogenizan, se pesan 50g de muestra en una capsula de porcelana, se adicionan de 10 a 15 ml de ácido nítrico concentrado y se añade cuidadosamente 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, se calienta y se mantienen las condiciones de oxidación, adicionando gotas de ácido nítrico concentrado hasta que la mezcla cambie de color amarillo paja a café oscuro, se evapora a sequedad y esto se lleva a una mufla a 500°C durante 2 horas.

Se extraen las cenizas, posteriormente con 10 ml. de una mezcla de ácido clorhídrico, ácido nítrico y agua ( 1:2:3 ).

Se lava el residuo con agua en un embudo a hacer un volumen de 50 ml, después evaporar para quitar ácidos y disolver la materia insoluble si la hay, repetir la adición de 15 a 25 ml. de agua y calentar, dejar enfriar y filtrar lavando bien el papel filtro y diluyendo a 100ml. Tomar una alícuota de 25 ml de la solución muestra, dentro de un embudo de separación, agregar 10 ml de la solución de citrato-EDTA y dos-

gotas de azul de timol y neutralizar con hidróxido de amonio 6.0 N hasta que la solución verde pase a azul verde (pH 8.5) , enfriar y adicionar 1 ml de reactivo de dietil ditiocarbamato de sodio al 1 %; adicionar 5 ml de tetracloruro de carbono y agitar 2 min., filtrar a través de algodón, continuar con cuatro extracciones mas de 5 ml aprox. y aforar a un volumen de 25 ml.

Mezclar los filtrados amarillos orgánicos y medir absorbancia a 400 nm

Soluciones estandar.

1) Solución Base 1mg/ml

Pesar 0.20000 g de alambre de cobre. Adicionar ácido nítrico(1 4) 15 ml, cubrir el matríz con un vidrio de reloj y dejar que se disuelva el cobre calentando ligeramente, hasta que desprenda humos blancos enfriar y diluir a 250 ml.

2) Solución Intermedia. 100 mg/l

Diluir 25 ml de la solución base a 250 ml con agua.

3) Solución de Trabajo 2mg/l

Preparar diariamente por dilución de la solución (2) , 5 ml y - llevarlo a 250 ml con ácido sulfúrico 2.0 N ,

4) Se transfieren 1, 2.5, 5, 10 , 15, 20 y 25 ml de la solución de - trabajo, a los matraces y adicionar ácido sulfúrico 2.0 N y aforar a 25 ml.

5) Graficar Absorbancia

Obtenemos así de las soluciones de (4) :

0.08 ppm , 0.2 ppm , 0.4 ppm , 0.8 ppm , 1.2 ppm , 1.6 ppm y 2.0 ppm

ppm	Absorbancia *
0.08	0.010
0.2	0.022
0.4	0.047
0.8	0.085
1.2	0.131
1.6	0.166
2.0	0.219

