



1542

**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra

Autor

Andrea Carruesco Bernet

Director

Carlos E. Rubio Navarro

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Febrero 2016

*A Carlos, mi director, por su paciencia y por enseñarme tanto.*

*A mis padres, a Kiko y a mi amiga Raquel, por estar ahí siempre.*



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJO DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D<sup>a</sup>. Andrea Carruesco Bernet

con nº de DNI 18059417R en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 4 de febrero de 2016

Fdo: Andrea Carruesco Bernet

## **RESUMEN**

A lo largo del siguiente trabajo se lleva a cabo la determinación del contenido en metales pesados de una serie de muestras de cosméticos. Los productos escogidos fueron la sombra de ojos, los polvos de maquillaje, el rímel y el pintauñas y, entre ellos, el procedimiento experimental se aplicó en diferentes marcas comerciales.

Para lograr este objetivo, en primer lugar se realiza una etapa de tratamiento previo de las muestras para conseguir eliminar la materia orgánica y obtener una disolución acuosa, la cual se requiere para llevar a cabo los análisis posteriores. De las distintas opciones de pretratamiento, se utiliza la calcinación de las muestras, como método de referencia, y la digestión ácida, como método a validar.

A continuación, se utiliza la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama para realizar el análisis de los siguientes metales: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. La etapa principal de esta técnica es la atomización de los componentes y requiere una optimización del equipo.

El método de calibración utilizado en este análisis químico ha sido por patrones externos. A modo de comprobación, se ha realizado el calibrado por adiciones estándar en alguno de los cosméticos analizados en este trabajo.

Una vez llevado a cabo el trabajo experimental, se observa que el método de digestión es óptimo para la determinación de los metales de interés en este trabajo. Este método parece ser mejor que la calcinación, pero se necesitaría más tiempo para repetir los análisis y asegurar esta conclusión.

Se ha puesto de manifiesto que el contenido en metales depende del tipo de cosmético analizado. Con los métodos propuestos en este trabajo, los valores más altos se encuentran en las muestras de sombras de ojos; por otro lado, los metales que se han determinado en mayor concentración son el hierro y el zinc.

**PALABRAS CLAVE:** Cosméticos; Calcinación; Digestión; Metales; Espectroscopia de absorción atómica; Patrones externos; Adiciones estándar.

# TABLA DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
2.1	¿QUÉ SON LOS COSMÉTICOS?	2
2.2	COMPOSICIÓN DE LOS COSMÉTICOS	4
2.3	EFFECTO DE LOS METALES PESADOS EN COSMÉTICOS	5
2.4	DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN COSMÉTICOS	6
<b>3</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
3.1	REACTIVOS Y MUESTRAS	9
3.1.1	Reactivos	9
3.1.2	Muestras	9
3.2	INSTRUMENTAL Y EQUIPOS	11
3.3	TRABAJO ANALÍTICO	11
3.3.1	Preparación de las muestras	11
3.3.2	Tratamiento de las muestras	12
3.3.3	Determinación de metales pesados	17
3.4	OBTENCIÓN DE RESULTADOS	25
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>ANEXO</b>	<b>36</b>
6.1	DATOS EXPERIMENTALES EN EL MÉTODO DE CALCINACIÓN	36
6.1.1	Cadmio	36
6.1.2	Cobre	37
6.1.3	Hierro	39
6.1.4	Manganeso	40
6.1.5	Níquel	41
6.1.6	Plomo	42
6.1.7	Zinc	43
6.2	DATOS EXPERIMENTALES EN EL MÉTODO DE DIGESTIÓN	44
6.2.1	Cadmio	44
6.2.2	Cobre	46
6.2.3	Hierro	47
6.2.4	Manganeso	48
6.2.5	Níquel	49
6.2.6	Plomo	50
6.2.7	Zinc	51
6.3	DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON EL CALIBRADO POR ADICIÓN ESTÁNDAR	52
6.3.1	Cadmio	53
6.3.2	Cobre	55
6.3.3	Hierro	58
6.3.4	Manganeso	62
6.3.5	Níquel	65
6.3.6	Plomo	67
6.3.7	Zinc	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Volumen del consumo en el sector de perfumería y cosmética (2005/2014).....	3
Figura 2. Volumen de exportación en el sector de perfumería y cosmética (2005/2014).....	4
Figura 3. Fotografía del horno mufla disponible en el laboratorio .....	14
Figura 4. Fotografía del bloque digestor y los tubos Kjeldahl con muestras de pintauñas.....	16
Figura 5. Fotografía del espectrofotómetro de absorción atómica .....	18
Figura 6. Aspecto de la llama en la determinación de cobre.....	18
Figura 7. Curva de calibrado para la determinación de hierro en las muestras tratadas por digestión.....	20
Figura 8. Curva de calibrado de adiciones estándar para la determinación de zinc en la sombra Essence tratada por digestión.....	24
Figura 9. Representación de la cantidad total de metales para cada una de las muestras tratadas por el método de digestión .....	29
Figura 10. Representación de la cantidad total de metales para cada una de las muestras tratadas por el método de calcinación .....	29
Figura 11. Representación del contenido en cenizas de cada muestra.....	32
Figura 12. Representación del calibrado para la determinación de cadmio .....	36
Figura 13. Representación del calibrado para la determinación de cobre.....	38
Figura 14. Representación del calibrado para la determinación de hierro .....	39
Figura 15. Representación del calibrado para la determinación de manganeso .....	40
Figura 16. Representación del calibrado para la determinación de níquel .....	41
Figura 17. Representación del calibrado para la determinación de plomo.....	42
Figura 18. Representación del calibrado para la determinación de zinc .....	43
Figura 19. Representación del calibrado para la determinación de cadmio .....	45
Figura 20. Representación del calibrado para la determinación de cobre.....	46
Figura 21. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de los polvos Carlo.....	53
Figura 22. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Essence .....	54
Figura 23. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de cadmio en la sombra Wynie.....	55
Figura 24. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie.....	61
Figura 25. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación del pintauñas Michela.....	62
Figura 26. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Essence .....	65
Figura 27. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie.....	67
Figura 28. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie.....	69
Figura 29. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación del pintauñas Michela.....	71
Figura 30. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de los polvos Carlo.....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos experimentales y contenidos en humedad de las muestras.....	12
Tabla 2. Datos experimentales y contenidos en cenizas de las muestras calcinadas a 550 °C.....	15
Tabla 3. Datos experimentales y contenidos en cenizas de las muestras calcinadas a 800 °C.....	15
Tabla 4. Condiciones recomendadas por el fabricante para la determinación de metales.....	17
Tabla 5. Parámetros de medida seleccionados en el equipo.....	18
Tabla 6. Concentración de los patrones y datos obtenidos para la determinación de hierro en las muestras tratadas por digestión.....	19
Tabla 7. Datos obtenidos en cada metal con el tratamiento de la muestra por digestión.....	20
Tabla 8. Datos obtenidos en cada metal con el tratamiento de la muestra por calcinación .....	21
Tabla 9. Datos obtenidos del ajuste polinómico con el tratamiento de la muestra por digestión.....	21
Tabla 10. Datos obtenidos del ajuste polinómico con el tratamiento de la muestra por calcinación .....	22
Tabla 11. Diluciones de las muestras.....	22
Tabla 12. Concentración de Zn añadida y datos obtenidos para la determinación de Zn por adición estándar en la sombra Essence tratada por digestión .....	24
Tabla 13. Cuantificación de las muestras de cosméticos tratadas por calcinación y con el calibrado por patrones externos.....	26
Tabla 14. Cuantificación de las muestras de cosméticos escogidas tratadas por calcinación y con el calibrado por adiciones estándar.....	26
Tabla 15. Cuantificación de las muestras de cosméticos tratadas por digestión y con el calibrado por patrones externos.....	27
Tabla 16. Cuantificación de las muestras de cosméticos escogidas tratadas por digestión y con el calibrado por adiciones estándar.....	27
Tabla 17. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cadmio .....	36
Tabla 18. Datos obtenidos en la determinación de cadmio y concentración calculada .....	37
Tabla 19. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cobre.....	37
Tabla 20. Datos obtenidos en la determinación de cobre y concentración calculada.....	38
Tabla 21. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de hierro .....	39
Tabla 22. Datos obtenidos en la determinación de hierro y concentración calculada.....	39
Tabla 23. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de manganeso.....	40
Tabla 24. Datos obtenidos en la determinación de manganeso y concentración calculada.....	40
Tabla 25. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de níquel.....	41
Tabla 26. Datos obtenidos en la determinación de níquel y concentración calculada.....	41
Tabla 27. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de plomo .....	42
Tabla 28. Datos obtenidos en la determinación de plomo y concentración calculada .....	42
Tabla 29. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de zinc .....	43
Tabla 30. Datos obtenidos en la determinación de zinc y concentración calculada.....	44
Tabla 31. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cadmio .....	44
Tabla 32. Datos obtenidos en la determinación de cadmio y concentración calculada .....	45
Tabla 33. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cobre.....	46
Tabla 34. Datos obtenidos en la determinación de cobre y concentración calculada.....	47
Tabla 35. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de hierro .....	47
Tabla 36. Datos obtenidos en la determinación de hierro y concentración calculada.....	48
Tabla 37. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de manganeso.....	48
Tabla 38. Datos obtenidos en la determinación de manganeso y concentración calculada.....	49
Tabla 39. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de níquel.....	49

