



Proyecto Fin de Carrera

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN FLUORURO EN INFUSIONES Y REFRESCOS DE TÉ, UTILIZANDO UN ELECTRODO SELECTIVO

Autor

ARANTXA BÁDENAS CASTELLANO

Director/es y/o ponente

Nombre y apellidos del director

JESÚS VELA RODRIGO

Facultad / Escuela EINA

Año 2013

ÍNDICE

2.0 INTRODUCCIÓN	4
2.1 EL TÉ.....	4
2.1.1 ¿QUÉ ES EL TÉ?	4
2.1.2 ¿CÓMO SE OBTIENE?.....	4
2.1.3 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE SU CONSUMO	4
2.1.4 ESTADÍSTICAS DE SU CONSUMO	5
2.1.5 TIPOS DE BEBIDA DE TÉ	7
2.1.6 TÉ EN BEBIDAS REFRESCANTES	8
2.1.7. TÉ EN POLVO O SIMILAR.....	8
2.2 OTRAS INFUSIONES	8
2.2.1 ¿QUÉ ES UNA INFUSIÓN?	8
2.2.2 ¿CÓMO SE OBTIENE?.....	9
2.2.3 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE SU CONSUMO.....	9
2.2.4 ESTADÍSTICAS DE CONSUMO.....	9
2.2.5 TIPOS DE INFUSIONES.....	10
2.3 IÓN FLUORURO EN INFUSIONES.....	11
2.3.1 DESCRIPCIÓN Y REACCIONES QUÍMICAS.....	11
2.3.1.1 DESCRIPCIÓN.....	12
2.3.1.2 REACCIONES QUÍMICAS.....	12
2.3.2 FUENTES NATURALES DE IÓN FLUORURO	12
2.3.3 INFLUENCIA DEL IÓN FLUORURO EN LA SALUD HUMANA.....	13
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FLUORUROS	14
2.5 ELECTRODO SELECTIVO DE FLUORUROS	15
2.6 ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS EXISTENTES SOBRE CONTENIDOS DE FLUORUROS EN TÉS E INFUSIONES	17
3.0 OBJETIVOS	22
4.0 APARATOS, MATERIAL Y REACTIVOS.....	22
4.1 MATERIAL DE VIDRIO.....	22
4.2 REACTIVOS.....	22
4.3 DESCRIPCIÓN DEL APARATAJE UTILIZADO	26
4.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO UTILIZADO	29
4.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	29

4.4.1.1 Té e infusiones en bolsa.....	30
4.4.1.2 Té en polvo.....	31
4.4.1.3 Té en bebidas refrescantes.....	31
4.4.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PATRÓN.....	30
4.4.3. MEDIDAS DE LAS MUESTRAS.....	31
5.0 RESULTADOS.....	31
5.1 TÉS E INFUSIONES EN BOLSA.....	31
5.1.1CALIBRACIÓN CON PATRONES EXTERNOS	32
5.1.2 CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE PATRÓN	33
5.2 TÉS EN POLVO.....	34
5.2.1 CALIBRACIÓN CON PATRONES EXTERNOS	34
5.2.2 CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE PATRÓN	35
5.4 COMPARACAIÓN DE RESULTADOS, TANO EN TÉRMINOS DE TIPOS DE TÉ E INFUSIONES COMO POR EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN UTILIZADO	38
6.0 CONCLUSIONES	39
7.0 BIBLIOGRAFÍA.....	41
Anexo I. Datos de toneladas consumidas de té (por país) en 2009	42

2.0 INTRODUCCIÓN

2.1 EL TÉ

2.1.1 ¿QUÉ ES EL TÉ?

El té es una infusión, elaborada con las hojas molidas o brotes únicamente del arbusto *Camellia Sinensis* en agua caliente. Se utilizó por primera vez en China 2737 a.C. hasta expandirse a todas las regiones del mundo con una gran aceptación de los consumidores. Después del agua, es la bebida más conocida. (1)

2.1.2 ¿CÓMO SE OBTIENE?

El arbusto *Camellia Sinensis*, se cultiva en zonas de clima subtropical.

La primera etapa de obtención se basa en el cultivo de las semillas, su cosecha, y el transporte al secadero. El productor necesita fertilizantes, plaguicidas y acaricidas para obtener una buena cosecha.

En su segunda etapa, la de industrialización, se reduce el contenido de agua del brote, (humedad del 65%), seguido por el enrulado y se rompen las células de brote combinando oxígeno con componentes químicos del brote. A continuación, se llevan a cabo los procesos de fermentado y el secado, (humedad del 3%). Para terminar esta segunda etapa se procede a despalar, tipificar y almacenar.

Finalmente el producto está preparado para su comercialización. (3)

2.1.3 VENTAJAS E INVONVENIENTES DE SU CONSUMO

El arbusto *Camellia Sinensis* contiene, entre otros, antioxidantes, los polifenoles, a los cuales se les atribuyen unas ventajas saludables en el consumo del té. Protegen al organismo frente a los radicales libres, éstos debilitan al sistema de defensa natural del cuerpo, aceleran el proceso de envejecimiento e incluso se sospecha que puedan intervenir en el desarrollo del cáncer. El té es particularmente rico en flavonoides, son el tipo de oxidantes que participan en la protección del organismo.

Asimismo, parece que su consumo regula los niveles de colesterol, ayuda al cuerpo a absorber menos grasa y a mejorar la excreción. También se le atribuye un efecto diurético, debido a que su ingestión favorece la eliminación de líquidos. Por otra parte, su bajo contenido calórico es una buena alternativa frente a otras bebidas gasificadas y azucaradas.

De igual modo, previene la formación de coágulos en la sangre, ya que inhibe una sustancia (tromboxano) liberada por las plaquetas que favorece la unión de éstas en bloques.

Debido a su contenido en fluoruro, el consumo (en la dosis adecuada) previene la formación de caries.

Su ingesta contribuye a la hidratación de la piel, permitiendo la oxigenación de las células y de los capilares.

De igual modo que el café, el té es una buena bebida estimulante debido a la presencia de la teína (cafeína en el café), lo cual es beneficioso o contraproducente en función de la dosis tomada y las características de la persona que lo ingiere.

Si bien hasta ahora se han relacionado algunas de las ventajas del consumo de té, decir que no todo son en ventajas. Los grandes bebedores de té pueden llegar a padecer carencia de esta vitamina, la cual es importante para el correcto funcionamiento del sistema nervioso humano.

La sobredosis de fluoruros también puede producir efectos nocivos en la salud humana (estos efectos nocivos se estudiarán de forma más concreta en el apartado: influencia del ion fluoruro en la salud humana, en éste mismo proyecto)

Por otro lado, está comprobado que el té verde dificulta la absorción de hierro presente en los alimentos, por lo que es un problema para personas que atraviesan un proceso anémico. (3)

2.1.4 ESTADÍSTICAS DE SU CONSUMO

Producción:

De acuerdo a estadísticas relativamente recientes (2005 y 2006) de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), la producción mundial de té en el año 2006 alcanzó los 3,6 millones de toneladas. Aproximadamente 2,6 millones de toneladas corresponden a té negro, 968000 a té verde, y el resto entre otras variedades, como el té oolong.

Los principales productores mundiales en 2005 fueron: China (1 millón de toneladas), India (890.000 toneladas), Kenia y Sri Lanka (310.000 toneladas), Turquía (204.000 toneladas), e Indonesia (171.000 toneladas), Argentina se ubicó en el séptimo lugar, con 67.000 toneladas. (3)

A medio plazo, las previsiones de la FAO para los próximos 9 años, hasta el 2017, indican que la producción mundial de té negro crecerá un 1,9%, mientras tanto, se prevé que la producción de té verde aumente a un ritmo considerablemente más rápido, un 4,5%, hasta llegar a 1,57 millones de toneladas. (4)

Consumo global:

Un ejemplo de consumo per cápita/comparación global de los bebedores de té se puede observar en la tabla I.

Tabla I. Consumo (en gramos y por persona) de té negro y verde en distintos países (promedio de 3 años, 1999-2001) (5)

PAÍS	1999-2001	PAÍS	1999-2001
Irlanda	2,71	Polonia	820
Libia	2,65	Pakistán	790
Kuwait	2,29	Australia	750
Reino Unido	2,28	CIS / URSS	710
Qatar	2,23	Arabia Saudita	670
Irak	2,22	India	640
Turquía	2,17	Canadá	590
Irán	1,43	Sudán	530
Hong-Kong	1,36	Países Bajos	480
Marruecos	1,34	Sudáfrica	480
Sri Lanka	1,27	China	360
Bahréin	1,18	EE.UU.	330
Túnez	1,14	Suecia	320
Japón	1,14	Dinamarca	290
Afganistán	1,112	Alemania	260
Egipto	1,01	Suiza	260
Nueva Zelanda	970	Kenia	250
Chile	870	Noruega	230

En el anexo I de este proyecto se puede observar una tabla con los datos de toneladas consumidas de té (por país) en 2009.

En nuestro país, todo el té que se consume proviene del exterior debido a la inexistencia de la producción propia (básicamente puesto que no se dan las condiciones climáticas ni de características de los suelos para producirlo). China e India aparecen como los principales proveedores de té para el mercado español. Estos dos países son también, los primeros productores de té en el mundo con porcentajes respectivos 24% y el 28%. En la tabla II se pueden observar los datos de consumo de té

Tabla II. Consumo de té/infusiones en España (6)

UNIDADES	
Consumo té por persona	1,6 tazas semanales
Mercado té/infusiones	2±578,8 toneladas anuales
Valor mercado té/infusiones	73,3 millones € anuales
Té más consumido	té negro 60% del mercado

ANFABRA, (Asociación de bebidas refrescantes), hizo un estudio en 2010, sobre los sabores preferidos por los españoles. En términos generales, los refrescos de cola son los preferidos, seguidos de los de naranja, limón, las bebidas para deportistas, las gaseosas, las de té y las tónicas. En la figura I, se representa el porcentaje de los sabores preferidos en España.

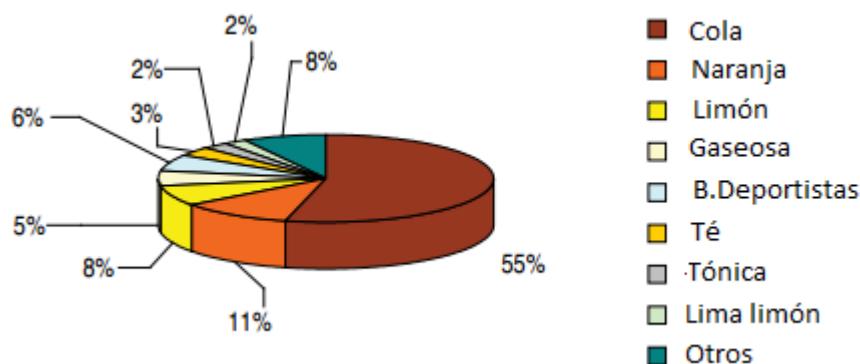


Figura I. Porcentaje de los sabores preferidos en España (7)

2.1.5 TIPOS DE BEBIDA DE TÉ

De acuerdo con los procesos de fermentación producidos (o no) a partir de las hojas de la *Camellia Sinensis*, se clasifican en tres categorías. Té verde, sin fermentar, en el cual las hojas se secan y se fragmentan nada más ser recogidas. Té Oolong, también llamado té azul, cuyas hojas son fermentadas aproximadamente la mitad del tiempo empleado en la fermentación del Té negro (semifermentado). Té Negro, cuyo procesado de las hojas incluye una fermentación completa. El té blanco se obtiene de diferente manera, en comparación con los demás. A partir de hojas del arbusto *Camellia Sinensis*, se cultivan nuevos brotes y hojas jóvenes son seleccionadas. Éstas retienen altas concentraciones de catechina, (figura II), es un antioxidante poli fenólico, que están presentes en las hojas de tés frescas.

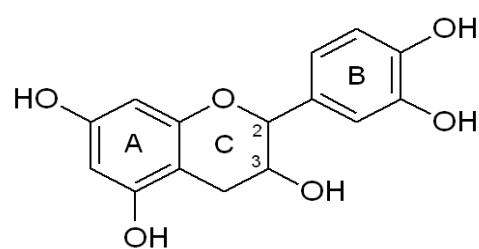


Figura II. Molécula catechina

Pu-erh o también té rojo, es un té fermentado, tradicionalmente a partir de hojas tiernas de altos y viejos arbustos. Las hojas son mayores que las hojas de otros tés y tienen una composición química diferente. A veces el té, se forma en bloques y se almacena bajo tierra durante varios años, obteniendo unas características más suaves y más oscuras que el té rojo.

Té amarillo, semifermentado comparable al té azul.