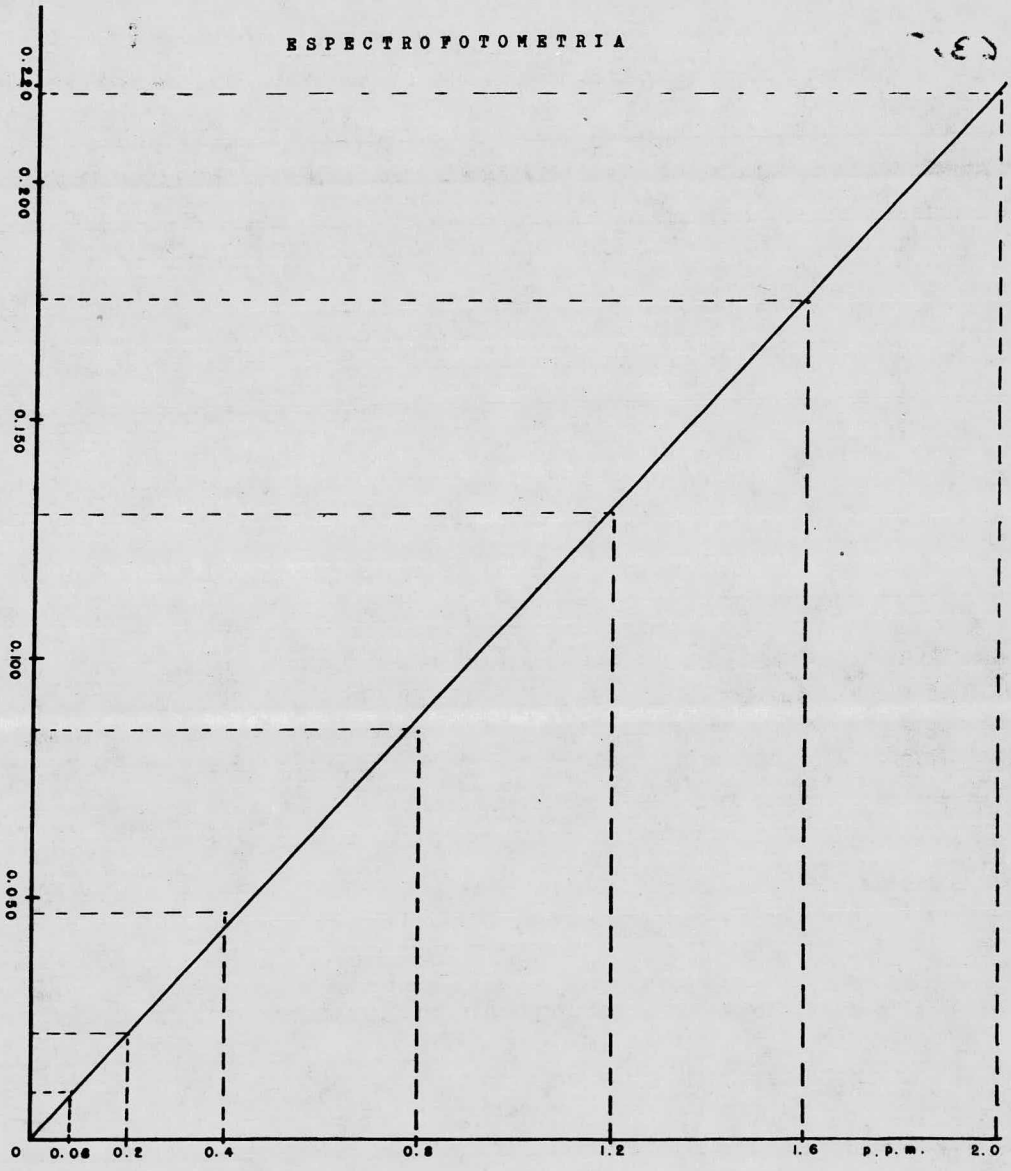
\* Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura, ajustados por mínimos cuadrados.

Para este método utilizamos el Espectrofotómetro monohaz Coleman 55

ESPECTROFOTOMETRIA

130

ABSORBANCIA



CONCENTRACIONES

Se obtuvieron los siguientes resultados para frutas naturales por el método espectrofotométrico:

Jugo	Absorbancia *	ppm
Mango	0.053	0.48
Naranja	0.031	0.28
Piña	0.058	0.53
Pera	0.033	0.30
Papaya	0.018	0.08
Uva	0.031	0.28
Manzana	0.026	0.24
Durazno	0.037	0.34
Guayaba	0.112	1.2
Toronja	0.110	1.0

\* Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura, ajustados por mínimos cuadrados.

Resultados de jugos de frutas enlatados determinados por el método espectrofotométrico:

Jugos	Absorbancia *	ppm
Mango	0.096	0.87
Naranja	0.100	0.91
Piña	0.086	0.78
Pera	0.070	0.64
Papaya	0.104	0.94
Uva	0.037	0.34
Manzana	0.045	0.41
Durazno	0.123	1.12
Guayaba	0.109	0.98
Toronja	0.158	1.44

\* Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura, ajustados por mínimos cuadrados.

Determinación de pH de jugos de frutas enlatados.