Tabla 40. Datos obtenidos en la determinación de níquel y concentración calculada.....	50
Tabla 41. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de plomo .....	50
Tabla 42. Datos obtenidos en la determinación de plomo y concentración calculada .....	51
Tabla 43. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de zinc .....	51
Tabla 44. Datos obtenidos en la determinación de zinc y concentración calculada.....	52
Tabla 45. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	53
Tabla 46. Cuantificación de cadmio en la sombra Wynie.....	53
Tabla 47. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	53
Tabla 48. Cuantificación de cadmio en los polvos Carlo .....	54
Tabla 49. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	54
Tabla 50. Cuantificación de cadmio en la sombra Essence .....	54
Tabla 51. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	54
Tabla 52. Cuantificación de cadmio en la sombra Wynie.....	55
Tabla 53. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	55
Tabla 54. Cuantificación de cobre en el pintauñas Michela.....	55
Tabla 55. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	56
Tabla 56. Cuantificación de cobre en los polvos Carlo.....	56
Tabla 57. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	56
Tabla 58. Cuantificación de cobre en la sombra Essence.....	56
Tabla 59. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie .....	56
Tabla 60. Cuantificación de cobre en la sombra Wynie.....	57
Tabla 61. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	57
Tabla 62. Cuantificación de cobre en el pintauñas Michela.....	57
Tabla 63. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	57
Tabla 64. Cuantificación de cobre en los polvos Carlo.....	57
Tabla 65. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	58
Tabla 66. Cuantificación de cobre en la sombra Essence.....	58
Tabla 67. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie .....	58
Tabla 68. Cuantificación de cobre en la sombra Wynie.....	58
Tabla 69. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	58
Tabla 70. Cuantificación de hierro en el pintauñas Michela .....	59
Tabla 71. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo.....	59
Tabla 72. Cuantificación de hierro en los polvos Carlo .....	59
Tabla 73. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie .....	59
Tabla 74. Cuantificación de hierro en la sombra Wynie.....	59
Tabla 75. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	60
Tabla 76. Cuantificación de hierro en el pintauñas Michela .....	60
Tabla 77. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo.....	60

Tabla 78. Cuantificación de hierro en los polvos Carlo .....	60
Tabla 79. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	60
Tabla 80. Cuantificación de hierro en la sombra Essence .....	61
Tabla 81. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	61
Tabla 82. Cuantificación de hierro en la sombra Wynie.....	61
Tabla 83. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	62
Tabla 84. Cuantificación de manganeso en el pintauñas Michela.....	62
Tabla 85. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	62
Tabla 86. Cuantificación de manganeso en los polvos Carlo.....	63
Tabla 87. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	63
Tabla 88. Cuantificación de manganeso en la sombra Essence .....	63
Tabla 89. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	63
Tabla 90. Cuantificación de manganeso en la sombra Wynie.....	63
Tabla 91. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	64
Tabla 92. Cuantificación de manganeso en el pintauñas Michela.....	64
Tabla 93. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	64
Tabla 94. Cuantificación de manganeso en los polvos Carlo.....	64
Tabla 95. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	64
Tabla 96. Cuantificación de manganeso en la sombra Essence .....	65
Tabla 97. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	65
Tabla 98. Cuantificación de níquel en la sombra Wynie.....	65
Tabla 99. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	66
Tabla 100. Cuantificación de níquel en los polvos Carlo.....	66
Tabla 101. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	66
Tabla 102. Cuantificación de níquel en la sombra Essence.....	66
Tabla 103. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	66
Tabla 104. Cuantificación de níquel en la sombra Wynie .....	67
Tabla 105. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	67
Tabla 106. Cuantificación de plomo en los polvos Carlo.....	67
Tabla 107. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	68
Tabla 108. Cuantificación de plomo en la sombra Wynie.....	68
Tabla 109. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	68
Tabla 110. Cuantificación de plomo en el pintauñas Michela.....	68
Tabla 111. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	68
Tabla 112. Cuantificación de plomo en los polvos Carlo.....	69

Tabla 113. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	69
Tabla 114. Cuantificación de plomo en la sombra Essence.....	69
Tabla 115. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	69
Tabla 116. Cuantificación de plomo en la sombra Wynie.....	70
Tabla 117. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	70
Tabla 118. Cuantificación de zinc en los polvos Carlo.....	70
Tabla 119. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	70
Tabla 120. Cuantificación de zinc en los sombra Essence.....	70
Tabla 121. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	71
Tabla 122. Cuantificación de zinc en los sombra Wynie.....	71
Tabla 123. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela.....	71
Tabla 124. Cuantificación de zinc en el pintauñas Michela.....	71
Tabla 125. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo .....	72
Tabla 126. Cuantificación de zinc en los polvos Carlo.....	72
Tabla 127. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence.....	72
Tabla 128. Cuantificación de zinc en la sombra Essence.....	72
Tabla 129. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie.....	73
Tabla 130. Cuantificación de zinc en la sombra Wynie .....	73

# **1 OBJETIVO**

Los productos cosméticos se vienen utilizando desde la antigüedad y, por tanto, es necesario que sean de calidad para evitar daños en la salud humana. La preocupación por la presencia de metales pesados en estos productos, ha llevado al interés de la realización de este trabajo fin de grado.

Este estudio consiste en la determinación y cuantificación de estos metales en cuatro tipos de cosméticos y, dentro de ellos, se seleccionan diferentes marcas comerciales. Para conseguir este objetivo, se hará uso de la técnica de análisis de espectroscopia de absorción atómica con llama. Previamente, las muestras se someten a un proceso de calcinación y, a su vez, se procede a la validación de un método de digestión para comprobar si es aplicable a los siete metales que se quieren analizar.

## 2 INTRODUCCIÓN

### 2.1 ¿QUÉ SON LOS COSMÉTICOS?

Según el Reglamento (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo [1], se define un producto cosmético como «toda sustancia o mezcla destinada a ser puesta en contacto con las partes superficiales del cuerpo humano (epidermis, sistema piloso y capilar, uñas, labios y órganos genitales externos) o con los dientes y las mucosas bucales, con el fin exclusivo o principal de limpiarlos, perfumarlos, modificar su aspecto, protegerlos, mantenerlos en buen estado o corregir los olores corporales».

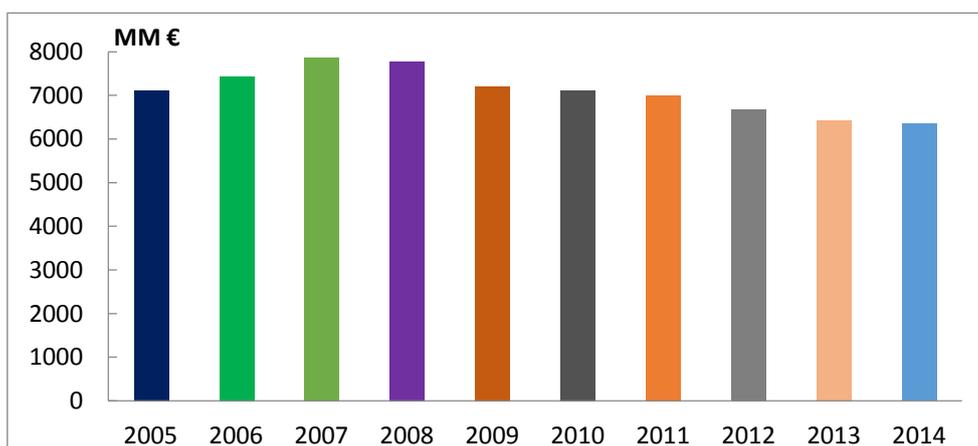
El uso de productos cosméticos por parte del ser humano se ha generalizado en todo el mundo, y ha tenido gran influencia en diversas disciplinas como la historia, la moda o la cultura. Este tipo de productos cada vez está más extendido entre los hombres, aunque mayoritariamente son las mujeres las que los suelen utilizar para mejorar su apariencia física [2]. Por ello, es necesario que los diferentes tipos de productos cosméticos sean seguros y, que se elaboren de acuerdo a buenos procesos de fabricación [1].