Chong-cha, también llamado té gusano, se prepara con las semillas en lugar de las hojas.

Hay infinidad de formas para la preparación de té que no han de considerarse como té propiamente dicho, ya que son mezclas de un tipo de té con especias, como por ejemplo el té con hierbabuena o con frutas. (1)

2.1.6 TÉ EN BEBIDAS REFRESCANTES

la mayoría de los mercados establecidos en todo el mundo, las bebidas refrescantes ocupan el primer lugar entre las bebidas fabricadas, superando incluso la leche y el café en términos de consumo per cápita. Se disponen en casi todos los tamaños y sabores imaginables. El crecimiento de bebidas refrescantes se puede atribuir, en buena medida, a un envasado conveniente. Dado que los consumidores cada vez tienen más movilidad, han optado por artículos envasados fáciles de transportar. Con la llegada de los botes de aluminio, y más recientemente, de las botellas de plástico con tapón de rosca, los envases de bebidas refrescantes de han hecho más ligeros y refrescantes.

La bebida refrescante de té, se debe tomar en frío, combina el sabor del té con el de las frutas. La marca Nestea, es la pionera en España, en el segmento de los tés fríos, su introducción en el mercado tuvo un éxito que superó todas las expectativas.

Comparando con el té en polvo, se ha comprobado que las virtudes del té deben referirse más a la infusión que a estas bebidas refrescantes a base de té, que tienen un bajo contenido de la planta. Incluso se ha observado, en las bebidas con menos cantidad de té, los fabricantes se han visto obligados a emplear colorantes para compensar.

Entre sus ventajas, estos refrescos, son poco calóricos. Debido a su alto contenido de agua, sacia la sed en verano y su coste no es elevado. (7; 8)

2.1.7. TÉ EN POLVO O SIMILAR

El té en polvo instantáneo se produce mezclando hojas cortadas y dejándolas fermentar en agua caliente. El concentrado de té líquido se seca mediante pulverización pasando a ser un fino polvo que se introduce en barriles. El polvo de té se envía a las cadenas de envasado en latas o tarros, o combinarlo con otros ingredientes como azúcar o sustitutos del azúcar. Durante la etapa de mezclado, antes de envasarlo, pueden añadirse sabores, de limón u otras frutas.

2.2 OTRAS INFUSIONES

2.2.1 ¿QUÉ ES UNA INFUSIÓN?

Las infusiones son bebidas preparadas con agua, ya sea a temperatura de ebullición o a temperatura ambiente, que se le agrega a hojas secas, partes de flores o hierbas aromáticas, para extraer aquellos

compuestos solubles en agua. De hecho, el Té es un tipo de infusión (quizás el más popular junto al café que, si bien formalmente no se le considera una infusión, podría perfectamente serlo en virtud de sus características y condiciones de preparación).

2.2.2 ¿CÓMO SE OBTIENE?

Se deposita la bolsita en una taza de té, de capacidad, aproximadamente 250 ml. Se añade agua hirviendo y se deja reposar unos 5 minutos.

2.2.3 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE SU CONSUMO

Las infusiones han sido la farmacia del pasado. A través de la sabiduría popular, se dice que descubrieron propiedades beneficiosas de las diferentes plantas para combatir todo tipo de males. Con efectos reales o no, las infusiones, son utilizadas para técnicas nuevas de análisis y nueva tecnología para el diseño de nuevos fármacos beneficiosos para la salud.

Pueden ser un tratamiento para dolencias digestivas o para contrarrestar el mal de estómago tras una comida excesiva.

Entre ellas, como la manzanilla, se dice que podrían favorecer el sueño, el romero, un buen estimulante, la tila, una infusión relajante. Destacando que la gran mayoría, su gran cualidad, poder funcionar como digestivo. (9)

2.2.4 ESTADÍSTICAS DE CONSUMO

El sector de las infusiones registra unos importantes crecimientos interanuales en nuestro país, situados en torno al 9% en volumen y el 13% en valor. El mercado español de las infusiones, según el Ministerio de Agricultura, llega hasta las 7.750 toneladas y los 222,6 millones de euros. El té aparece como la oferta más importante, ya que sus ventas representan el 30,5%. Dentro de los téés, los naturales suponen el 65% de todas las ventas, mientras que el 35% corresponden a los téés aromatizados. Por detrás de los téés aparecen la manzanilla un 19,8%, el poleo menta, un 8,2% y la tila un 8,4%. Las demás infusiones representan los restantes 32,2%. El consumo de infusiones ha aumentado respecto al 2010 un 17,3% en volumen y un 22,8% en valor. Estas buenas perspectivas han hecho que los principales operadores del sector realicen nuevas propuestas que pretenden arañar cuotas de mercado.

Los principales proveedores son algunos países de Europa del Este, seguidos por Reino Unido y Holanda. Durante los últimos años se ha incrementado la demanda de yerba mate, proveniente fundamentalmente de Argentina.

En nuestro país se registra, por el contrario, una importante producción de manzanilla, lo que permite abastecer las demandas internas. En la tabla III se pueden observar algunos de los datos más importantes relacionados con el consumo/gasto de diferentes infusiones.

Tabla III. Consumo y gasto -en millones de kilos y euros, respectivamente- durante el año 2011 de diferentes infusiones y gasto (10)

	CONSUMO		GASTO	
	Total	Per cápita	Total	Per cápita
Infusiones	5,84	0,13	156,7	3,41
Infusiones envasadas	5,50	0,12	151,0	3,29
Infusiones a granel	0,34	0,01	5,65	0,12
Té	1,60	0,03	48,25	1,05
Manzanilla	0,65	0,01	15,8	0,34
Poleo	0,34	0,01	6,58	0,14
Otras infusiones	3,25	0,07	86,0	1,88

2.2.5 TIPOS DE INFUSIONES

Excluido el ya mencionado Té, las más comunes son las siguientes:

Manzanilla: es una hierba adaptada a los climas cálidos, semicálidos, semisecos y templados, de abundante presencia en Latinoamérica, cuyas flores se caracterizan por sus tonos amarillos y blancos. Es una de las infusiones más empleadas del mundo. Desde tiempos antiguos, los mexicanos han empleado esta hierba para tratar los trastornos digestivos leves, como diarrea, gastritis, indigestión o cólicos, algo que en la actualidad también es común en nuestra cultura.

Poleo menta: esta hierba es una de las más empleadas en forma de infusión, ya que proporciona propiedades antiespasmódicas y ayuda a realizar digestiones pesadas.

Tila: esta infusión es producto de un árbol que puede llegar a medir hasta treinta metros y puede crecer en forma de silvestre, lo más común es cultivarlos en climas cálidos y templados.

Valeriana: es una hierba, que actúa como sedante y relajante, no se descubrió hasta el s.XVI las propiedades medicinales de su raíz para controlar la epilepsia.

Menta: existe cerca de treinta variedades, es sobretodo cultivado en Europa, Asia y Estados Unidos. Se puede adquirir seca, fresca o en aceite. En gastronomía, se emplea para condimentar todo tipo de guisos, aromatizar postres y producir licores.

Anís verde: España es uno de los principales productores de esta hierba, ya que le es muy favorables el clima mediterráneo. Al no ser soluble en agua, para prepararlo es necesario verter en el agua algún tipo de anisado ya preparado, en lugar de la propia esencia, que hace que ésta se ponga más lechosa. Esta bebida es de gran utilidad como digestivo. Asimismo, se emplea con frecuencia en la cocina por aroma y sabor, sobre todo a los dulces.

Romero: el romero es una planta de color verde plateado, ha sido apreciado por su persistente buen olor, parecido al del limón y al del pino. Las hojas son en forma de aguja. Se puede obtener este tipo de hierba fresca, seca e incluso en polvo. Su empleo es común para la fabricación de cosméticos. (11)

2.3 IÓN FLUORURO EN INFUSIONES

Como ya se ha comentado, los distintos tipos de infusiones pueden contener ión fluoruro en su composición. A continuación se van a exponer algunas de las características químicas de este ión, dónde se puede encontrar y las influencias de su presencia/ausencia en el organismo de los seres humanos.

2.3.1 DESCRIPCIÓN Y REACCIONES QUÍMICAS

2.3.1.1 DESCRIPCIÓN

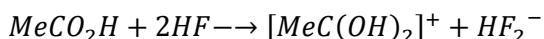
La química del flúor, se entiende probablemente mejor que la de cualquier otro grupo de elementos, excepto la de los metales alcalinos. Esto se debe, en parte, a que mucha de la química de los halógenos se refiere a átomos con enlaces sencillos o aniones con una sola carga y en parte a la abundancia de datos estructurales y fisicoquímicos disponibles para la mayoría de sus compuestos. Es el más electronegativo y reactivo de todos los elementos. En forma pura es altamente peligroso, causando graves quemaduras químicas al contacto con la piel.

El flúor diatómico es, en condiciones normales, un gas natural de color amarillo pálido a verde de olor penetrante. En disolución acuosa, el flúor se presenta normalmente en forma de ion fluoruro, F^- . Otras formas son fluorocomplejos como el $[FeF_4]^-$, o el H_2F^+ . Los fluoruros son compuestos en los que el ion fluoruro se combina con algún resto cargado positivamente.

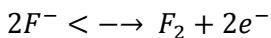
2.3.1.2 REACCIONES QUÍMICAS

Debido a las abundantes estructuras con el ion fluoruro, en estos apartados se describen algunas de las reacciones llevadas a cabo con este halogenuro:

- Fluoruro de hidrógeno líquido: muchos compuestos orgánicos son solubles en HF líquido y, por ejemplo, en el caso de aminas y ácidos carboxílicos, la protonación de la especie orgánica acompaña la disolución. Las proteínas reaccionan inmediatamente con HF líquido y esto produce quemaduras muy graves en la piel.

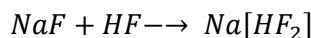


La electrólisis en HF líquido es una importante ruta preparativa para compuestos tanto inorgánicos como orgánicos que contienen flúor, muchos de los cuales son difíciles de obtener por otras vías. La oxidación anódica en HF líquido supone la siguiente reacción:

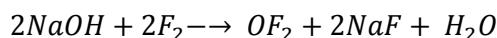


Y con NaH_4F como substrato, los productos de la fluoración posterior son $NaFH_2$, NF_2H y NF_3 .

- Flúor diatómico: es un gas amarillo pálido con un color característico al del ozono o el cloro. Es muy corrosivo, siendo con seguridad el elemento más reactivo que se conoce. El flúor se maneja en recipientes de teflón o acero especial, aunque pueden utilizarse los aparatos de vidrio si el gas está libre de HF, pasándolo antes a través de fluoruro de sodio:



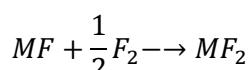
- Fluoruros de oxígeno: el difluoruro de oxígeno es muy tóxico y puede prepararse:



- Fluoruros de azufre: los fluoruros SF_4 y S_2F_2 pueden prepararse por reacción SCl_2 y HgF_2 a temperaturas elevadas; ambos son muy inestables.

Entre los fluoruros de azufre, el SF_6 , destaca por su elevada estabilidad y falta de reactividad química. Puede prepararse quemando azufre en flúor y se dispone de él comercialmente siendo ampliamente utilizado como aislante eléctrico.

- Fluoruros metálicos: la estructura de la fórmula MF_2 , el número de coordinación del fluoruro debe ser la mitad que el del metal, las sales de forma MF , el número de coordinación de M debe ser igual al del fluoruro. (12)



2.3.2 FUENTES NATURALES DE ION FLUORURO

Se estima que el Flúor se halla en un 0.065% en la corteza terrestre; es casi tan abundante como el carbono, el nitrógeno o el cloro, mucho más que el cobre o el plomo, aunque mucho menos que el hierro, aluminio o el magnesio. Los compuestos cuyas moléculas contienen átomos de flúor están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son, principalmente, la fluorita, CaF_2 , criolita, $Na_3[AlF_6]$ y fluorapatito, $Ca_5(PO_4)_3$. Muchos otros minerales contienen cantidades pequeñas del elemento, y se encuentra tanto en rocas ígneas como en rocas sedimentarias.

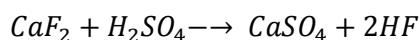
En el ámbito más próximo, los fluoruros inorgánicos se encuentran sobre todo en los productos para la higiene dental. Se aplica para que al intercambiarse con grupos hidróxido del esmalte dental hace el diente más resistente frente a los ataques de caries (*). Se suelen aplicar fluoruro de sodio, fluorofosfatos o fluoroaminas en las formulaciones de las pastas de diente. En algunos países se añade fluoruro al agua potable para favorecer la salud dental.