Jugos de frutas	pH
Mango	3.80
Naranja	3.20
Piña	3.50
Pera	3.45
Papaya	3.90
Uva	3.10
Manzana	3.40
Durazno	3.50
Guayaba	3.70
Toronja	3.10



## V. 2 Método de Absorción Atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica rápida y exacta para la determinación de elementos traza.

La preparación de muestra para este método es muy sencilla, ya que se puede analizar directamente mediante una previa y pequeña preparación.

Con objeto de conservar el trayecto analítico inicial, se trabajó con las soluciones madre de los jugos de fruta naturales y enlatados utilizados en el método anterior.

Se utilizó el instrumento de absorción atómica modelo A-A 100 Techtron.

Los parámetros de operación fueron los siguientes:

Elemento	Longitud de onda	Flama	Corriente de la lámpara.
Cu	3247 $\overset{\circ}{\text{A}}$	acetileno-aire	4 mA

Flujo de aire

Flujo de acetileno

15 psig

5 (medida del rotámetro)

Curva de Absorción Atómica.

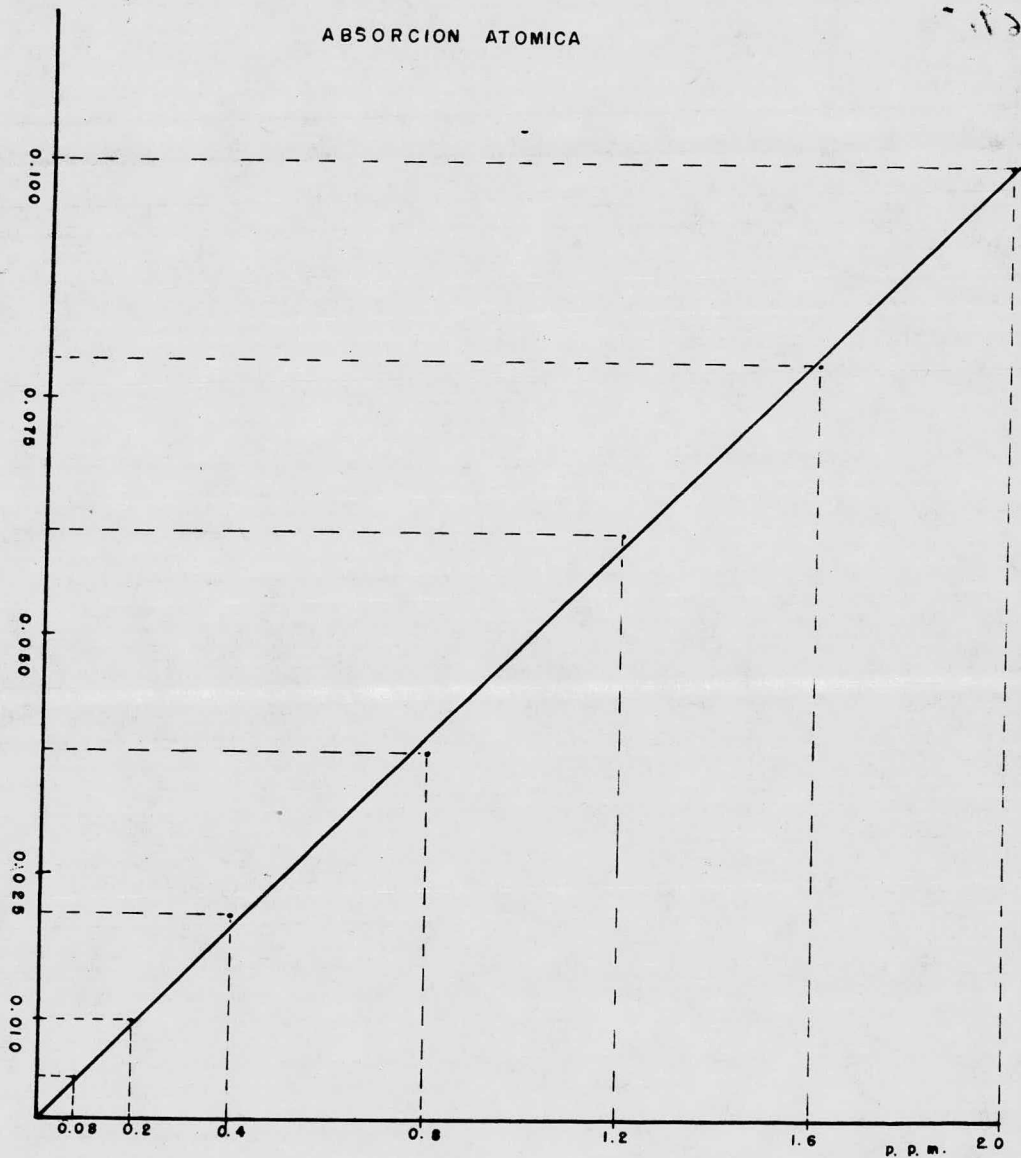
ppm	Absorbancia*
0.08	0.04
0.2	0.010
0.4	0.021
0.8	0.038
1.2	0.061
1.6	0.079
2.0	0.100

\* Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura, ajustadas por mínimos cuadrados.

( Leído en % T y traducido a Absorbancia por medio de tablas)

ABSORCION ATOMICA

ABSORBANCIA



CONCENTRACIONES

Analisis de jugos de frutas naturales.

Método de Absorción atómica.

Jugos	Absorbancia*	ppm
Mango	0.0177	0.33
Naranja	0.0088	0.16
Piña	0.0132	0.26
Pera	0.0088	0.16
Papaya	0.0044	0.08
Uva	0.0132	0.26
Manzana	0.0088	0.16
Durazno	0.0044	0.08
Guayaba	0.0177	0.33
Toronja	0.0132	0.26

\* Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura, ajustados por mínimos cuadrados.

Analisis de jugos de frutas enlatados.

Método de Absorción atómica.

Jugo	Absorbancia *	ppm
Mango	0.0269	0.53
Naranja	0.0177	0.33
Piña	0.0132	0.26
Pera	0.0088	0.16
Papaya	0.0132	0.26
Uva	0.0223	0.45
Manzana	0.0132	0.26
Durazno	0.0177	0.33
Guayaba	0.0223	0.45
Toronja	0.0269	0.53

Resultados de por lo menos 5 veces cada lectura y ajustados por mínimos cuadrados.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

## VI Conclusiones

Debemos enfatizar primero que la contaminación del medio ambiente por metales tóxicos es mas seria y un problema mucho mas insidioso que la contaminación por sustancias orgánicas muchas de las cuales son degradables por procesos naturales.

La contaminación por metales en jugos de frutas enlatados puede en algunos casos provenir del equipo ya sea por un diseño no adecuado o falta de limpieza y por lo tanto es muy importante hacer inspecciones periódicas en las fábricas enlatadoras ya que de esto depende la calidad del producto.

Si se llevan a cabo las condiciones anteriores en el proceso de enlatado y el diseño de equipo es satisfactorio podríamos decir que en algunos casos la contaminación no proviene exclusivamente del enlatado y serían otros factores como son los fertilizantes, las aguas de riego contaminadas, el aire , etc.

El método colorimétrico elegido, en especial requiere de ciertas medidas que son importantes para lograr una mayor exactitud y confiabilidad de resultados.

Limpieza del material de vidrio con ácido nítrico caliente, usar petróleo blanco para lubricar las llaves de embudos separadores y no utilizar material de bronce o latón así como de cualquier otro metal, utilizar agua desionizada y cuidar la pureza de reactivos.

El método colorimétrico requiere de estas observaciones, así como del uso de ácidos nítrico y sulfúrico para la digestión de la muestra tratandola suavemente para evitar la pérdida de metales por volatilización, proyecciones, etc.

Esto hace de la técnica un proceso laborioso y la obtención de resultados no es inmediata.

El método colorimétrico proporciona lecturas repetitivas, lo que lo hace confiable, pero por otro lado no elimina interferencias que en comparación con el método de espectrofotometría de absorción atómica no existe este problema.