Existe una gran variedad de cosméticos que se pueden clasificar de diversas formas en función de varios parámetros [1]:

- Según su tiempo de permanencia:
  - Producto que se aclara: cosmético destinado a ser eliminado tras su aplicación en la piel, el pelo o las mucosas. Champús o pastas de dientes son algunos ejemplos.
  - Producto que no se aclara: cosmético destinado a permanecer durante un tiempo prolongado en la piel, el pelo o las mucosas. Entre ellos se encuentran la crema corporal o los desodorantes.
- Según la zona de aplicación:
  - Producto para el pelo (cabello o vello facial), como el champú.
  - Producto para la piel, por ejemplo las cremas.
  - Producto labial, como las barras de labios.
  - Producto facial. Polvos de maquillaje o coloretes, son algunos ejemplos.

- Producto para las uñas, donde destacan los esmaltes de uñas.
- Producto bucal, como la pasta de dientes.
- Producto aplicado en las mucosas (mucosas bucales, borde de los ojos u órganos genitales externos).
- Producto para los ojos, como las sombras de ojos.

Como se ha comentado anteriormente, es necesario que los productos cosméticos sean seguros para las personas [1]. De forma general, se estima que el consumo total de los españoles en el sector de productos de perfumería y cosmética ha sido de 6400 millones de euros/año en el año 2014, según los datos de la Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética [3]. En la Figura 1 se muestran los datos del consumo en España en millones de euros recogidos desde el año 2005 hasta el 2014 [3].



*Figura 1. Volumen del consumo en el sector de perfumería y cosmética (2005/2014)*

Nuestro país también juega un papel importante en la exportación. Según los datos de la Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética [4], España es el sexto exportador mundial en productos cosméticos. El año 2014 cerró con unas exportaciones de 3000 millones de euros con presencia en más de 150 países. En la Figura 2 se recogen los datos de la exportación en España recogidos desde el año 2005 hasta el 2014 [4], donde se observa, en general, un aumento conforme han pasado los años.

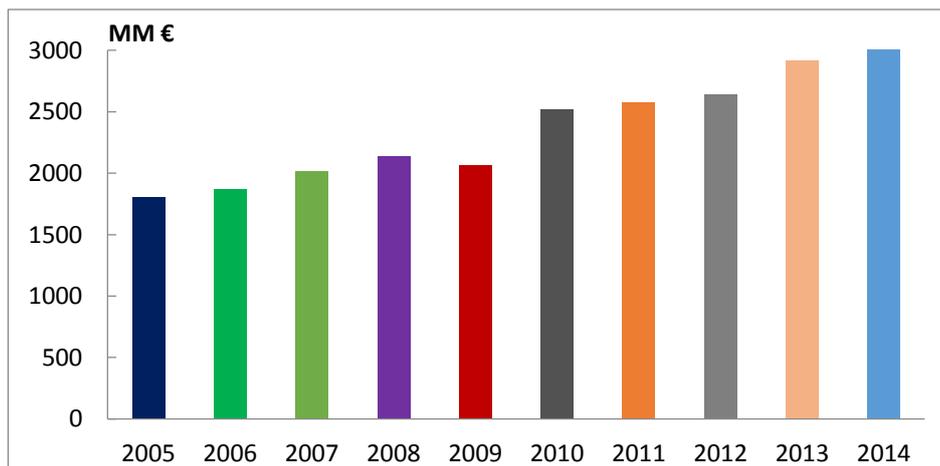


Figura 2. Volumen de exportación en el sector de perfumería y cosmética (2005/2014)

## 2.2 COMPOSICIÓN DE LOS COSMÉTICOS

Los productos cosméticos están constituidos por más de 10 000 ingredientes y muchos dermatólogos han considerado algunos de ellos dañinos para las personas [5].

Las diferentes sustancias que forman parte de la composición de los cosméticos quedan reflejadas en diversas listas. Estas indican las sustancias admitidas en este tipo de productos, las que están prohibidas o las que quedan restringidas [1].

Por un lado, dentro de las sustancias admitidas, se pueden encontrar [1]:

- Colorantes, como óxidos de hierro, óxido de zinc o cobre.
- Conservantes, como sales, ésteres y formaldehidos.
- Filtros ultravioletas para proteger la piel de determinadas radiaciones ultravioletas.

Por otro lado, en la lista de sustancias prohibidas aparecen metales pesados como cadmio (y sus combinaciones), cromo, níquel (óxidos de níquel, sulfuro y sulfato de níquel) o plomo (y sus compuestos), entre muchas otras sustancias [1].

En los últimos años ha surgido una preocupación entre los consumidores e investigadores sobre el alto contenido de sustancias tóxicas y prohibidas en cosméticos. De hecho, en 2009 y 2011 la FDA (*Food and Drug Administration*) o Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos, publicó estudios sobre el contenido de plomo en

barras de labios [6]. Además, existen otras publicaciones que afirman que los metales pesados se encuentran en una gran variedad de productos para el cuidado personal y que una de las fuentes principales de liberación de estos metales pueden ser los cosméticos [7].

Estos componentes tóxicos pueden generar daños en la salud humana, ya que pueden penetrar a través de la piel, e incluso ingerirse oralmente, como en el caso de las barras de labios, y generar toxicidad [8].

Estas sustancias prohibidas solamente deben ser aceptadas como trazas si son inevitables en procedimientos de fabricación correctos, y a condición de que el producto sea seguro. El CCSC (Comité Científico de Seguridad de los Consumidores) [9] ha confirmado que varias sustancias pueden causar reacciones alérgicas y, por ello, es necesario para el consumidor que la presencia de estas sustancias se indique en la lista de ingredientes del producto. Así mismo, queda prohibido que las sustancias clasificadas como carcinógenas, mutágenas o tóxicas (*CMR, Carcinogenic, Mutagenic or Toxic for Reproduction*) se utilicen en los productos cosméticos. No obstante, se puede admitir el uso de estas sustancias siempre que el CCSC [9] haya confirmado que son seguras para su uso en cosméticos, estén reguladas por la Comisión, no se disponga de sustancias alternativas adecuadas y cumplan los requisitos de seguridad [1].

## **2.3 EFECTO DE LOS METALES PESADOS EN COSMÉTICOS**

La exposición de las personas a los metales puede darse a través de la alimentación, los medicamentos, el entorno, pero también a través del uso de los cosméticos. Existen cosméticos benignos, pero también otros que contienen sustancias tóxicas, como los metales pesados, que se pueden acumular en el cuerpo humano y causar problemas como el cáncer, reacciones alérgicas, intoxicaciones, mutaciones o problemas respiratorios [5]. La toxicidad por estos metales también puede causar otros daños en la sangre, en el sistema neurológico y en órganos vitales, como el hígado o los riñones, también pueden originar enfermedades musculares [7]. Estos problemas pueden surgir con la exposición de los cosméticos a través de la piel, ya que la mayoría de los productos se aplican directamente a la piel. También puede ocurrir a través de la exposición oral, si los cosméticos, tales como la barra de labios, se aplican alrededor de la boca o por contacto de las manos con la boca [5].

En este trabajo se determinan siete metales que son el cadmio, cobre, hierro, níquel, manganeso, plomo y zinc. Como se ha visto anteriormente, el cadmio, el níquel y el

plomo están dentro de la lista de sustancias prohibidas en los cosméticos, según la legislación [1].

En el caso del cadmio, la exposición a niveles bajos durante un largo periodo de tiempo podría llevar a su acumulación en los riñones, con posibles daños, así como causar problemas en los huesos. De hecho, la *IARC (International Agency for Research on Cancer)* [10], o Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, clasifica el cadmio y sus compuestos como carcinógenos para las personas, produciendo efectos en los pulmones, por inhalación, y en otros órganos vitales como la próstata y el riñón. Este metal se usa en muchas industrias como un pigmento de color [8].