Los fluoruros también se utilizan en la industria:

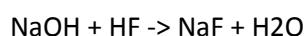
- El politetrafluoroetileno (PTFE), también denominado teflón, se obtiene a través de la polimerización de tetrafluoroetileno que a su vez es generado a partir de clorodifluorometano, que se obtiene finalmente a partir de la fluoración del correspondiente derivado halogenado con fluoruro de hidrógeno (HF).
- El fluoruro de calcio se utiliza en metalurgia para hacer más fluidas las escorias.
- El hidrogenofluoruro de amonio (NH_4HF_2) se utiliza en el tratamiento de las superficies de vidrio que corroen y las hace opacas.
- Se emplea flúor monoatómico en la fabricación de semiconductores.
- La criolita (Na_3AlF_6) se utiliza como electrolito en la obtención del aluminio.

- Debido a que el flúor sólo presenta un isótopo estable, los fluoruros se utilizan también en la separación de otros elementos. Así, la separación del uranio ^{235}U del ^{238}U pasa a través del hexafluoruro de uranio.
- Algunos fluoruros como el trifluoruro de boro (BF_3) son ácidos de Lewis fuertes y se utilizan como tales y como catalizadores.

La mayor parte de los compuestos de flúor se preparan utilizando HF; a partir de la fluorita:



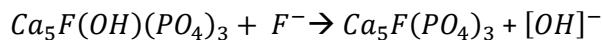
Los fluoruros se generan convenientemente a partir de la base correspondiente y el ácido fluorhídrico. En base a esto es posible obtener el fluoruro sódico a partir de sosa cáustica:



También se puede recurrir al intercambio del anión partiendo de otras sales. La reacción a partir de los elementos es generalmente muy violenta.

El fluoruro de hidrógeno también se recicla de los procesos de fabricación del Al y de los procesos de alquilación del petróleo, entrando de nuevo en la cadena de suministro.

(*) Los huesos y dientes están formados por colágeno, una proteína fibrosa y monocrstales de hidroxipatito $\text{Ca}_5\text{F}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. El deterioro de los dientes supone el ataque de ácido al fosfato, pero la adición de ion fluoruro al suministro de agua, facilita la formación de fluoropatito, que es más resistente a la descomposición. (12)



2.3.3 INFLUENCIA DEL ION FLUORURO EN LA SALUD HUMANA

En el agua, aire, plantas y animales se pueden encontrar pequeñas cantidades de flúor. Como resultado de ello, los seres humanos están expuestos al flúor a través de los alimentos y el agua potable, así como en los procesos respiratorios. El flúor se puede encontrar en cualquier tipo de comida en cantidades relativamente pequeñas, si bien es posible encontrar mayores cantidades de flúor en el té y en los mariscos. Señalar que los productos alimenticios procedentes de zonas de cultivos volcánicas pueden presentar contenidos de flúor por encima de la media.

Un segundo aporte de flúor se basa en la utilización de productos de higiene dental, ya sea pasta de dientes y/o colutorios bucales.

El flúor puede catalogarse como un elemento “posiblemente esencial” desde el punto de vista de nutrición humana, ya que es un oligoelemento imprescindible para la formación de huesos y dientes. Otros aspectos destacables con que hace más resistente el organismo a la descalcificación, interfiere la actividad metabólica

de la placa dental y, según la OMS, Organización Mundial de la Salud, es el único agente eficaz para la prevención de las caries.

Las contraindicaciones del consumo de fluoruro, si se sobrepasan los límites óptimos, se fundamentan en la aparición de fluorosis en los dientes y huesos (caries y osteoporosis), sobretodo en el caso de los niños, así como daños en los sistemas renal, nervioso y muscular. Además una presencia excesiva de fluoruro en el organismo podría llevar al acomplejamiento de ciertos metales en enzimas y el consiguiente deterioro en el funcionamiento de las mismas.

En zonas de muy alta densidad industrial, no es anómalo encontrar flúor diatómico. Este gas es muy peligroso, ya que en elevadas concentraciones puede causar la muerte. En bajas concentraciones puede causar irritaciones de los ojos y la nariz.

Para la consecución de estos efectos descritos hay que tener en cuenta que su asimilación por el organismo puede estar condicionada por el consumo coincidente de otros elementos con los que pudiera reaccionar, como es el caso del calcio.

A pesar de lo anterior, el flúor sigue siendo un elemento claramente tóxico, en el que sólo la cantidad de dosis consumidas diferencia los efectos beneficiosos de los perniciosos. Es por ello que resulta necesaria la determinación de las cantidades diarias ingeridas para comprobar si se ajustan a las consideradas por el consumo humano, teniendo en cuenta que la dosis óptima es la que se encuentra entre 0,05 y 0,07 mg/Kg, si se encuentra entre 2 y 4 mg/Kg es tóxica, y entre 6 y 83 mg/Kg es letal. (13)

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FLUORUROS

Hay diferentes técnicas y métodos analíticos para determinar fluoruros. La utilización de unos u otros dependen de varios factores, esto es, las matrices donde se encuentran los fluoruros (biológicas, inorgánicas, medioambientales...), la precisión y sensibilidad requeridas, etc.

En este apartado se citaran sólo algunos de ellos a modo de ejemplo. Así, en matrices en biológicas es posible analizar fluoruros contenidos en la orina por cromatografía de gas (se extrae con TMCS – trimetilclorosilano-, se inyecta una fase orgánica, inducida por una microonda plasma detector de emisión. El límite de la muestra detectada es de 4 μ g/L). También se puede hacer por electrodos selectivos de iones (ESI) (el límite a detectar es de 0,1 mg/L).

En huesos y dientes, se determina por el método (ESI) disolviendo la muestra en ácido perclórico y añadiendo, en el caso de los huesos, ácido 1,2-cyclohexilenodinitroacético.

Los fluidos biológicos y extractos de tejidos, también se determinan los fluoruros con la técnica ESI, absorbiendo con fosfato cálcico, centrifugar y analizar. Aunque los fluidos biológicos también se pueden determinar los fluoruros por GC, añadiendo TMCS, centrifugar, inyectar tolueno y analizar por medición con trimetilfluorosilano (TMFS) del pico más alto.

En el caso del análisis de fluoruros en muestras medioambientales, a la técnica basada en el ESI se le puede sumar la cromatografía iónica (IC) con detección por conductividad (la muestra a uno o dos litros por minuto, usando una muestra con una membrana de celulosa para recoger las partículas de fluoruros. Se

extrae el fluoruro de hidrógeno y los fluoruros solubles con agua, los fluoruros insolubles se extraen con NaOH para su fusión). Por su parte, se puede utilizar el electrodo selectivo con dos métodos distintos, en el primero de ellos se analiza los fluoruros en flujo continuo a partir de aire conseguido del ambiente usando un tubo de teflón. En el segundo, se procede de igual forma que en la IC pero extrayendo el fluoruro de hidrógeno y los fluoruros solubles con 50 ml de TISAB: agua, 1:1.

Para la determinación de fluoruros en el agua hay gran variedad de métodos colorimétricos. En uno de ellos se diluye la muestra y se le añade cloruro de bario con un complejo que contiene zirconio y xilenol hasta color naranja. En otro de ellos, el laboratorio de vigilancia del medio ambiente de Cincinnati (Ohio) añadir el reactivo SPADNS (sodio 2-(parasulfofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno disulfonato) a la muestra destilada y medir la pérdida de color resultante de la reacción a 570 nm. También es posible utilizar la cromatografía de gases (previa extracción con TMCS y posterior análisis cromatográfico) para la determinación de fluoruros en esta matriz y, como no podía ser de otra manera, la ESI utilizando TISAB como proveedor de iones y control del pH.

Los fluoruros de las aguas residuales se suelen analizar por cromatografía de exclusión molecular.

Para analizar los fluoruros en la lluvia, se utiliza el método ESI, la muestra se diluye con TISAB y se analiza utilizando un sistema de inyección del flujo (FIA).

En productos alimentarios, los fluoruros pueden analizarse por análisis de activación de protones (hidrogenación de la muestra y posterior hidrólisis ácida en un sistema cerrado). En el caso de cacao, el té y el tabaco, se ha utilizado el análisis por Calorimetría (descomposición de la muestra a 700-1000°C, en corriente de oxígeno húmedo o aire, recogida del fluoruro de hidrógeno y posterior reacción para formar un complejo de cerio (III)).

En peras, guisantes o leche se ha utilizado el ESI, también en diferentes vegetales y plantas (extracción de la muestra, fusión con NaOH, disolución en una disolución reguladora del pH y análisis).

En resumen y a la vista de lo comentado, parece claro que, en general, la utilización de la técnica del electrodo selectivo es habitual para el análisis de fluoruros en diversas matrices. No ofrece la sensibilidad de la cromatografía de gases pero si la máxima sensibilidad no es el requerimiento principal del análisis, entonces su facilidad de uso, accesibilidad, coste, precisión y rapidez la hacen adecuada para una buena parte de los análisis de fluoruros requeridos en la actualidad. (14)

2.5 ELECTRODO SELECTIVO DE FLUORUROS

Un electrodo selectivo a un ion se puede definir como un electrodo indicador con un grado relativamente alto de especificidad para un ion sencillo o clase de iones. Se utiliza junto con un electrodo de referencia, que se define como un electrodo con un potencial independiente de la disolución. El uso de electrodos selectivos conlleva la utilización de un electrodo de referencia (normalmente calomelanos o Ag/AgCl).

Para completar el circuito de medida se utiliza un potenciómetro de alta impedancia que no extrae virtualmente corriente eléctrica. De hecho, los potenciómetros empleados son pH-mili voltímetros

comerciales que poseen una entrada de alta impedancia, necesaria debido a la elevada resistencia de la mayoría de los electrodos indicadores.

Estos sistemas producen un potencial que es proporcional a la concentración de un analito; concretamente, la diferencia de potencial en una membrana selectiva de ion viene determinada por:

$$E = K + 2,300 * \frac{RT}{zF} * \log a_i$$

Donde K es una constante, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, z es el número de electrones transferido, F es la constante de Faraday (un Faraday equivale a 96500 culombios) y a es la actividad del ion del analito.

Por consiguiente, cuando de trabaja con electrodos selectivos de iones, una representación del potencial medido frente al log(a) da una línea recta como resultado, lo que permite la determinación cuantitativa de la especie a la que es selectivo.

Los electrodos selectivos de iones pueden sufrir varias interferencias y para evitarlas tanto las muestras como los patrones se diluyen con un regulador de fuerza iónica total y un tampón, denominado habitualmente TISAB. Un ejemplo de TISAB sería una disolución de NaCl 1M, para ajustar la fuerza iónica, preparada en tampón acético/acetato (para el control del pH) y un agente acomplejante de metales.

El electrodo selectivo de fluoruros consiste en una membrana sensible al ion F^- sellada sobre el final de un tubo inerte, normalmente de plástico opaco, que contiene un electrodo interno y una solución de relleno. La membrana consiste en un cristal sencillo de una tierra rara, como fluoruro de lantano, dopado con un ion divalente como Eu^{2+} , que exalta la conductividad del LaF_3 . El electrodo interno sería un electrodo de Ag/AgCl sumergido en una solución de relleno interno sellada que contiene iones F^- y Cl^- .

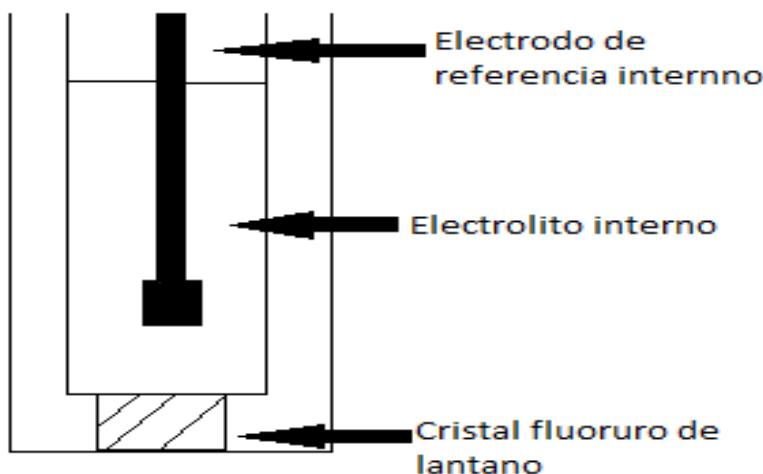


Figura III. Esquema de las partes de un electros selectivo de iones fluoruro

Para el electrodo selectivo de fluoruros, la ecuación de Nernst, se puede expresar en mV y a 25°C, como:

$$E = E^0 - 57,1 \log a_{F^-}$$

Con lo que al trabajar con un ESI de fluoruros, el potencial desarrollado por el sistema es directamente proporcional a la actividad de los iones fluoruros que hay presentes en la disolución. Con objeto de determinar la concentración del ion fluoruro en lugar de la actividad, se añade a las muestras y a los patrones una solución reguladora para que tengan, aproximadamente, la misma fuerza iónica.