El método de absorción atómica es específico para la determinación de elementos traza, elimina interferencias, la preparación de la muestra es sencilla y rápida y en algunos casos la determinación se hace directamente, lo que elimina errores en el proceso de preparación de muestra, sus resultados son un poco menos reproducibles pero más dignos de confiar puesto que existen menos factores de error.

Desde el punto de vista nutricional debido al proceso de enlatado se pierden por regla general, micronutrientes, enzimas, etc. así como elementos traza esenciales para la salud y desarrollo humano.

Económicamente en las grandes ciudades y ciertos lugares carentes de frutas y verduras, es más accesible consumir jugos de frutas enlatados.

Uno de los principales problemas que enfrenta el mundo es la carencia de alimentos y observando la gran cantidad de micronutrientes que se pierden en los refinamientos de ciertos productos básicos, sería conveniente analizar en general la cantidad de micronutrientes perdidos en estas industrias alimenticias y obtener así un máximo aprovechamiento del producto.



CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA.

## VII Bibliografía

- 1) Crosby, M.T. Determination the metals of foods.  
( Lab. Govt. Chemist, Stamford St., London, S.E.I.)  
Analyst (London) 1977
- 2) Cruess, W.V. Commercial and vegetable products.  
Mac. Graw Hill N.Y. (1938)
- 3) Dee Snell Foster and Leslies Etre. Encyclopedia of Industrial  
Chemical Analysis 10, 598-627 (1964)
- 4) Frieden, E. Biochemical evolution of iron and cooper proteins  
substances vital to life. Applied Science & Technology Index  
52 , 25-74 (1974)
- 5) García Olmedo, R.; García Puertas, P.; Salesa Pérez, M.; Masoud, T.A.;  
y Liso Rubio, F.J. ( Depto. de Bromatología ., Universidad Complu-  
tense Madrid, España) An. Bromat. 28 (1) , 1-32, 1976.
- 6) Haeni, H. Determination of cooper content of foodstuffs.  
Method Photometric. Butterwords. London. 1959
- 7) Herbert L.K. Principles and practice of atomic absorption.  
Advances in chemistry 11 American Chemical Society (1968)
- 8) International rederation of Fruit Juice Producers (FIJUG)  
Collection of the Methods of analysis Método 13 (1964)
- 9) Mac. Hard, James A.; Winefordner, James D.; and Ting, Sik-Vung.  
Determination spectrophotometric of absorption atomic tne eight  
trace of metals in juice orange. (Dept. Chem., Univ. Florida,  
Gainesville, Flo. 32611, U.S.A.) J.Agric. Fd. Chem. 1976, 24(5),  
950-953 1976.
- 10) National Cannerns Association . Research Foundation (1975) U.S.A.

- 11) Normas internacionales recomendadas para zumos (jugos) naranja, durazno y limón. Programa conjunto FAO / OMS sobre normas alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius (1971)
- 12) Norbert W.T. Química Clínica Moderna.  
Nueva Editorial Interamericana. Barcelona, España.
- 13) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. (11 th. Ed. 1970) A.O.A.C.
- 14) Pearson, A. Analytical Chemical of Foods.  
Butterwords, London. 1974
- 15) Ramírez, M.J. Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis Atomic Absorption Flame Photometry. Amsterdam ,Elsevier Publ. 1969.
- 16) Robinson, L. Atomic Absorption Spectroscopy.  
Marcel Deker Ed. U.S.A. (1972)
- 17) Sang, S.L.; Cheng, W.C. ; and Cheng, H.T. Determinación directa de trazas de metales en jugos enlatados, azúcar y melazas por absorción atómica. (Sugar Research Inst. Tainan, Taiwan.)  
Inst. Sug. J., 77 (915), 71-75 .1975 .
- 18) Schoeder, A.H. Trace elements and nutrition.  
Ed. Faber London. 1973
- 19) Syvester, A. ; and Hughes, H. Methods of combustion, both wet and dry. Analytical Methods Committee . Analyst, London., 85 ,643. 1960.  
London.
- 20) The Metalllic Impurities in Organic Matter Sub-Committee.  
AMC, Analyst, London., 92, 324, 1967. London.