Asimismo, la *IARC* también clasifica el plomo y sus compuestos como carcinógenos [11]. El plomo puede entrar al organismo a través de la piel, la ingestión oral o por inhalación, existiendo muchas fuentes de exposición entre las que se encuentran los cosméticos. Los estudios afirman que no hay un nivel de exposición seguro con el plomo, por lo que este ha sido sustituido, aunque todavía no se ha conseguido una eliminación completa. El plomo puede aparecer como trazas o impurezas, pudiéndose adquirir durante la fabricación del cosmético [8].

Igualmente, el níquel se considera carcinógeno por la *IARC* a través de la inhalación [12]. Sin embargo, todavía no se encuentran estudios que demuestren que la exposición dérmica al níquel pueda ocasionar cáncer. En relación a los cosméticos, el principal efecto del níquel son las reacciones alérgicas y es el alérgeno más frecuente en las pruebas de alergia en toda Europa [8].

Como se ha comentado, existen impurezas en nuestro maquillaje y todavía queda bastante por investigar con el fin de reducir una innecesaria exposición a metales tóxicos. Las concentraciones de metales en cosméticos pueden variar en función del tipo de producto, de su marca y del proceso de fabricación. Además, la concentración de analito detectada en el análisis del cosmético puede variar según el método utilizado [8].

## **2.4 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN COSMÉTICOS**

La elección del método analítico depende del tipo de muestra y de la concentración del analito que queremos determinar en ella.

Los métodos de análisis para la determinación de metales son muy diversos, pero actualmente las técnicas atómicas son las más utilizadas. Entre ellas se encuentran la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama (*F-AAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry*) [2, 5, 8, 13-16] y electrotérmica (*ET-AAS, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) [8, 14, 17, 18], esta última tiene como inconveniente que hay que optimizarla. También se tiene la técnica de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (*ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) [8, 19, 20] y la espectroscopia de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (*ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) [7, 8, 21-24], que es capaz de determinar casi todos los elementos de la tabla periódica y con límites de detección bajos, que no podrían detectarse con *F-AAS*. Pero el método más utilizado para el análisis de la contaminación por metales pesados en cosméticos es *F-AAS*.

La técnica utilizada en este trabajo es la espectroscopia de absorción atómica con llama. En primer lugar, este método requiere de un tratamiento previo de la muestra hasta conseguir una disolución acuosa. Es necesario conseguir la eliminación de la materia orgánica de la muestra y, a su vez, asegurarse de que no hay pérdida de los compuestos a determinar. Además, esta técnica se caracteriza por una etapa crítica que es la atomización, mediante la cual la muestra se volatiliza, siendo necesario, a su vez, una optimización previa del equipo. Los distintos componentes de la muestra se atomizan y se determina la radiación que los átomos son capaces de absorber. La longitud de onda a la que se trabaja, así como la lámpara de cátodo hueco que se utiliza, varía en función de los componentes a determinar.

En cuanto a los métodos de calibración, consistentes en establecer una relación entre la señal y la cantidad de analito, se han utilizado los calibrados por patrones externos y adiciones estándar.

El calibrado por patrones externos es probablemente el método más utilizado. Se preparan una serie de patrones de composición conocida y se mide la propiedad analítica de interés en todos ellos. Con el calibrado obtenido se determina la cantidad o concentración de una muestra desconocida, midiendo la magnitud en idénticas condiciones que los patrones y obteniendo finalmente la concentración por interpolación [25].

El calibrado por adiciones estándar consiste en añadir, sobre una serie de alícuotas iguales de la muestra, cantidades conocidas y diferentes del componente a determinar y medir la magnitud analítica de interés tras las diferentes adiciones. La señal medida se representa en el eje de ordenadas y las cantidades de analito añadidas en el eje de abscisas.

La concentración de la muestra se deduce por extrapolación. La recta de regresión calculada se extrapola al punto del eje de abscisas donde el valor de la absorbancia es cero. Este método resulta útil en los casos en los que la presencia de otros componentes afecta a la respuesta instrumental del analito a determinar (efecto matriz). Sin embargo, el inconveniente de este método es la extrapolación, que es menos precisa que los métodos de interpolación, así como también que se requiere mucho más tiempo y mayor cantidad de muestra [26].

## 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 REACTIVOS Y MUESTRAS

#### 3.1.1 REACTIVOS

- Ácido clorhídrico, 37 % (p/v) para análisis (HCl), CAS 7647-01-0, Scharlau (AC07301000).
- Ácido nítrico, 69,5 % (p/p) para análisis (HNO<sub>3</sub>), CAS 7697-37-2, Scharlau (AC15981000).
- Agua desionizada de calidad Milli-Q, obtenida con un equipo de Millipore, modelo Elix3.
- Disolución patrón de los metales: Cd (CA00410500), Cu (CO00850500), Fe (HI03020500), Mn (MA01110500), Ni (NI01210500), Pb (PL01050500), Zn (CI01260500). Todas fueron suministradas por Scharlau, con una concentración de 1000 mg/L y certificadas para AAS.
- Peróxido de hidrógeno, solución 35 % (p/p) (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), CAS 7722-84-1, Scharlau (HI01361000).
- Yoduro de potasio, extra puro (KI), CAS 7681-11-0, Scharlau (AC15262101).
- Yodo crudo QP, 99 % (I<sub>2</sub>), CAS 7553-56-2, Panreac (213168).

#### 3.1.2 MUESTRAS

- Sombra de ojos, marca Wynie, Lote: 049, comercio Híper Asia, Centro Comercial Coso Real, Huesca. (Sombra Wynie)
- Polvos de maquillaje, marca Michela Valenti, Lote: 044, comercio Híper Asia, Centro Comercial Coso Real, Huesca. (Polvos Michela)
- Pintauñas, marca Michela Valenti, Lote: 048, comercio Híper Asia, Centro Comercial Coso Real, Huesca. (Pintauñas Michela)
- Máscara de pestañas, marca Michela Valenti, Lote: 050, comercio Híper Asia, Centro Comercial Coso Real, Huesca. (Rímel Michela)

- Sombra de ojos, marca Essence, Lote: BD.AE B, comercio Douglas, Centro Comercial Grancasa, Zaragoza. (Sombra Essence)
- Polvos de maquillaje, marca Essence, Lote: BF.AE L, comercio Douglas, Centro Comercial Grancasa, Zaragoza. (Polvos Essence)
- Pintauñas, marca Essence, no se dispone del número de lote, comercio Douglas, Centro Comercial Grancasa, Zaragoza. (Pintauñas Essence)
- Máscara de pestañas, marca Essence, Lote: DFADF, comercio Douglas, Centro Comercial Grancasa, Zaragoza. (Rímel Essence)
- Sombra de ojos, marca Deliplus, Lote: 231660, comercio Mercadona, Huesca. (Sombra Deliplus)
- Polvos de maquillaje, marca Deliplus, Lote: 233707, comercio Mercadona, Huesca. (Polvos Deliplus)
- Pintauñas, marca Deliplus, Lote: 096535, comercio Mercadona, Huesca. (Pintauñas Deliplus)
- Máscara de pestañas, marca Deliplus, no se dispone del número de lote, comercio Mercadona, Huesca. (Rímel Deliplus)
- Sombra de ojos, marca Moment Make-Up Europe, Lote: 2106, comercio Gangas, Huesca. (Sombra Moment)
- Polvos de maquillaje, marca Moment Make-Up Europe, Lote: 13409, comercio Gangas, Huesca. (Polvos Moment)
- Pintauñas, marca Moment Make-Up Europe, Lote: 3153, comercio Gangas, Huesca. (Pintauñas Moment)
- Máscara de pestañas, marca Moment Make-Up Europe, no se dispone del número de lote, comercio Gangas, Huesca. (Rímel Moment)
- Sombra de ojos, marca Carlo Di Roma, Lote: 143087, comercio Yuan, Zaragoza. (Sombra Carlo)
- Polvos de maquillaje, marca Carlo Di Roma, no se dispone del número de lote, comercio Yuan, Zaragoza. (Polvos Carlo)
- Pintauñas, marca Carlo Di Roma, Lote: 140045, comercio Yuan, Zaragoza. (Pintauñas Carlo)

- Máscara de pestañas, marca Carlo Di Roma, Lote: 28941, comercio Yuan, Zaragoza. (Rímel Carlo)

## **3.2 INSTRUMENTAL Y EQUIPOS**

En la parte experimental de este trabajo se utilizó material de uso común en el laboratorio, como matraces aforados, vasos de precipitados, pipetas aforadas, micropipetas, probetas, embudos de filtración de vidrio, vidrios de reloj... También se usaron crisoles y cápsulas de incineración de porcelana (marca Haldenwanger), papel de filtro sin cenizas (marca Filter-Lab 1244), tubos de digestión Kheldahl y recipientes de polietileno para la conservación de las muestras.