Es conveniente que el pH de la solución reguladora sea próximo a 5,0, a este pH el ion fluoruro es la especie predominante que contiene flúor. También conviene, que la disolución contenga ácido amino carboxílico como agente acomplejante, se suele utilizar el ácido ciclohexilendinitrilotetraacético. Éste forma complejos estables con los iones pesados como el hierro (III) y el aluminio (III), liberando de esta forma, el ion fluoruro de sus complejos con estos cationes.

En este proyecto, se ha trabajado con electrodo selectivo de fluoruros de la marca CRISON, en la descripción del aparataje utilizado, se explicará detalladamente. (15; 16)

2.6 ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS EXISTENTES SOBRE CONTENIDOS DE FLUORUROS EN TÉS E INFUSIONES

- Niveles de fluoruros en té negro, infusiones de hierbas y frutas consumidas en Turquía

En este estudio se trabajó con veintiséis muestras de té negro, catorce infusiones de hierbas y 7 infusiones de frutas. Las infusiones de té fueron preparadas en el laboratorio usando dos bolsas de té de cada caja. Simulando la preparación del té en casa, se elige la muestra de bolsa, y se añaden 100 mL de agua hirviendo. El fluoruro fue analizado en todas las muestras usando un electrodo selectivo de iones, después de haber sido amortiguada con TISAB. Los resultados se muestran en la tabla IV.

Tabla IV. Rangos lineales de la concentración de fluoruros en distintas muestras (17)

Muestras	Rango fluoruro (mg/L)
Té negro	0,57 - 3,72
Infusiones de hierbas	0,02 - 0,04
Infusiones de frutas	0,02 - 0,04

El experimento estudia que las infusiones están caracterizadas por sus bajos niveles de fluoruro, no así para el té, cuyos niveles son mucho más altos.

También discute la gran amplitud en los rangos de concentración de fluoruros del té negro. Los niveles más bajos encontrados, pertenecen a té de Sri Lanka y los más altos a té de Turquía. Debido a que la extracción de los té de Turquía fue en bolsas de té.

Concluye comparando con los datos de la RDA (antigua República Democrática Alemana), en que el límite de fluoruros diarios ingerido es de 1,5 – 4 mg para adultos, y 2,5 mg para niños, que el consumo de 5 vasos de bolsas de té negro en Turquía puede exceder los niveles permitidos de seguridad, especialmente cuando se consume con agua fluorada.

- Determinación del contenido de fluoruro en la infusión de té a partir del electrodo selectivo de ion fluoruro.

En este trabajo se determinan la concentración de iones fluoruros en quince muestras diferentes de té menta, doce muestras de té verde y diecisés en té de granada. Las muestras escogidas fueron de supermercados y mercados locales. En la tabla V se muestran las características de las muestras seleccionadas

Tabla V. Características de las muestras seleccionadas para el estudio (18)

Muestras	Planta	Tipo de paquete	País de origen
Granada	Punica granatum	Bolsas	Croacia
Menta	Menta piperita	Bolsas	Croacia, Austria, China, Serbia, Polonia
Té verde	Camellia Sinensis	bolsas, botellas	China, Austria

La infusión fue preparada usando 2 g de hojas de té o bolsas, con 200 mL de agua hervida. Los niveles de fluoruros, se obtenían cada 1, 5, 10, y 20 minutos y después de 24 horas.

La cantidad de fluoruro fue analizada por el método ISE. Las muestras fueron preparadas añadiendo 25 mL de infusión, 5 mL de acetato amortiguado, a pH 5,3 y 20 mL de nitrato de sodio. En la tabla VI se muestra los resultados obtenidos.

Tabla VI. Concentración (máxima y mínima) de fluoruros en las muestras analizadas

Muestras	Fluoruro (mg/L)	Mínima	Máxima
Granada	0,0104	0,0016	0,0161
Té verde	0,3930	0,0614	0,746
Menta	0,0084	0,0064	0,0159

Comparando resultados, confirman los altos niveles de fluoruros en té verde y tan bajos en infusiones de menta y granada.

En la comparación de los resultados obtenidos, se observa una diferencia, las muestras de té verde, puede ser explicada por el origen del té verde. En China el contenido de fluoruros en sus suelos son más altos que en Austria. Se llega a esta conclusión, ya que las plantas absorben fluoruros del suelo durante su crecimiento.

- Evaluación de la concentración de fluoruro y la ingesta diaria por infusiones de té y de hierbas en humanos.

En este caso, se muestran los niveles de fluoruros en té negro, té verde, té pu-erh y oolong, té blanco e infusiones de hierbas, té instantáneo y bebidas refrescantes de té. De té negro se han estudiado veinte muestras, de té verde diecisiete, de oolong y pu-erh seis, de té blanco, tres, en infusiones de hierbas, ocho, en té instantáneo 3 muestras, y en bebidas refrescantes cuatro, de diferentes países.

Las infusiones fueron preparadas usando 2g de hojas de té, granulares o bloques con 100 mL de agua. La cantidad de fluoruro era media cada 5, 10 y 30 minutos, para estudiar la influencia del tiempo en su determinación. El té instantáneo fue preparado a partir de 10g de producto, como si fuera a prepararse la bebida con agua.

En el caso de las bebidas refrescantes, la muestra se cogía directamente de la botella, 200 mL, para ya analizar. En la tabla VII se muestran los rangos de concentración en función del tiempo. (19)

Tabla VII. Rango de la concentración de fluoruros en mg/L al cabo de los 5, 10 y 30 minutos.

Muestras	5	10	30
Té negro	0,32-4,54	0,53-6,13	0,81-6,87
Té verde	0,59-1,83	1,11-2,14	0,94-2,52
Oolong y pu-erh	0,39-1,68	0,57-2,55	0,58-2,85
Té blanco	0,37-0,54	0,47-0,59	0,56-0,69
Infusión de hierbas	0,03-0,09	0,03-0,1	0,09-0,14

Tabla VIII. Concentración de fluoruros en mg/L en té instantáneo y bebidas refrescantes:

Muestras	mg/L	mg/200mL	Marca
Té instantáneo limón	0,04	0,24	Maspex
Té instantáneo con miel	1,21	0,01	Kruger
Bebidas refrescantes			
Ice tea negro limón	0,66	0,13	Lipton
Ice tea verde	1,65	0,33	Lipton
Ice tea negro limón	1,33	0,27	Nestea
Ice tea negro melocotón	1,27	0,25	Nestea

Como conclusión, vuelve a corroborar los altos niveles de fluoruro en las diferentes bebidas de té, sin embargo en las infusiones contiene bajos niveles

- Estudio niveles de fluoruro en botellas de té.

La investigación consiste en determinar los niveles de fluoruro en diferentes refrescos de té, medidos en dos laboratorios distintos. En la tabla IX se muestran esos resultados obtenidos. (20)

Tabla IX. Concentración de fluoruros, en mg/L, de distintas marcas de bebidas refrescantes

Producto	Marca	Laboratorio 1	Laboratorio 2
Original Ice Tea	Lipton	3,5	3,4
Iced tea	Nestle	2,9	2,8
Diet green tea	Arizona	1,4	1,4
Ice tea con limón	Arizona	1,7	1,8
Té verde	Arizona	1,3	1,3
Iced tea	Arizona	1,8	1,8
Ice tea con hierbas	Arizona	2,3	2,3
Té de hierbas	Sweet Leaf	0,9	1
Té verde	Sweet Leaf	3,3	3,1
Té dulce	Sweet Leaf	4,2	4
Iced tea	Snapple	1	1

La FDA (Food and Drug Administration) estadounidense, requiere en las botellas de los refrescos, estipular los niveles de fluoruro, de 1,4 a 2,4 ppm, en Estados Unidos, dependiendo de la cantidad consumida diaria y el lugar.

- Contenido de fluoruro en el té y el suelo de las plantaciones de té en China.

El suelo y los arbustos de té fueron seleccionados de cinco plantaciones de té en la provincia de Gyangdong, en Haiou, Lechang, Liuxihe, Puning y Yingde. Las muestras de suelo fueron secadas al aire, y se pasó la muestra a través de un tamiz de malla de 2 mm, las muestras de la planta fueron molidas después de haberlas secado a una temperatura constante de 70°C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla X y XI. (13)

Tabla X. Concentración de fluoruros en las distintas poblaciones objeto de estudio

Plantación	Nº de muestras	pH	Total fluoruro (µg/g)
Haiou	6	4,37	188,87
Lechang	3	3,81	387,87
Liuxihe	3	4,03	383,23
Puning	3	4,23	255,14
Yingde	4	4,49	186,21

Tabla XI. Concentración de fluoruros en los arbustos de té

Plantación	Nº de muestras	Raíces	Ramas	Hojas jóvenes	Hojas maduras	Hojas caídas
Haiou	6	37,3	34,6	543	598	1212
Lechang	3	31,5	27,9	508	1228	2315
Liuxihe	3	34,3	25,9	808	1040	1845
Puning	3	23,5	22,4	340	711	976
Yingde	4	25,7	20,8	406	463	752

Según los datos obtenidos, llegan a la conclusión:

1. La cantidad de fluoruro absorbida por un arbusto de té, aumenta a medida que disminuye el pH del suelo, donde está plantado el arbusto.
2. A medida que pasan los años, las hojas del arbusto contienen mayor cantidad de fluoruro.

- Concentración de fluoruros en téns cafeinados, descafeinados y de hierbas.

En este estudio, se tomaron 43 muestras de té, elegidas en supermercados de las afueras de Houston.

Se pesó 1g de hoja de té, de cada muestra, y se añadieron 100 mL de agua desionizada en un Erlenmeyer, el agua desionizada fue calentada a 85°C. El fluoruro fue medido cada 5, 14, 30, 60 y 120 minutos.

Para el análisis se utilizó, la solución amortiguadora TISAB, con el método analítico ESI. En la tabla XII se muestran los resultados del trabajo. (21)

Tabla XII. Comparación de las concentraciones de fluoruro (mg/L) en infusiones de té cafeinado, té descafeinado e infusiones de hierbas

Tiempo infusión	Té cafeinado	Té descafeinado	Infusión de hierbas
5	2,08±1,24	4,38±0,97	0,05±0,02
15	2,19±1,25	4,89±0,97	0,04±0,02
30	2,27±1,28	5,04±0,97	0,04±0,02
60	2,33±1,30	5,18±0,98	0,04±0,02
120	2,41±1,31	5,29±1,00	0,04±0,02

Los resultados de este estudio, demuestran las altas concentraciones de fluoruro en el té descafeinado, y los bajos niveles en la infusión de hierbas.

- Fluoruros en hojas de té:

Shu, Zhang, Lan y Wong en 2003 analizaron cinco partes de las hojas del té, como el brote 2, 3, 4, 5 y 6 hojas de diferentes localizaciones de la provincia de Sichuan en China. Sus análisis relevan, que el contenido de fluoruro aumenta con la edad de las hojas, los brotes con dos hojas contienen menos fluoruros que los de tres hojas.

Obteniendo los resultados que se muestran en la tabla XIII. (22)

Tabla XIII. Contenido de fluoruro de las hojas de Té

Hojas	Rango (mg/kg)
2	54-181
3	228-1723
4	450-2622
5	574-2865
6	836-2893

Por su parte, Fung y Wong en 2002, estudiaron que los niveles de fluoruro en las hojas de té, dependen del pH del suelo (ver tabla XIV)

Tabla XIV. Contenido de fluoruro de las hojas de Té en función del pH del suelo

pH suelo	Fluoruro en hojas de té (mg/kg)
5	255
3,5	427

Se deduce que a medida que disminuye el pH del suelo, aumenta la cantidad de fluoruro absorbido por las hojas de té.

3.0 OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es estudiar el contenido en fluoruros en distintos tipos de Tés (ya sean sólidos o bien sean la base de bebidas refrescantes) e infusiones varias y comparar los resultados obtenidos entre las distintos tipos y marcas, además de con los expresados en la bibliografía. Se utilizará un electrodo selectivo de fluoruros y métodos de calibración con patrones externos y adición de patrón.

4.0 APARATOS, MATERIAL Y REACTIVOS

4.1 MATERIAL DE VIDRIO

Se ha utilizado el siguiente material de vidrio:

- Matraces aforados de 100, 200, 500 y 1000 mL
- Probetas de 10 y 50 mL
- Vidrios de reloj grandes
- Varillas de vidrio y cuentagotas
- Pipetas Pasteur
- Vasos de precipitados de 100, 250 y 400 mL
- Pipetas volumétricas graduadas de 0.1, 1, 5 y 10 mL
- Pipetas volumétricas aforadas de 0.1, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 50 ml

4.2 REACTIVOS

- Disolución reguladora para ajustar la fuerza iónica total (TISAB): Se prepara disolviendo con agitación, unos 75 ml de ácido acético glacial, 4 g de ácido ciclohexilendinitrilotetraacético y 58 g de NaCl en 500 ml de agua destilada. Se enfría el vaso en un baño de hielo y se añade con precaución, NaOH 5M hasta que la solución alcance un pH comprendido entre 5 y 5,5. Por último se diluye hasta un litro, se mezcla y se guarda en un frasco de plástico tapado.
- Disolución patrón de 1000 mg/L: se pesan 2,2135 g de NaF, previamente desecado, durante 2 h a 120°C, se disuelve en agua destilada y se transvasan cuantitativamente a un matraz aforado de 1 litro. Se enrasa el matraz, se mezcla bien y se guarda en un frasco de plástico. Esta disolución se conserva aproximadamente 1 mes en la botella de plástico.

Cálculo cantidad de fluoruro en la disolución patrón:

Datos:

Masas moleculares: F (18,9985 g/mol), Na (22,9897 g/mol)

Si se han pesado 2,2135 g de NaF:

$$2,235 \text{ g NaF} * \frac{18,9985 \text{ F} \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{41,9882 \text{ NaF} \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,011 \text{ g F}^- \text{ en la disolución patrón.}$$

- Agua desionizada

- Muestras:
 - Agua Veri. Manantiales en Castejón de Sos, El Run (Huesca) y San Martín de Veri (Huesca). Análisis químico (mg/l): Residuo Seco 195; Calcio 69; Sodio 0,6; Magnesio 1,5; Bicarbonatos 197; Sulfatos 14,6; Cloruros 1,1.
 - Té e infusiones en bolsa (véase tabla XV)

Tabla XV. Muestras té e infusiones en bolsa.

MUESTRAS	MARCA	INGREDIENTES	Nº BOLSITAS	PESO/BOLSA	PROVINCIA/FABRICANTE
Te rojo pu-erb	Las Infusiones de la Maja	Te rojo pu-erb 100% (Thea sinensis)	25	1,8g	Alicante
Te negro	Las Infusiones de la Maja	Te negro 100% (Thea sinensis)	25	1,8g	Alicante
Te verde	Las Infusiones de la Maja	Te verde 100% (Thea sinensis)	25	1,8g	Alicante
Te vainilla caramel	Hacendado	Te negro 83,6%, aroma de caramel 15%, caramel (azúcar, sirope de glucosa) 1% vainilla 0,4%. Trazas de Gluten	20	1,7g	Alicante
Te verde con menta	Hacendado	Te verde 50%, Menta crispa-Hierbabuena 50%	20	1,8g	Alicante
Te con canela	Hacendado	Te negro 75%, Canela 25%	20	1,75g	Alicante
Te descafeinado. Desteinado	Hacendado	Te negro descafeinado	25	1,75g	Alicante
Tila	Hacendado	Tila	25	1,2g	Alicante
Manzanilla	Hacendado	Manzanilla	25	1,35g	Alicante
Sen. Cassia Angustifolia, Rhamnus Frangula. Sabor Menta. Tránsito intestinal.	Hacendado	Sen (hojas) 47%, frágula (corteza) 47%, aroma de menta 6%. Trazas de Gluten.	20	1,3g	Alicante
Cola de caballo. Eliminación de líquidos.	Hacendado	Cola de caballo (partes aéreas) 97%, aroma de limón 3%. Trazas de Gluten	20	1,5g	Alicante
Tomillo	Hacendado	Tomillo	20	1,2g	Alicante
Infusión fría sabor Piña Colada. Té verde con Cola de caballo	Hacendado	Té verde 50%, Cola de caballo 27%, aroma de piña 10%, extracto de té verde 7%, aroma de coco 4%, Piña 1%, Coco1%. Trazas de Gluten	20	2g	Alicante
Tea forest fruit	Lipton	Te negro, aromas, frutas del bosque 2,5% (fresa, frambuesa, grosella roja, zarzamora), cereza 0,3%	20	1,7g	Barcelona
Rooibos Thee. Puur	Fair Trade Original	Rooibos	20	1,75g	

- Té en polvo o similar (tabla XVI)

Tabla XVI. Muestras té en polvo o similar

DENOMINACIÓN	MARCA	g	FABRICANTE	DIRECCIÓN	PROVINCIA
Té con limón	HACENDADO	3	HACENDADO	Paraje Cucuch 22	Alicante
Té con melocotón	HACENDADO	3	HACENDADO	Paraje Cucuch 22	Alicante
Instantáneo de Té sabor manzana	CARREFOUR	400	CARREFOUR	C/Campezo	Madrid

- Té en bebidas refrescante

Tabla XVII. Muestras bebidas refrescantes

DENOMINACIÓN	MARCA	ml	FABRICANTE	DIRECCIÓN	PROVINCIA
Nestea al limón	NESTLE	330	NESTLE	C/Campezo 10	Madrid
Nestea al Maracuyá	NESTLE	330	NESTLE	C/Campezo 10	Madrid
Té sabor melocotón	CARREFOUR	330	CARREFOUR	C/Campezo 10	Madrid
Té sabor limón	CARREFOUR	330	CARREFOUR	C/Campezo 10	Madrid
Té sabor limón light	CARREFOUR	330	CARREFOUR	C/Campezo 10	Madrid
Nestea a la manzana	NESTLE	330	NESTLE	C/Campezo 10	Madrid
Nestea al melocotón blanco	NESTLE	330	NESTLE	C/Campezo 10	Madrid
Té verde Hacendado (1,5L)	HACENDADO	1500	HACENDADO	C/Fron sn Samel	Valencia
Té al limón Auchan (1,5L)	AUCHAN	1500	AUCHAN	C/Santiago de Compostela sn	Madrid
Ice-Tea	LIPTON	1500	LIPTON	Avenida de los Olmos	Vitoria
Nestea limón (sin azúcares)	NESTLE	330	NESTLE	C/Campezo 10	Madrid

4.3 DESCRIPCIÓN DEL APARATAJE UTILIZADO

- Agitador y núcleos magnéticos

Imán agitador con núcleo magnético, con envoltura de PTFE, politretafluoretileno. Este material, es un plástico de alta resistencia química, autolubricante y resistente a altas temperaturas, es antiadherente. El tamaño del agitador, es de 15 mm.

- Balanza analítica

SARTORIUS TE214S, precisión 0,1 mg, peso máximo 210g.

Es un instrumento para medir la masa, en este estudio, las muestras sólidas.

- Electrodo selectivo de fluoruro

En este proyecto se ha elegido un electrodo selectivo de fluoruro, de la marca Crison (figura IV). (16)

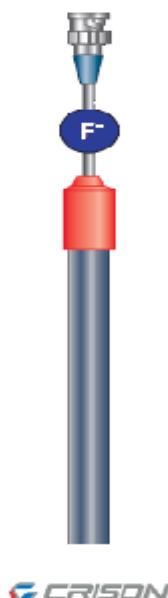


Figura IV. Electrodo selectivo de fluoruro

El electrodo selectivo de fluoruro está diseñado para medir concentraciones y actividades del ion fluoruro.

La membrana está ubicada en la parte inferior del electrodo y no precisa el relleno con electrolito interno.

Es un electrodo que necesita trabajar siempre junto a uno de referencia, en este caso un electrodo de referencia Ag/AgCl.

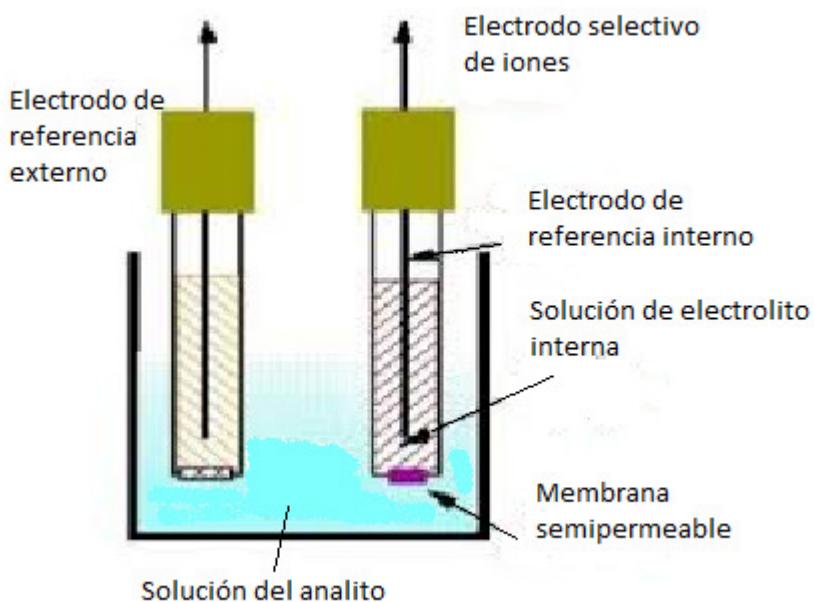


Figura V. Esquema del sistema utilizado en determinaciones por ESI

Los electrodos selectivos CRISON pueden usarse también con instrumentos de otras marcas. En la tabla X se muestran las especificaciones de este electrodo

Tabla XVII. Especificaciones del electrodo selectivo de iones Crison (16)

Tipo de electrodo	Indicador
Tipo de membrana	Cristal LaF_3
Escala de medida	0,02 mg/L..20g/L
Escala lineal de medida	a partir de 0,1 mg/L
Pendiente en zona lineal	$55 \pm 4 \text{ mV/pF}$ $20 \pm 5^\circ\text{C}$
Condición de trabajo	pH 4..8,5,5..50°C
Electrolito el electrodo de referencia	$LiCH_3COO$ 0,1M
Ajustador fuerza iónica	TISAB
Material cuerpo	Plástico

Interferencias: OH^- y altas concentraciones de complejantes lantano (citratos, fosfatos, bicarbonatos). Evitar las medidas en disolventes orgánicos y soluciones conteniendo tensioactivos. Las interferencias de Ca^{2+} , Al^{3+} y Fe^{2+} se eliminan con TISAB.

Precisión: En ausencia de iones interferentes, la precisión es mejor que $\pm 0,5 \text{ mV}$, que corresponde al $\pm 2\%$ de la concentración medida.

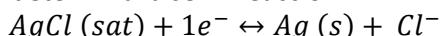
Modo de preparación: Conectar el electrodo al instrumento y retirar el capuchón protector, procurando no tocar la membrana.

Consideraciones prácticas:

- ✓ Tanto las muestras como patrones deben estar a la misma temperatura.
- ✓ Todas las medidas deben efectuarse con la misma agitación.
- ✓ Los daños mecánicos y los depósitos sobre la membrana interfieren en la respuesta del electrodo.

- ✓ El ISE de fluoruro no se debe dejar sumergido durante un largo periodo de tiempo en disoluciones que contengan TISAB. Los complejantes, entonces, atacan el cristal de la membrana.
- ✓ Para la determinación de fluoruro total, la fuerza iónica debe ser la misma en todas las disoluciones (patrones y muestras) y el fluoruro residual debe liberarse. Normalmente, se garantiza con la adición de TISAB.
- Electrodo de referencia Plata/Cloruro de plata
Por convenio, un electrodo de referencia se trata como ánodo, y se coloca siempre a la izquierda en el diagrama de una celda electroquímica.
El electrodo utilizado es el de Ag/AgCl. Es el más utilizado y consiste en un electrodo de Ag sumergido en una disolución de KCl que ha sido saturada en AgCl.

El potencial de este electrodo lo determina la semirreacción:



A 25°C:

$$E_{Ag/AgCl} = E^0 - 0,0592 \log a_{Cl^-}$$

Se ha utilizado el electrodo de referencia 52 40,(figura VI), es de uso general, estos electrodos generan un potencial constante frente al que se compara, el obtenido por el electrodo indicador. El electrolito de referencia no debe alterar la concentración de los iones que se analizan.



Figura VI. Electrodo de referencia 52 40

La preparación de este electrodo, consiste en extraer, desenroscándolo, el protector de almacenamiento. Hay que verificar que no haya burbujas de aire en el cuerpo, si las hay, se eliminan sacudiendo el electrodo como un termómetro. Se quita el tapón del orificio relleno y se conecta al cable correspondiente al electrodo de referencia.