En el trabajo experimental, además del material de laboratorio también se utilizaron los siguientes equipos:

- Balanza de precisión analítica (Sartorius, modelo TE 214S)
- Baño de ultrasonidos (J.P. Selecta, S.A., modelo 3001208)
- Espectrofotómetro de absorción atómica en llama (Agilent Technologies, modelo 55AA) y las correspondientes lámparas de cátodo hueco para la determinación de: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn
- Horno eléctrico de mufla (Herón, modelo serie-8B).
- Placa calefactora (Stuart, modelo CB300).
- Bloque digestor (J.P. Selecta, S.A., modelo 4000507).
- Estufa (Thermo Scientific, modelo Heratherm OGS60).

## **3.3 TRABAJO ANALÍTICO**

### **3.3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Antes de realizar cualquier tratamiento a las muestras, es necesario que estén preparadas correctamente. En el presente trabajo se tratan muestras sólidas de cosméticos (polvos de maquillaje y sombra de ojos) y muestras líquidas (pintauñas y rímel).

Las muestras líquidas no necesitan secarse en la estufa antes de aplicar los tratamientos posteriores de calcinación y digestión.

Por el contrario en las muestras sólidas, es necesario asegurar que estén libres de humedad; por ello, se secaron en la estufa a una temperatura de 105 °C y se guardaron en desecadores, como se indica en el trabajo de otros autores [5].

En primer lugar se tomaron unas cápsulas de porcelana, se limpiaron y se secaron en la estufa a 105 °C, la misma temperatura a la que se secan las muestras. Así, las cápsulas quedan libres de humedad y suciedad, se tomó el peso de estas y, a continuación, se pusieron las diferentes muestras en cada una de ellas. Antes de poner a secar los cosméticos en la estufa, se volvió a tomar el peso.

Estas muestras sólidas de cosméticos se secaron en la estufa del laboratorio a 105 °C durante varias horas, normalmente se dejaron un mínimo de 12 horas. Una vez secas se volvieron a pesar y se almacenaron en desecadores, para evitar que ganaran humedad y así, trabajar todo el tiempo en base seca. Asimismo, con los pesos tomados se calcularon los valores de porcentaje en humedad en cada una de las muestras. Algunos de estos valores se muestran en la Tabla 1. A lo largo del trabajo experimental, este proceso de secado de las muestras se ha realizado más de una vez, cuando ya no se disponía de muestra seca y se necesitaba más.

*Tabla 1. Datos experimentales y contenidos en humedad de las muestras*

<b>Muestra</b>	<b>Cápsula seca (g)</b>	<b>Muestra (g)</b>	<b>Cápsula con muestra seca (g)</b>	<b>Humedad (%)</b>
<b>Polvos Carlo</b>	20,2476	9,7146	29,9453	0,17396
<b>Polvos Deliplus</b>	29,1535	9,7575	38,7258	1,8980
<b>Polvos Essence</b>	21,2391	12,0041	32,9991	2,0335
<b>Polvos Michela</b>	24,4352	8,2902	32,6450	0,96982
<b>Polvos Moment</b>	24,2708	9,7816	34,0324	0,20447
<b>Sombra Carlo</b>	20,7168	3,8129	24,4735	1,4739
<b>Sombra Deliplus</b>	21,0675	2,9995	23,8371	7,6646
<b>Sombra Essence</b>	23,9371	9,5340	33,3524	1,2450
<b>Sombra Moment</b>	21,2331	3,0686	24,2964	0,17272
<b>Sombra Wynie</b>	20,4547	9,5284	29,9381	0,47227

### **3.3.2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS**

Las muestras de cosméticos se sometieron a un proceso de calcinación [5] y, a su vez, a un método de digestión [27] que se pretendía validar. Con estos tratamientos se

consigue que las muestras queden en disolución acuosa antes de su análisis por espectroscopia de absorción atómica (AAS).

### **3.3.2.1 MÉTODO DE CALCINACIÓN**

Para el tratamiento de las muestras por calcinación, se tomaron unos crisoles de porcelana que se limpiaron y calcinaron en el horno mufla, a la misma temperatura que las muestras (550 °C). De esta forma, se asegura que los crisoles estén limpios y libres de materia orgánica. Una vez calcinados, se anotó el peso de cada uno de ellos.

Siguiendo el procedimiento de calcinación realizado por Ullah y cols. [5], se pesaron entre 3,0 y 3,5 g de cada cosmético en estos crisoles. Antes de calcinarlos a 550 °C en el horno mufla, se llevó a cabo una etapa de calentamiento en placas calefactoras. Sean muestras sólidas o líquidas, este calentamiento previo tiene como objetivo eliminar parte del contenido orgánico que puedan tener. De esta forma, se pretende evitar que se desprendan un exceso de humos de la mufla cuando se calcinen, así como una combustión espontánea incontrolada. Esta etapa de calentamiento se realizó incrementando la temperatura poco a poco hasta el máximo de la placa calefactora (450 °C, temperatura real alcanzada ~350 °C); durante el calentamiento, se usó la ventilación de la campana extractora, eliminando la salida de pequeños humos de las muestras.

En esta etapa de calentamiento previo, el tiempo de permanencia en las placas calefactoras dependió del tipo de muestra. Se observó que los crisoles con muestras de rímel tenían más materia orgánica que el resto, ya que tuvieron que estar en la placa calefactora hasta 6 días. Durante ese tiempo, salían pequeños humos de las muestras y en la pared de los crisoles aparecía una pequeña tonalidad amarillenta pero las muestras seguían con su coloración negra. Por el contrario, con las demás muestras cosméticas fue algo diferente. Los crisoles con muestras de pintauñas estuvieron en la placa calefactora unas 6 horas. Durante ese tiempo, en la base del crisol se apreció un color negro ceniza y en los alrededores del crisol se observó que seguía la coloración del pintauñas. En el caso de las muestras sólidas de polvos de maquillaje y sombras de ojos, estuvieron un tiempo similar al del pintauñas, pero su coloración no cambió notablemente.

Después de este calentamiento previo, los crisoles con las muestras se calcinaron en el horno mufla (Figura 3) incrementando la temperatura en intervalos de 20 °C, a una velocidad aproximada de 100 °C/h, hasta 550 °C. En cada etapa se calcinaron cinco crisoles

con la muestra y normalmente, se dejaban un mínimo de 12 horas y después se anotó el peso de cada uno tras la calcinación.



*Figura 3. Fotografía del horno mufla disponible en el laboratorio*

En las muestras sólidas de polvos de maquillaje se observó que, después de calcinarlas a 550 °C, no se generaron cenizas, aunque el aspecto de los polvos cambió ligeramente. Se decidió repetir la calcinación hasta una temperatura de 800 °C en estas muestras y también en las sombras de ojos, porque tienen un aspecto similar. Tras esta segunda calcinación, que también se realizó en intervalos de 20 °C a una velocidad aproximada de 100 °C/h, no se observó ningún cambio. Es probable que este tipo de muestras necesiten una temperatura de calcinación mayor, pero esta no se aumentó más porque podría aumentar el riesgo de que los metales a determinar se perdiesen por volatilización.

Con los datos de los pesos, se calculó el porcentaje en cenizas de todas las muestras. En la Tabla 2 se muestra el contenido en cenizas de las muestras calcinadas a 550 °C y en la Tabla 3 de las muestras calcinadas a 800 °C. Como se puede observar en estas tablas, destaca que las muestras sólidas (polvos de maquillaje y sombras de ojos) tienen un contenido en cenizas superior al de las muestras líquidas (pintauñas y rímel). El porcentaje en cenizas es de entre el 70 y el 89 % en los polvos de maquillaje y sombras de ojos, sin embargo, en el caso de los pintauñas y rímel se tienen valores más bajos que no superan el 10 %.