Se recomienda, para la medición de las muestras, que ésta, cubra el diafragma, y que tras cada medición, se lave el electrodo y secado con un papel suave, además, mantenerlo sumergido en un disolución acuosa entre medidas. En tabla XVII, se determinan sus correspondientes especificaciones. (23)

Tabla XVII. Especificaciones

Temperatura trabajo	0... 100 °C
Elemento de referencia	Cristales de Ag/AgCl encapsulados
Diafragma	Cerámico
Electrolito	CRISOLYT
Material cuerpo	Vidrio

- **Potenciómetro**

El potenciómetro empleado es un pH-mili voltímetro comercial.3020 pH-metro, posee una entrada de alta impedancia, necesaria debido a la elevada resistencia de la mayoría de los electrodos.

- **Sistema de agitación**

4.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO UTILIZADO

4.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.4.1.1 Té e infusiones en bolsa

Primero se han marcado los frascos de muestras de 1 a 15 y uno con la “B” para el control. En cada frasco se ha depositado una bolsa de la infusión.

En un hornillo se calienta un Erlenmeyer con 1,7 – 2 L de agua mineral, cuando hierve se retira.

Se dosifica 100 ml de agua mineral, mediante una probeta y se dosifica en cada frasco, incluido el frasco blanco (sin infusión). Cuando se observa que baja la temperatura del agua hervida, el Erlenmeyer se vuelve a colocar sobre el hornillo para intentar mantener la temperatura próxima a los 100 °C, y se continúa depositando el agua sobre las bolsas.

Se mantiene 5 minutos el agua con la bolsa y se retira sin forzar la extracción.

Se tapa y se lleva a medir, en el propio frasco, tras ajuste a 100 ml en matraz aforado de 100 ml.

4.4.1.2 Té en polvo

Han sido estudiadas tres tipos de muestras, té sabor manzana instantáneo, té con melocotón y té con limón. El formato del té sabor manzana, es diferente a los otros dos. Y conlleva una preparación diferente.

El té sabor manzana instantáneo se ha preparado, tal como explica su etiqueta comercial. Se añadieron 25 g a 100 mL de agua desionizada y, con agitación, se disolvió totalmente el té. Posteriormente se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL y se enraso con agua desionizada.

En las otras dos muestras, tanto la de sabor de manzana como la de melocotón, de la marca Hacendado, las dos cajas contienen 12 sobres, cada sobre pesa 3 g, y cada sobre a de ser diluido con 500 ml de acuerdo con el modo de empleo proporcionado por el fabricante. En el laboratorio, se peso uno de estos sobres en la balanza analítica (¿Cuánto pesó?) y se llevo a un vaso de precipitados para su disolución con agua

desionizada. Una vez completamente disuelto, se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 500 mL y se enraso con agua desionizada.

Las muestras para adición de patrón se prepararon tal y como se muestra en la sección 4.4.2

4.4.1.3 Té en bebidas refrescantes

En el estudio de las bebidas refrescantes, se eligieron 12 muestras de diferentes supermercados. Las muestras han sido tomadas directamente de las botellas o latas.

Las muestras a medir fueron preparadas tomando 80 mL de cada una de ellas y añadiendo 20 mL de TISAB hasta enrarse.

Las muestras para adición de patrón se prepararon tal y como se muestra en la sección 4.4.2

4.4.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PATRÓN

Para la calibración con patrones externos, los distintas concentraciones de estos se prepararon a partir de una disolución patrón de 1000 ppm y en matraces aforados de 100 mL. El rango de concentraciones varió, según los experimentos, desde 0,025 hasta 100 ppm. Se añadieron 20 mL de TISAB y se diluyeron hasta enrarse con agua desionizada.

Para la calibración por adición de patrón, se procedió a la adición de distintos volúmenes de disolución patrón de 1000 ppm (ver tabla XIX) a alícuotas de muestra (80 mL) para después, ajustar la fuerza iónica y el pH con 20 mL de TISAB y enrarse a 100 mL con agua desionizada.

Tabla XIX. Ejemplo de volúmenes de disolución patrón de 1000 ppm de flúor utilizados en la calibración por adición de patrón

Muestras		mL disolución patrón (NaF 1000ppm).
1	Nestea a la manzana	0,3-0,35-0,5-1
2	Nestea al maracuyá	0,25-0,3-0,5-1
3	Nestea al melocotón blanco	0,2-0,25-0,35-0,5
4	Nestea al limón	0,1-0,2-0,25-0,5-1
5	Té light (Carrefour)	0,25-0,5-1
6	Té melocotón (Carrefour)	0,25-0,5-1
7	Té limón (Carrefour)	0,25-0,5-1
8	Té limón (Auchan)	0,2-0,25-0,3
9	Ice-tea limón (Lipton)	0,2-0,3
10	Té verde (Hacendado)	0,2-0,3
11	Original Green tea con miel (Arizona)	0,2-0,3
12	Nestea sin azúcares	0,3

4.4.3 MEDIDAS DE LAS MUESTRAS

Las distintas muestras y patrones se miden en un vaso de 100 mL por lo que es necesario transferir un volumen no menor de 60 mL de la disolución objeto de medida al citado vaso, limpio y seco o, en su defecto, homogenizado con la disolución a medir.

Previo a cada medida, ambos electrodos deben lavarse con agua desionizada y secarse con papel. Como paso inicial, es necesario calibrar el electrodo con la disolución blanca.

(0 mg/L de flúor). Para ello, con el modo de lectura del pH-metro en mV, se sumergen los electrodos en dicha disolución blanca, agitando mecánicamente durante 3 minutos. Transcurridos esos tres minutos, se pulsa el botón “CAL” apareciendo instantáneamente la lectura “0.000” en modo “mV REL”. Seguidamente ya se pueden medir las muestras y patrones preparados en sus vasos correspondientes (transferidos desde sus matraces de igual manera que la descrita para la disolución blanca).

5.0 RESULTADOS

5.1 TÉS E INFUSIONES EN BOLSA

A lo largo de este proyecto se han analizado quince (15) muestras de infusiones, incluidas nueve variedades de Té. En la tabla XV (apartado 4. Aparatos, material, reactivos y muestras) se pueden encontrar las características principales de dichas muestras.

El procedimiento de preparación que se ha seguido con las citadas muestras, tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, ha sido el que los propios fabricantes recomiendan. Se podría haber utilizado agua desionizada para llevar a cabo la preparación de las infusiones (para así determinar las concentraciones de flúor en las bolsitas de las infusiones) pero finalmente se utilizó agua mineral para intentar reproducir lo más fielmente posible las condiciones de toma del producto. Esta matización puede ser importante desde el punto de vista de las dosis de ingestión máxima (donde pueden aportar flúor tanto el agua como la infusión). Además, es posible conocer el contenido en flúor de las infusiones con tan solo restar la concentración de ellos aportada por el agua.

Por esta razón se ha procedido al análisis previo del contenido en fluoruros de un agua mineral. En concreto se ha utilizado Agua mineral Veri en cuya composición no se describe la presencia de fluoruros.

Se procedió a una calibración con patrón externo en el rango de 0,1 a 5 ppm de fluoruros. En la tabla XX se muestran los datos relacionados con dicha calibración, así como la concentración en ion fluoruro obtenida para el agua mineral analizada.

Tabla XX. Datos calibración y concentración en ion fluoruro del agua Veri

Pendiente	Ordenada Origen	Coef. Correlación	[F] (mg/l) en el agua mineral
-58,5700	-378,0416	-0,9947	$4,35 \times 10^{-2}$

5.1.1 CALIBRACIÓN CON PATRONES EXTERNOS

Se han realizado dos calibraciones con patrones externos para esas quince muestras de infusiones, en días distintos y con patrones preparados en el momento. En la tabla XXI se muestran los resultados obtenidos.

Tabla XXI. Concentración de fluoruros en muestras (sobres) de infusiones

	[F] (μ g) en las muestras	% peso
Te rojo pu-erb	232	1,29E-02
Te negro	589	3,28E-02
Te verde	176	9,78E-03
Te vainilla caramel	310	1,83E-02
Te verde con menta	309	1,72E-02
Te con canela	430	2,46E-02
Te descafeinado. Desteinado	547	3,13E-02
Tila	4,0	3,33E-04
Manzanilla	5,9	4,37E-04
Sen. Cassia Angustifolia, Rhamnus Frangula. Sabor Menta. Tránsito intestinal.	5,4	4,15E-04
Cola de caballo. Eliminación de líquidos.	6,1	4,07E-04
Tomillo	5,4	4,50E-04
Infusión fría sabor Piña Colada. Té verde con Cola de caballo	210	1,05E-02
Tea forest fruit	228	1,34E-02
Rooibos Thee. Puur	6,40	3,66E-04

A la vista de estos resultados, es notorio que todas las muestras de Té contienen cantidades apreciables de fluoruros –como era de esperar- y que el resto de las infusiones no basadas en la planta del Té (sombradas) presentan un contenido mínimo en fluoruros (en el orden del 3,3 a $4,5 \times 10^{-4}$ %). Los valores de diferencia de potencial mostrados por las infusiones no basadas en la planta del Té parecen estar muy próximos al límite de cuantificación del método (*) y por ello los resultados han de ser tomados con muchas precauciones, cuando no directamente ser rechazados.

En estas circunstancias, se procedió a realizar una calibración por adición de patrón –que teóricamente debería proporcionar mejores resultados en las circunstancias planteadas- para intentar concretar más esas concentraciones de las infusiones no basadas en la planta del Té.

(*) No se ha calculado el límite de cuantificación utilizando la expresión matemática que relaciona dicho límite con 10 veces el valor de la desviación estándar de la respuesta partido por la pendiente de la recta. En esta ocasión, se ha considerado el límite de cuantificación de una manera no instrumental, en base a los valores proporcionados por los patrones externos menos concentrados y los proporcionados por las muestras.

5.1.2 CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE PATRÓN

La calibración por adición de patrón se lleva a cabo a partir de la variación de potencial eléctrico resultante de la adición de una cantidad conocida de patrón –fluoruro en este caso-, utilizando la siguiente expresión. (24)

$$Cx = \Delta c \cdot A$$

Donde Cx es la concentración de flúor desconocida de la muestra, Δc , la concentración de flúor añadido.

$$A = \frac{1}{(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)}$$

Donde ΔE , corresponde a la variación potencial medio, y S la pendiente del electrodo.

Se ha utilizado un valor de pendiente del electrodo de 59,16 a 25°C (16) En la tabla XXII se muestran los resultados obtenidos con este tipo de calibración.

Tabla XXII. Resultados en masa y % en peso de fluoruro en infusiones no basadas en la planta del Té.

	[F] (mg/l)	Fluoruro (μg)	% peso
Tila	0,2290	22,9	1,91E-03
Manzanilla	0,2490	24,9	1,84E-03
Sen. Cassia Angustifolia, Rhamnus Frangula. Sabor Menta. Tránsito intestinal.	0,2286	22,9	1,76E-03
Cola de caballo. Eliminación de líquidos.	0,2271	22,7	1,51E-03
Tomillo	0,1847	18,5	1,54E-03
Rooibos Thee. Puur	0,2673	26,7	1,53E-03

Utilizando este método de calibración se obtienen valores netos de fluoruros de entre 18 y 27 μg por cada dosis de infusión (incluidos los fluoruros que aporta el agua Veri, en este caso). Estos datos deberían ser más consistentes que los hallados con la recta de calibración con patrones externos, los cuales como ya se han comentado, han sido puestos en duda debido a su proximidad al límite de cuantificación.

No obstante todo ello, hay que matizar que estos valores son los obtenidos tras la extracción con agua mineral –que se ha comprobado contiene iones fluoruro- y constituirían el total de fluoruros ingeridos por cada sobre de infusión preparada.

Si se quiere conocer el contenido en fluoruros de los sobres de las infusiones, es posible restar la masa/concentración de fluoruros totales menos los aportados por el agua mineral. En esas condiciones los resultados obtenidos serían los mostrados en la tabla XXIII

Tabla XXIII. Concentración de fluoruros en muestras (sobres) de infusiones sin tener en cuenta el aporte de fluoruros del agua utilizada para la preparación de las muestras

	Promedio	% peso
Te rojo pu-erb	228	1,27E-02
Te negro	585	3,25E-02
Te verde	171	9,54E-03
Te vainilla caramelo	306	1,80E-02
Te verde con menta	305	1,69E-02
Te con canela	426	2,44E-02
Te descafeinado. Desteinado	543	3,10E-02
Tila	-0,30	-2,50E-05
Manzanilla	1,50	1,11E-04
Sen. Cassia Angustifolia, Rhamnus Frangula. Sabor Menta. Tránsito intestinal.	1,00	7,69E-05
Cola de caballo. Eliminación de líquidos.	1,80	1,20E-04
Tomillo	1,00	8,33E-05
Infusión fría sabor Piña Colada. Té verde con Cola de caballo	206	1,03E-02
Tea forest fruit	224	1,32E-02
Rooibos Thee. Puur	2,00	1,14E-04

Las infusiones sombreadas en gris muestran valores cercanos a 0 µg, lo cual indica que, como se suponía, la presencia de fluoruros en estas infusiones es mínima. Con este tipo de calibración, sólo se puede afirmar que sus concentraciones (en relación con el peso de la bolsa de muestra) estarían por debajo de $1,2 \times 10^{-5}\%$.

5.2 TÉS EN POLVO

A lo largo de este proyecto se han analizado tres (3) muestras de té en polvo. En la tabla XVI (apartado 4. Aparatos, material, reactivos y muestras) se pueden encontrar las características principales de dichas muestras.

El procedimiento de preparación que se ha seguido con las citadas muestras, tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, ha sido el que los propios fabricantes recomiendan. Se ha utilizado agua desionizada para llevar a cabo la preparación de las infusiones (para así determinar las concentraciones de fluoruros en té en polvo).

5.2.1 Calibración con patrones externos

Se han realizado dos calibraciones con patrones externos para esas tres muestras de té en polvo, en días distintos y con patrones preparados en el momento. En la figura VII se muestran ambas calibraciones.

Figura VII. Recta de calibración con patrones externos realizadas el 15 (Calibración 2, en rojo) y 19 (Calibración 1, en azul) de julio de 2013

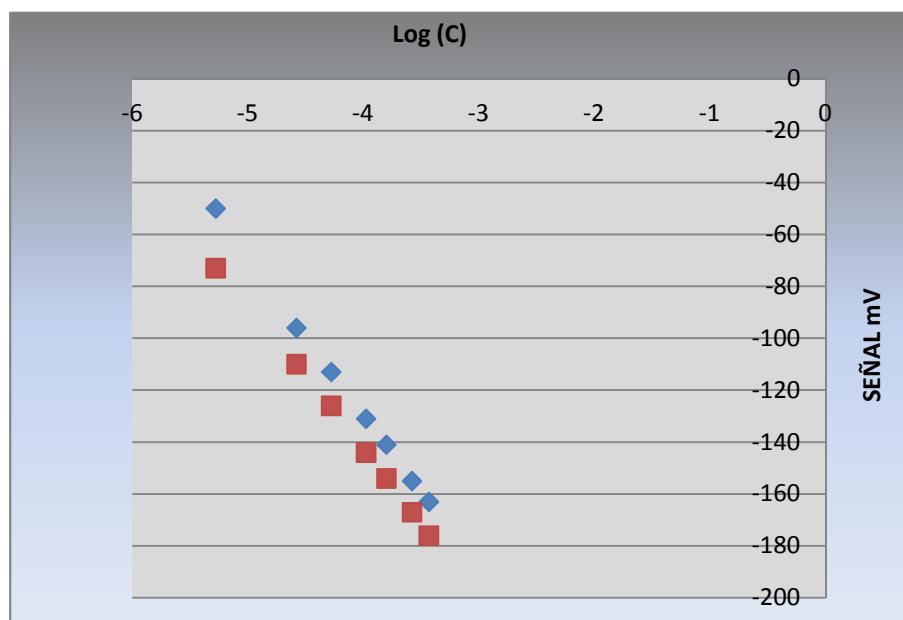


Tabla XXIV. Resultado parámetros rectas de calibrado

	Pendiente	Ordenada en el origen	Coeficiente de correlación
15/07/2013	-60,93	-371,05	0,996
19/07/2013	-55,87	-366,58	0,995

En la tabla XXV, se muestran los resultados obtenidos. A la vista de estos resultados, se puede comprobar que las muestras de Té, presentadas en este formato sólido, también tienen fluoruros en su composición.

Tabla XXV. Determinación fluoruros por calibración con patrones externos en muestras de té en polvo

Muestras	Calibración 1	Calibración 2	Promedio	% RSD
	[F] (mg/l)	[F] (mg/l)	[F] (mg/l)	
Instantáneo de Té sabor manzana-Carrefour	0,5792	0,4741	0,5266	14,12
Té con melocotón para diluir HACENDADO	0,6015	0,4741	0,5378	16,76
Té con limón para diluir HACENDADO	0,5792	0,4940	0,5366	11,23

5.2.2 CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE PATRÓN

Con objeto de confirmar los resultados obtenidos en la/s calibración con patrones externos ahora mismo presentada, se preparó una calibración por adición de patrón (basada en la variación de potencial eléctrico resultante de la adición de una cantidad conocida de patrón –fluoruro en este caso–), utilizando la expresión que se muestra en el apartado 5.1.2. Los resultados obtenidos por este método se muestran en la tabla XXVI. La diferencia de potencial resultante de la adición de 2 y 3 ppm se movió en el rango de 40 a 50mV.

Tabla XXVI. Determinación fluoruros tras calibración por adición de patrón en muestras de té en polvo

Muestras	Adición 2 ppm [F] (mg/l)	Adición 3 ppm [F] (mg/l)	Promedio [F] (mg/l)	% RSD
Instantáneo de Té sabor manzana-Carrefour	0,6076	0,5414	0,5745	8,15
Té con melocotón para diluir HACENDADO	0,5509	0,4945	0,5227	7,62
Té con limón para diluir HACENDADO	0,5248	0,5668	0,5458	5,43

La concentración de fluoruros se presenta como el promedio de los resultados individuales obtenidos tras cada una de las calibraciones llevadas a cabo. Los valores de %RSD son mejorables pero podrían considerarse como aceptables. En la tabla XXVII se observan las diferencias de concentración de fluoruros obtenidas con uno y otro método de calibración.

Tabla XXVII. Valores de concentración de fluoruros obtenidos por los dos métodos de calibración ensayados, % diferencia entre ambos y valor promedio (incluido el %RSD)

Calibración con patrones externos	Calibración por adición de patrón	% Diferencia	Promedio	%RSD
0,5266	0,5745	8,34	0,5506	6,15
0,5378	0,5227	2,89	0,5303	2,01
0,5366	0,5458	1,69	0,5412	1,20

A la vista de lo anterior, parece posible afirmar que tanto uno como otro método de calibración conduce a resultados correctos, siempre, eso sí, que se trabaje en el rango lineal (patrones externos) y con una adición de patrón que proporcione valores de diferencia de potencial en el rango 40-50mV.

5.3 TÉS EN BEBIDAS REFRESCANTES

En este trabajo se han analizado doce (12) muestras de bebidas refrescantes. En la tabla XVII (apartado 4. Aparatos, material, reactivos y muestras) se pueden encontrar las características principales de dichas muestras.

El procedimiento de preparación que se ha seguido con las citadas muestras, tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, se ha basado en la utilización directa de los refrescos, obtenidos de diferentes supermercados de la ciudad.

5.3.1 Calibración con patrones externos

Se han realizado distintas calibraciones con patrones externos para las muestras de bebidas refrescantes, en días distintos y con patrones preparados en el momento. En la figura VII se muestran las rectas de calibración citadas (apartado 5.2.1)

En las tablas XXVIII y XXIX, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla XXVIII. Concentración fluoruros en bebidas refrescantes

Muestras	Calibración 1 [F ⁻] (mg/l)	Calibración 2 [F ⁻] (mg/l)	Promedio [F ⁻] (mg/l)	% RSD
Té limón AUCHAN	0,5577	0,4549	0,5063	14,35
Lipton Ice-tea sabor limón	0,3412	0,2662	0,3037	17,46
Té verde HACENDADO	1,1876	1,0373	1,1125	9,55
Original green tea with honey ARIZONA	---	0,4549	0,4549	---
Nestea limón (sin azúcares)	1,0656	1,0855	1,0756	1,31

Tabla XXIX. Concentración fluoruros en bebidas refrescantes

Muestras	Calibración 1 [F ⁻] (mg/l)	Calibración 2 [F ⁻] (mg/l)	Promedio [F ⁻] (mg/l)	% RSD
Nestea a la manzana	1,0656	1,0855	1,0755	1,31
Nestea al Maracuyá	1,1107	1,0440	1,0773	4,38
Nestea al melocotón blanco	1,9845	2,1050	2,0447	4,17
Nestea al limón	2,0685 (*)	0,6801	0,6801	---
Té Carrefour sabor limón light	0,3780	0,4261	0,4021	8,47
Té Carrefour sabor melocotón	0,6479 (*)	1,0041	1,0041	---
Té Carrefour sabor limón	0,5489	0,6051	0,5770	6,88

(*) Estos valores no se han tenido en cuenta puesto que, incluso antes de obtenerlos, se sospechaba de la existencia de problemas en el procedimiento de preparación de las muestras. A la vista de los resultados obtenidos, muy lejos de los hallados en una segunda calibración e, incluso, por adición de patrón (como se verá más adelante) no han sido tenidos en cuenta para los cálculos posteriores.

5.3.2 CALIBRACIÓN POR ADICIÓN DE PATRÓN

De la misma manera que se procedió en el caso de los Tés en polvo, se pensó que podría ser interesante obtener las concentraciones de fluoruros en bebidas refrescantes de Té por otro método de calibración, alternativo a los patrones externos, con objeto de contrastar, en la medida de lo posible, los valores obtenidos. En las tablas XXX y XXXI se pueden observar los resultados obtenidos tras la citada aplicación. Se han agrupado en dos tablas en función de las adiciones que hubo que realizar para obtener diferencias de potencial superiores a 30 mV que asegurasen la bondad del método.

Tabla XXX. Concentración fluoruros por adición de patrón en bebidas refrescantes de té

	2 ppm [F ⁻] (mg/l)	3 ppm [F ⁻] (mg/l)	Promedio [F ⁻] (mg/l)	% RSD
Té limón AUCHAN	0,5509	0,6215	0,5862	8,52
Lipton Ice-Tea	0,5002	0,4728	0,4865	3,98
Té verde HACENDADO	0,2758	0,3183	0,2971	10,1
Original green tea with honey ARIZONA	0,9713	1,0073	0,9893	2,57
Nestea limón (sin azúcares)	---	0,4945	0,4945	---

Tabla XXXI. Concentración fluoruros por adición de patrón en bebidas refrescantes de té

	3 ppm [F] (mg/l)	3,5 ppm [F] (mg/l)	5 ppm [F] (mg/l)	10 ppm [F] (mg/l)	Promedio	%RSD
Nestea a la manzana	1,1176	1,1060	---	---	1,1118	0,74
Nestea al Maracuyá	1,0073	---	1,1374	1,2085	1,1177	9,13
Nestea al melocotón blanco	2,2000	2,0148	---	---	2,1074	6,21
Nestea al limón	0,5934	---	0,6313	0,5861	0,6036	4,02
Té Carrefour sabor limón light	0,4324	---	0,4103	0,4038	0,4155	3,61
Té Carrefour sabor melocotón	1,0073	---	0,8623	0,9324	0,9340	7,76
Té Carrefour sabor limón	0,5668	---	0,4662	0,4762	0,5031	11,0

5.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS, TANTO EN TÉRMINOS DE TIPO DE TÉ E INFUSIONES COMO POR EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN UTILIZADO

Tabla XXXII. Comparación de resultados por ambos métodos de calibración

	Patrones externos [F] (mg/l)	Adición de patrón [F] (mg/l)	Promedio. Concentración Final [F] (mg/l)	% RSD
Instantáneo de Té sabor manzana-Carrefour	0,5266	0,5745	0,5506	6,15
Té con melocotón para diluir HACENDADO	0,5378	0,5227	0,5303	2,01
Té con limón para diluir HACENDADO	0,5366	0,5458	0,5412	1,20
Té limón AUCHAN	0,5697	0,5862	0,5780	2,02
Lipton Ice-tea sabor limón	0,5063	0,4865	0,4964	2,82
Té verde HACENDADO	0,3037	0,2970	0,3004	1,58
Original green tea with honey ARIZONA	1,1124	0,9893	1,0509	8,28
Nestea limón (sin azúcares)	0,4549	0,4945	0,4747	5,90
Nestea a la manzana	1,0755	1,1118	1,0937	2,35
Nestea al Maracuyá	1,0773	1,1177	1,0975	2,60
Nestea al melocotón blanco	2,0447	2,1074	2,0761	2,14
Nestea al limón	0,6801	0,6036	0,6419	8,43
Té Carrefour sabor limón light	0,4021	0,4155	0,4088	2,32
Té Carrefour sabor melocotón	1,0041	0,9340	0,9691	5,11
Té Carrefour sabor limón	0,5770	0,5031	0,5401	9,68

A la vista de estos resultados, es posible obtener un valor promedio de ambos métodos, con un valor de %RSD que, en el peor de los casos, es de 9,68%. Eso significa que los resultados obtenidos por ambos métodos son coherentes y son valores que representan con fidelidad las concentraciones reales de los fluoruros en las bebidas refrescantes basadas en Tés.