*Tabla 2. Datos experimentales y contenidos en cenizas de las muestras calcinadas a 550 °C*

Muestra	Crisol calcinado (g)	Muestra (g)	Crisol con cenizas (g)	Cenizas (%)
Pintauñas Carlo	27,4500	3,3825	27,5090	1,7443
Pintauñas Deliplus	23,6005	3,2369	23,7141	3,5095
Pintauñas Essence	23,6050	3,8874	23,7128	2,7731
Pintauñas Michela	29,3544	3,3990	29,4552	2,9656
Pintauñas Moment	24,4102	3,2188	24,5093	3,0788
Rímel Carlo	28,5339	3,3527	28,7198	5,5448
Rímel Deliplus	30,0504	3,4289	30,4135	10,589
Rímel Essence	24,7907	3,4108	24,9986	6,0953
Rímel Michela	28,0890	3,4910	28,3347	7,0381
Rímel Moment	31,0888	3,4405	31,1025	0,39820
Polvos Carlo	26,1513	3,5484	29,1864	85,534
Polvos Deliplus	28,2130	3,5128	31,0738	81,439
Polvos Essence	23,5310	3,4823	26,1657	75,660
Polvos Michela	27,5990	3,4578	30,2011	75,253
Polvos Moment	26,5682	3,4880	29,5533	85,582

*Tabla 3. Datos experimentales y contenidos en cenizas de las muestras calcinadas a 800 °C*

Muestra	Crisol calcinado (g)	Muestra seca (g)	Crisol con cenizas (g)	Cenizas (%)
Polvos Carlo	26,1513	3,5484	29,0352	81,273
Polvos Deliplus	28,2130	3,5128	31,0538	80,870
Polvos Essence	23,5310	3,4823	26,1060	73,945
Polvos Michela	27,5990	3,4578	30,1580	74,007
Polvos Moment	26,5682	3,4880	29,4429	82,417
Sombra Carlo	27,6852	3,6040	30,3807	74,792
Sombra Deliplus	28,1656	2,7612	30,1083	70,357
Sombra Essence	25,0875	3,5105	27,7121	74,764
Sombra Moment	26,8847	3,0467	29,5983	89,067
Sombra Wynie	24,3953	3,5337	27,0382	74,791

Las muestras calcinadas se digirieron en frío en los propios crisoles, adicionando entre 5 y 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1 M y, a continuación, se filtraron por gravedad usando papel de filtro; el filtrado se recogió en matraces de 50 mL enrasando con agua desionizada. El contenido de los matraces se almacenó en recipientes de polietileno, para evitar la contaminación por metales que puede ocurrir con los recipientes de vidrio.

### 3.3.2.2 MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA

Además de la calcinación, se propuso validar un método de digestión para determinar siete metales en las diferentes muestras. Este método ha sido utilizado por los autores Koedam y cols. [27] para la determinación de óxidos de zinc en productos cosméticos y de cuidado de la piel.

En este tratamiento, se pesaron entre 3,0 y 3,5 g de cada muestra en los tubos de digestión Kjeldahl disponibles en el bloque digestor (Figura 4). Para poder pesar la muestra en los propios tubos de digestión, se hizo un soporte de poliestireno expandido para que el tubo se mantuviera recto en la balanza analítica. A la hora de tomar las muestras, estas debían quedar en el fondo de los tubos, lo que supuso cierta dificultad y tiempo. En algunos casos, como en la muestra de rímel, para poder depositarla correctamente se necesitó una varilla de vidrio y unas espátulas más largas que el propio tubo.



*Figura 4. Fotografía del bloque digestor y los tubos Kjeldahl con muestras de pintauñas*

En cada etapa de digestión se trataron cinco marcas de una misma muestra cosmética y un blanco. En cinco de los tubos de digestión Kjeldahl se pesaron las muestras y en el otro se preparó un blanco, añadiendo 5 mL de agua desionizada. Después, se añadieron los reactivos a todos los tubos. Primero, 20 mL de KI 10 % (se preparó en un matraz de 1000 mL, pesando 100,75 g de KI extra puro y disolviéndolo con agua desionizada hasta enrasar). Después, se añadieron 2,5 mL de I<sub>2</sub> 1 N y 4 mL de agua regia 3:1 (se prepararon 120 mL con 90 mL de HCl 37 % (p/v) y 30 mL de HNO<sub>3</sub> 69,5 % (p/p)). A continuación, se calentaron los tubos en el bloque digestor a 100 °C durante 10 minutos, se dejaron enfriar y se añadieron 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (p/p) a cada uno de ellos. Se volvieron a calentar, pero en este caso a 70 °C durante 5 minutos. Se dejaron enfriar y se volvió a añadir 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (p/p) a cada tubo, para después volver a calentarlos a 70 °C durante 5 minutos. Finalmente, se añadieron los últimos 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (p/p), se calentaron los tubos a 70 °C 5 minutos y se dejaron enfriar.

Después de los calentamientos en el bloque digestor, el contenido de los tubos de digestión Kjeldahl se filtró por gravedad y usando papel de filtro; el filtrado se recogió en matraces aforados de 50 mL, arrastrando bien los restos de los tubos con HNO<sub>3</sub> 4 % (v/v), antes de enrasar. El HNO<sub>3</sub> 4 % (v/v) se preparó en una probeta con 40 mL de HNO<sub>3</sub> 69,5 % (p/p) en 960 mL de agua desionizada.

En la etapa de filtración se observó que en todas las muestras de pintauñas, salvo una y el blanco, el contenido del tubo se tuvo que filtrar más de una vez. El papel de filtro no funcionó bien en estas muestras y pasaban restos al matraz. Se comprobaron los papeles y no se vio ningún defecto, por lo que probablemente para este tipo de muestra se necesite un papel de filtro con un tamaño de poro menor, del cual no se disponía en el laboratorio.

Finalmente, el contenido filtrado de los matraces también se almacenó en recipientes de polietileno, para evitar la contaminación por metales que puede ocurrir con los recipientes de vidrio.

### **3.3.3 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS**

En primer lugar se prepararon los patrones de calibrado para cada uno de los metales a determinar, en todos ellos partiendo de disoluciones patrón de 1000 mg/L certificadas para AAS.

Los patrones se prepararon en matraces aforados de 50 mL, con unas concentraciones que se encontraban dentro del intervalo establecido para cada metal por el fabricante del equipo [28]; estos intervalos se recogen en la Tabla 4. Para las muestras tratadas por calcinación los patrones se enrasaron con agua desionizada, mientras que en el caso del método de digestión se utilizó HNO<sub>3</sub> 4 % (v/v) para el enrase.

*Tabla 4. Condiciones recomendadas por el fabricante para la determinación de metales*

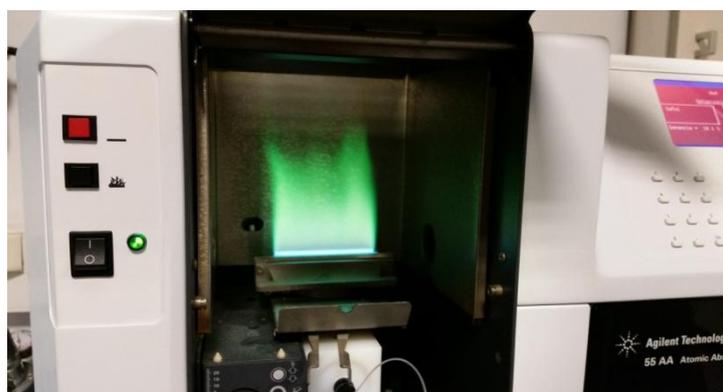
	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Ancho de rendija (nm)</b>	<b>Intervalo de concentración (mg/L)</b>
<b>Cd</b>	228,8	0,5	0,02-3
<b>Cu</b>	324,8	0,5	0,03-10
<b>Fe</b>	248,3	0,2	0,06-15
<b>Mn</b>	279,5	0,2	0,02-5
<b>Ni</b>	232,0	0,2	0,1-20
<b>Pb</b>	217,0	1,0	0,1-30
<b>Zn</b>	213,9	1,0	0,01-2

Para determinar el contenido en metales pesados de las muestras cosméticas, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica en llama (*Agilent Technologies, 55AA*) (Figura 5) operando bajo las condiciones de trabajo recomendadas en el manual del fabricante [28], que se muestran en la Tabla 4.



*Figura 5. Fotografía del espectrofotómetro de absorción atómica*

Antes de realizar cualquier medida, es necesaria la optimización del equipo para conseguir una mejor precisión en el análisis. Se optimizó la posición de la lámpara con el detector y, a continuación, la señal se ajustó con la altura del mechero y el caudal de acetileno utilizando el patrón preparado de mayor concentración. Las medidas se realizaron con los parámetros de medida seleccionados en el equipo, que se pueden observar en la Tabla 5, y con una llama de aire-acetileno (Figura 6).



*Figura 6. Aspecto de la llama en la determinación de cobre*

*Tabla 5. Parámetros de medida seleccionados en el equipo*

<b>Retraso pre-lectura (s)</b>	5
<b>Tiempo de lectura (s)</b>	1
<b>Réplicas</b>	10

Una vez optimizado el equipo y preparados los patrones, se midió la absorbancia de estos, de las muestras y de la solución blanco del procedimiento de digestión. Este blanco, que contenía los reactivos utilizados en la digestión y el  $\text{HNO}_3$  4 % (v/v) utilizado para el enrase, dio una señal de absorbancia que demostró que había contaminación o interferencias debido a los reactivos.

Además de la absorbancia, el equipo también da valores de desviación estándar (% *RSD*) con los que se calcularon los límites de detección y cuantificación en la determinación de cada uno de los metales.

Según Carlos Mongay Fernández, el límite de detección se define como «la mínima cantidad de especie a identificar que genera una señal analítica significativamente diferente de la señal del blanco o ruido de fondo» [29]. Se calcula según la ecuación 1 siendo la pendiente de la recta, *m*, y la desviación estándar, *s*.

$$LD = \frac{10 \times s}{m} \quad [Ec. 1]$$

De manera análoga, el límite de cuantificación se define como «el valor límite más bajo para realizar mediciones cuantitativamente precisas» [25], y que genera una señal que se puede distinguir de la señal del blanco. Se calcula según la ecuación 2, siendo la pendiente de la recta, *m*, y la desviación estándar, *s*.

$$LC = \frac{3 \times s}{m} \quad [Ec. 2]$$

En ambos casos la desviación estándar se calculó con un mínimo de 10 medidas de la absorbancia del blanco obtenidas de manera consecutiva.

En la determinación de los metales se utilizó el método de calibrado por patrones externos, obteniendo la curva de calibrado con los valores de absorbancia obtenidos en el equipo y la concentración en mg/L de los patrones. A modo de ejemplo, se muestra el calibrado obtenido en la determinación de hierro en las muestras tratadas por digestión. En la Tabla 6 se muestra la concentración de los patrones preparados y los datos obtenidos en el equipo; en la Figura 7 se puede observar la curva de calibrado obtenida para la determinación de hierro en las muestras.

*Tabla 6. Concentración de los patrones y datos obtenidos para la determinación de hierro en las muestras tratadas por digestión*

	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Patrón 5</b>	0,05025	0,006	0,4
<b>Patrón 5</b>	0,101	0,010	2,3
<b>Patrón 3</b>	0,251	0,025	3,3
<b>Patrón 4</b>	0,5025	0,050	2,3
<b>Patrón 5</b>	1,01	0,095	1,5
<b>Patrón 5</b>	2,010	0,193	1,2

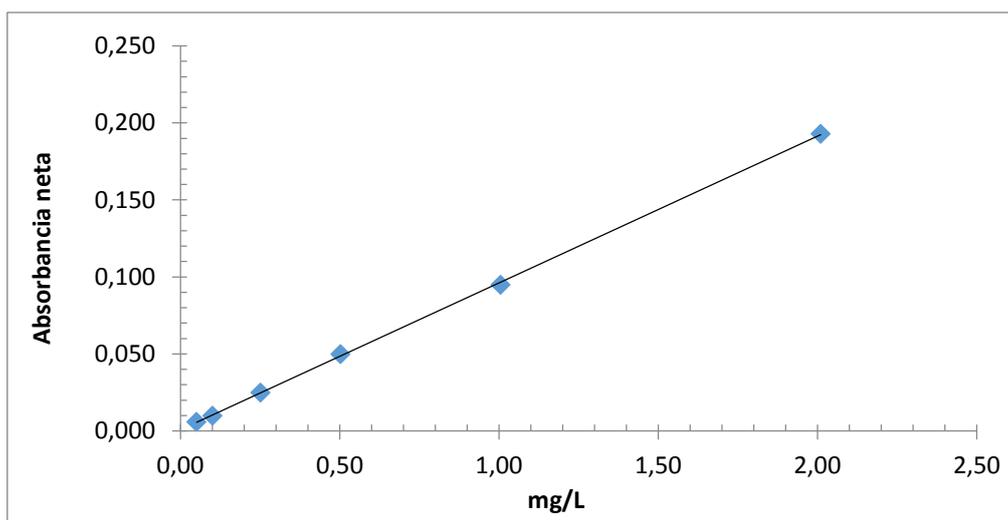


Figura 7. Curva de calibrado para la determinación de hierro en las muestras tratadas por digestión

De manera análoga al ejemplo anterior, se obtienen las curvas de calibrado para cada uno de los metales a determinar en este trabajo. Para cuantificar las muestras, se interpola en la curva de calibrado obtenida con el valor de absorbancia de cada muestra. En los apartados 6.1 y 6.2 del Anexo se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los metales y para los tratamientos de muestra realizados (calcinación y digestión), así como la cuantificación de las muestras de cosméticos para cada metal.

De forma general, en la Tabla 7 y en la Tabla 8 se resumen los datos analíticos obtenidos para cada metal y para cada uno de los tratamientos de la muestra, con el método de calibrado por patrones externos.

Tabla 7. Datos obtenidos en cada metal con el tratamiento de la muestra por digestión

	Intervalo de cuantificación (mg/L)	Pendiente (L/mg)	Ordenada en el origen (mg/L)	Coefficiente de regresión (r)	LD (µg/L)	LC (µg/L)
<b>Cu</b>	0,0501-2,51	$1,84 \cdot 10^{-1}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,00	4,70	15,7
<b>Fe</b>	0,05025-2,010	$95,3 \cdot 10^{-1}$	$0,916 \cdot 10^{-3}$	1,00	15,9	52,9
<b>Ni</b>	0,05010-2,004	$76,1 \cdot 10^{-1}$	$0,912 \cdot 10^{-3}$	1,00	30,7	102
<b>Pb</b>	0,09990-4,995	$44,4 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	0,999	95,5	318
<b>Zn</b>	0,0501-0,251	$5,47 \cdot 10^{-1}$	$-0,400 \cdot 10^{-3}$	0,997	7,70	25,7

LD: Límite de detección  
 LC: Límite de cuantificación

*Tabla 8. Datos obtenidos en cada metal con el tratamiento de la muestra por calcinación*

	<b>Intervalo de cuantificación (mg/L)</b>	<b>Pendiente (L/mg)</b>	<b>Ordenada en el origen (mg/L)</b>	<b>Coefficiente de regresión (r)</b>	<b>LD (µg/L)</b>	<b>LC (µg/L)</b>
<b>Cu</b>	0,0501-2,51	$1,83 \cdot 10^{-1}$	$-7,80 \cdot 10^{-5}$	1,00	9,91	33,0
<b>Fe</b>	0,05025-1,005	$3,75 \cdot 10^{-1}$	$-5,88 \cdot 10^{-3}$	0,999	3,62	12,1
<b>Ni</b>	0,05010-2,004	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$-11,2 \cdot 10^{-3}$	0,999	98,6	329
<b>Pb</b>	0,09990-4,995	$43,4 \cdot 10^{-1}$	$26,2 \cdot 10^{-3}$	0,999	73,8	246
<b>Zn</b>	0,0501-0,251	$5,49 \cdot 10^{-1}$	$-3,32 \cdot 10^{-3}$	0,998	4,10	13,7

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

En algunos metales, el ajuste a la curva de calibrado fue a una función polinómica y no a una lineal, como se ha observado en la Figura 7 para el caso del hierro. Esto ha ocurrido en el caso del cadmio, del manganeso y del zinc, cuyos datos obtenidos se reflejan en la Tabla 9 y en la Tabla 10 para cada uno de los tratamientos de muestra realizados (calcinación y digestión).

Para el cadmio, todas las cuantificaciones se realizaron con el ajuste a un polinomio de segundo grado en el intervalo de concentraciones de los patrones preparados. En el caso del manganeso, a modo comparativo, se realizó el ajuste tanto a una función polinómica como a una lineal. Se observó que los resultados no diferían mucho y al final, se tomaron los cálculos realizados con el ajuste a una función polinómica de segundo grado. En el caso del zinc, los datos de bajas concentraciones se ajustaron a una función lineal y algunas de las muestras se cuantificaron en ese intervalo de pequeñas concentraciones. Para las muestras que presentaban una absorbancia mayor, por encima del intervalo de la función lineal, la cuantificación se realizó con el ajuste polinómico de segundo grado en todo el intervalo de concentración que englobaban los patrones preparados. Para verlo mejor, en la Figura 18 del apartado Anexo, se muestra esta recta de calibrado para la determinación de zinc.