6.0 CONCLUSIONES

Con carácter general, la combinación en la utilización de un electrodo selectivo de fluoruros más el empleo simultaneo de métodos de calibración con patrones externos y por adición de patrón, ha permitido llevar a cabo con éxito la determinación de la concentración de fluoruros en una amplia serie de muestras de infusiones en sobre –incluido el Té, Tés en polvo y bebidas refrescantes basadas en Té-. Esta determinación ha sido cuantitativa en todos los casos salvo, quizás, en el caso de las infusiones excluido el Té, donde se puede hablar de una determinación semicuantitativa que sería necesario mejorar en el futuro.

Como era de esperar, la concentración de fluoruros más alta se encuentra en los Tés en sobre (figura VIII). En bebidas refrescantes y tés en polvo, la concentración de fluoruros varía según el producto pero siempre por debajo de las concentraciones de fluoruros de los Tés en sobre. Finalmente, en las otras infusiones (excluido el Té), la concentración de fluoruros está por debajo de los otros dos grupos de bebidas estudiados.

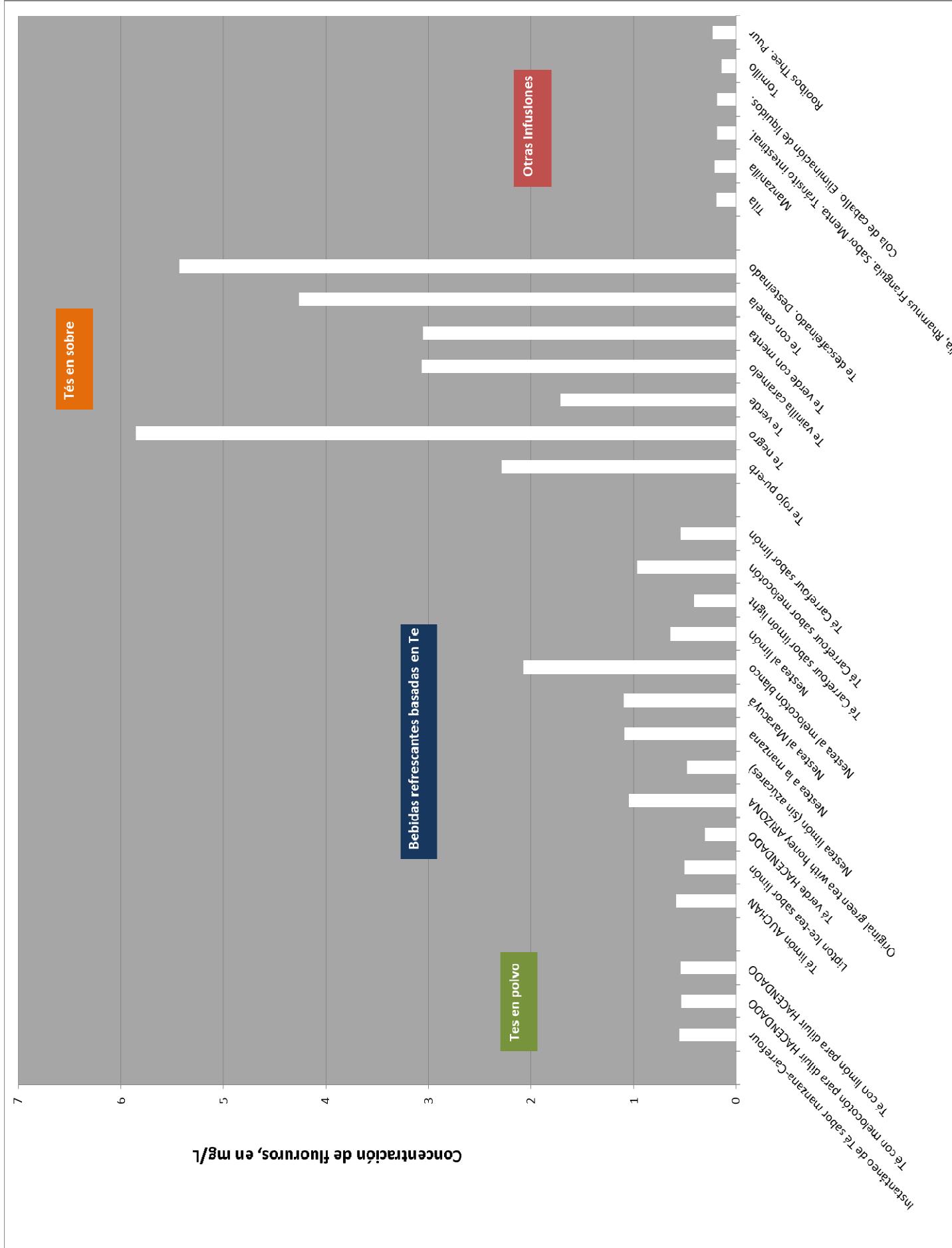


Figura VIII. Concentración de fluoruros –en mg/L- en todas las muestras analizadas a lo largo de este proyecto

7.0 BIBLIOGRAFÍA

- (1) **Assessment of fluoride concentration and daily intake by human from tea and herbal infusions.** E. Malinowska et al. Food and Chemical Toxicology 46 (2008) 1055-1061
- (2) http://www.cofecyt.mincyt.gov.ar/pcias_pdfs/misiones/UIA_te_08.pdf
- (3) **Community Water Fluoridation. Centers for disease control and prevention.**
http://www.cdc.gov/fluoridation/safety/dental_fluorosis.htm
- (4) **Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura.**
<http://www.fao.org/statistics/es/>
- (5) **Boletín anual de estadísticas, Londres.** <http://www.elmundodelte.biz/Curiosidades.html>
- (6) **Teterum; Información té.**
<http://teterum.com/wp-content/uploads/lo-que-no-sabias-sobre-el-te.pdf>
- (7) **Las bebidas refrescantes en España; Estudio socio-económico 2010.**
http://www.refrescantes.es/contents/docs/4000/2011110110123.4100.informe_socioeconomico.pdf
- (8) **Productos Coca-Cola.** <http://conoce.cocacola.es/productos/nestea>
- (9) **Infusiones**
<http://www.euroresidentes.com/Alimentos/hierbas/infusiones/infusiones.htm>
- (10) **Mercado España.** http://www.munimerca.es/mercasa/alimentacion_2012/pdfs/pag_390-395_Cafe.pdf
- (11) **Guía infusiones**
<http://www.alimentacion-sana.org/informaciones/novedades/Te%20guia.htm>
- (12) **Química inorgánica 2ª Edición.** Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe. Pearson Prentice Hall. Madrid, 2006.
- (13) **Fluoride contents in tea and soil from tea plantations ant release of fluoride into tea liquid during infusion.** K.F. Fung et al. Environmental Pollution 104 (1999) 197-205
- (14) **Agencia para el registro de sustancias tóxicas y enfermedades.**
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11.pdf>
- (15) **Apuntes asignatura química analítica.** Ingeniería Técnica Industrial (Química), 2º Curso EUITIZ- Universidad de Zaragoza
- (16) **Electrodo selectivo de fluoruro Crison Instruments, S.A. (Riera principal 34-36 Barcelona).Manual de usuario** Código 10071 Edición Julio 2012).
- (17) **Fluoride levels in various black tea, herbal and fruit infusions consumed in Turkey.** Ebru Emekli-Arturfan et al. Food and Chemical Toxicology 47(2009) 1495-1498
- (18) **Determination of fluoride content in tea infusion by using fluoride ion-selective electrode.** Josipa Giljanovic et al. Int. J. Electrochem. Sci., 7(2012)2918-2971
- (19) **Assessment of fluoride concentration and daily intake by human from tea and herbal infusions.** E. Malinowska et al. Food and Chemical Toxicology 46(2008)1055-1061
- (20) **Fluoride levels in bottled teas.** Michael P. Whyte, MD. 10.1016/j.amjmed.2005.05.028
- (21) **Tea fluoride concentration and the pediatric patient.** Ryan L. Quock et al. Food Chemistry 130 (2012) 615-617
- (22) **Trace element in tea leaves, made tea and tea infusion; A review.** Tanmoy Karak et al. T.Karak, R.M. Bhagat/Food Research International 43 (2010)2234-2252
- (23) **Manual de usuario electrode de referencia. Crison Instruments, S.A. (Riera principal 34-36 Barcelona).**
- (24) **La fluoración de aguas en la región de Murcia.** Mª Dolores Marín Camaches. Rev Esp Salud Pública 1998;72 :91-101 Marzo abril 1998
- (25) **Toneladas consumidas té** <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/S>

Anexo I. Datos de toneladas consumidas de té (por país) en 2009

País	T	País	T	País	T
Albania	423	Georgia	4222	Panamá	1535
Algeria	11814	Alemania	56530	Paraguay	70049
Angola	620	Ghana	1071	Perú	3554
Antigua and Barbuda	25	Grecia	1508	Filipinas	3648
Argentina	192879	Grenada	41	Polonia	37859
Armenia	271	Guatemala	505	Portugal	1186
Australia	12262	Guinea	3087	República de Corea	1897
Austria	1690	Guinea-Bissau	1	República de Moldavia	772
Azerbaiyán	15418	Guyana	1019	Romania	2097
Bahamas	464	Haití	33	Rusia	176205
Bangladesh	53088	Honduras	342	Ruanda	499
Barbados	227	Hungría	1708	Saint Kitts and Nevis	3
Bielorrusia	4494	Islandia	159	Saint Lucia	19
Bélgica	3069	India	793102	Saint Vincent and the Grenadines	30
Belice	67	Indonesia	68485	Samoa	55
Benín	41	Irán	206689	Sao Tome and Príncipe	504
Bermuda	22	Irlanda	14736	Saudí Arabia	19724
Bolivia	1786	Israel	1329	Senegal	5748
Bosnia and Herzegovina	45	Italia	7531	Serbia	170
Botsuana	2041	Jamaica	697	Seychelles	182
Brasil	396165	Japón	125539	Sierra Leone	336
Brunei Darussalam	419	Jordania	4370	Eslovaquia	852
Bulgaria	3355	Kazakstán	26390	Eslovenia	80
Burkina Faso	2168	Kenia	1824	Islas Salomón	14
Burundi	277	Kiribati	29	South África	24086
Cambodia	1161	Kuwait	9931	España	3959
Camerún	6143	Kyrgyzstan	3873	Sri Lanka	10711
Canadá	14400	Lao People's Democratic Republic	543	Sudan (former)	22358
Cape Verde	33	Latvia	861	Suriname	250
República Central Africana	2	Líbano	3314	Swaziland	748
Chad	18	Lesoto	0	Suecia	4295
Chile	23069	Liberia	331	Suiza	1766
China	1,00E+06	Libia	821	Siria	54029
Colombia	305	Lituania	1094	Tayikistán	2095
Comoros	45	Luxemburgo	142	Tailandia	62414
Congo	22	Madagascar	281	Macedonia	531
Costa Rica	816	Malawi	5438	Timor-Leste	37
Côte d'Ivoire	1092	Malaysia	20458	Togo	348

País	T	País	T	País	T
Croacia	126	Maldivas	264	Trinidad and Tobago	476
Cuba	11	Mali	7280	Tunisia	9744
Chipre	410	Malta	684	Turquía	202020
República Checa	4044	Mauritania	9666	Turkmenistán	4150
Dinamarca	1636	Mauritius	1470	Uganda	4275
Djibouti	1497	México	391	Ucrania	27098
Dominica	2	Mongolia	3622	Emiratos Árabes	7526
República Dominicana	26	Montenegro	32	Reino Unido	118266
Ecuador	1900	Marruecos	53923	Tanzania	975
Egipto	75635	Mozambique	12191	Estados Unidos	161472
El Salvador	224	Myanmar	31763	Uruguay	31113
Eritrea	157	Namibia	97	Uzbekistán	23638
Estonia	604	Nepal	7283	Vanuatu	38
Etiopía	4798	Holanda	14800	Venezuela	3699
Fiji	650	Netherlands Antilles	127	Vietnam	52700
Finlandia	1478	Nueva Caledonia	240	Yemen	12680
France	19741	Nueva Zelanda	3036	Zambia	1336
Polinesia	47	Nicaragua	258	Zimbabue	13211
Gabon	115	Níger	2559		
Gambia	1919	Nigeria	3877		
Georgia	4222	Noruega	1515		
Alemania	56530	Palestina	252		