*Tabla 9. Datos obtenidos del ajuste polinómico con el tratamiento de la muestra por digestión*

	<b>Intervalo de cuantificación (mg/L)</b>	<b>Polinomio de segundo grado</b>	<b>r</b>	<b>LD (µg/L)</b>	<b>LC (µg/L)</b>
<b>Cd</b>	0,0200-1,00	$y = -0,0445 x^2 + 0,178 x + 0,000351$	1,00	16,9	57,0
<b>Mn</b>	0,0498-1,99	$y = -0,0167 x^2 + 0,242 x + 0,000495$	1,00	5,23	17,4
<b>Zn</b>	0,0501-0,501	$y = -0,265 x^2 + 0,632 x + 0,00554$	0,998	6,66	22,4

r: Coeficiente de correlación

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

**Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra**

Tabla 10. Datos obtenidos del ajuste polinómico con el tratamiento de la muestra por calcinación

	Intervalo de cuantificación (mg/L)	Polinomio de segundo grado	r	LD (µg/L)	LC (µg/L)
<b>Cd</b>	0,0200-1,00	$y = -0,0456 x^2 + 0,168 x + 0,00665$	0,999	11,3	38,1
<b>Mn</b>	0,0498-1,99	$y = -0,0159 x^2 + 0,239 x + 0,0178$	1,00	6,61	22,0
<b>Zn</b>	0,0501-0,501	$y = -0,244 x^2 + 0,620 x + 0,00650$	0,998	3,63	12,1

r: Coeficiente de correlación  
 LD: Límite de detección  
 LC: Límite de cuantificación

Por otra parte, en la determinación de algunos metales fue necesario hacer dilución en algunas de las muestras (Tabla 11), debido a que al medirlas en el equipo, su absorbancia era superior a la de los patrones de mayor concentración. Fue en el caso del hierro, del manganeso y del zinc donde se tuvieron que hacer estas diluciones y en el caso de la determinación de cobre, destacó que solamente la muestra de pintauñas Michela tratada por calcinación, se diluyó.

Tabla 11. Diluciones de las muestras

	Calcinación		Digestión	
	Muestra	Dilución (mL)	Muestra	Dilución (mL)
<b>Fe</b>	Pintauñas Moment	1 en 10	Rímel Carlo	0,1 en 25
	Rímel Essence	1 en 10	Rímel Deliplus	0,1 en 10
	Rímel Deliplus	1 en 5	Rímel Essence	0,1 en 25
	Rímel Michela	Sin diluir	Rímel Michela	0,1 en 25
	Rímel Moment	Sin diluir	Rímel Moment	0,1 en 25
	Sombra Carlo	Sin diluir	Sombra Carlo	0,1 en 25
	Sombra Essence	1 en 10	Sombra Essence	0,1 en 100
	Sombra Moment	1 en 5	Sombra Moment	0,1 en 25
	Sombra Wynie	0,1 en 10	Sombra Wynie	0,1 en 100
	Polvos Carlo	Sin diluir	Polvos Carlo	0,5 en 10
	Polvos Deliplus	Sin diluir	Polvos Deliplus	0,1 en 10
	Polvos Essence	Sin diluir	Polvos Essence	0,5 en 10
	Polvos Moment	Sin diluir	Polvos Moment	0,1 en 10
	Polvos Michela	Sin diluir	Polvos Michela	0,1 en 10
	<b>Mn</b>	Pintauñas Deliplus	1 en 5	Sombra Essence
Sombra Essence		0,1 en 10	Sombra Wynie	0,1 en 10
<b>Zn</b>	Pintauñas Michela	2 en 10	Polvos Carlo	0,1 en 100
	Polvos Moment	0,5 en 10	Polvos Moment	0,1 en 100
	Sombra Carlo	0,5 en 10	Sombra Carlo	0,1 en 25
	Sombra Deliplus	5 en 10	Sombra Deliplus	0,1 en 100
	Sombra Essence	0,2 en 10	Sombra Essence	0,1 en 100
	Sombra Wynie	0,02 en 10	Sombra Wynie	0,1 en 100

Como se observa en la Tabla 11, en la determinación de hierro, manganeso y zinc las muestras que más se diluyeron fueron las sombras de ojos, y en el caso del hierro, destaca que se diluyeron más muestras tratadas por digestión que por calcinación.

Para finalizar la parte experimental y como soporte a los resultados obtenidos por patrones externos, se seleccionaron cuatro muestras de cosméticos para repetir el procedimiento, pero en este caso el calibrado realizado fue por adiciones estándar. Las muestras que se escogieron fueron las sombras de ojos de marca Wynie y Essence, los polvos de maquillaje de la marca Carlo Di Roma y el pintauñas de la marca Michela Valenti, tratando todos ellos tanto por digestión como por calcinación.

La calcinación de estos cosméticos se realizó siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 3.3.2.1, pero en este caso, se tomaron 15 g de cada muestra, es decir, 3 g en cinco crisoles, ya que en el calibrado por adición estándar se necesita mayor cantidad de muestra. Antes de la calcinación en el horno mufla, se realizó una etapa de calentamiento previo en la placa calefactora hasta alcanzar 350 °C. En cada etapa se calcinaron cinco crisoles con la misma muestra y la temperatura se fue incrementando en intervalos de 20 °C, a una velocidad aproximada de 100 °C/h, hasta alcanzar los 550 °C en el caso del pintauñas y 880 °C en el caso de los polvos y sombras de ojos. Finalmente, el contenido de los crisoles se digirió en frío con un volumen entre 5 y 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1 M. A continuación, se mezcló todo y se filtró por gravedad usando papel de filtro; el filtrado se recogió en un matraz de 250 mL y se enrasó con agua desionizada. Es necesario destacar que, por falta de muestra, el pintauñas y la sombra Essence se llevo a 150 mL, en lugar de a 250. Finalmente, el contenido de los matraces también se almacenó en recipientes de polietileno.

En el caso de la digestión, se siguió el procedimiento que se muestra en el apartado 3.3.2.2, utilizando las mismas cantidades de reactivos, pero en este caso se pesaron 15 g de cada muestra. En cinco tubos de digestión Kheldahl se pesaron 3 g de la misma muestra y en otro tubo se preparó un blanco tomando 5 mL de agua desionizada. Una vez realizada la digestión ácida, el contenido de los tubos se mezcló y se filtró por gravedad usando papel de filtro; el filtrado se recogió en matraces de 250 mL. y se almacenó en recipientes de polietileno.

Una vez realizado el tratamiento de calcinación y digestión, se prepararon los matraces de adiciones estándar para cada muestra seleccionada. Se cogieron cinco matraces de 50 mL donde se puso en cada uno de ellos alícuotas de 40 mL de muestra. A continuación, se adicionaron a los cinco matraces cantidades conocidas de los analitos a determinar (0, 1, 2, 3 y 4 mL) respectivamente, procedentes de un matraz de 100 mL que contenía todos los metales a determinar. Para conocer qué concentración de cada metal se ponía en estos matraces, se tomaron como referencia las concentraciones de metales obtenidas por patrones externos en cada una de las cuatro muestras. Los matraces se

enrasaron con agua en el caso de las muestras calcinadas y con HNO<sub>3</sub> 4% (v/v), en el caso de la digestión.

Cabe destacar que, en el caso de las muestras tratadas por digestión, se tuvo otro matraz donde se pusieron 40 mL de blanco y se enrasó con HNO<sub>3</sub> 4% (v/v). También destacar que, en la sombra Essence y el pintauñas Michela tratados por calcinación, como se ha dicho anteriormente, no se tuvo suficiente muestra; las alícuotas tomadas fueron de 20 mL en cinco matraces de 25 mL, a los que también se añadieron 0, 1, 2, 3 y 4 mL de los analitos a determinar.

Una vez preparadas las adiciones estándar, se midió el contenido en metales con el equipo de absorción atómica en llama (Figura 5), con las condiciones recomendadas por el fabricante (Tabla 4) y optimizando el equipo de la misma forma que con el calibrado por patrones externos. Finalmente, se midió la absorbancia de los matraces de adiciones estándar preparados, y con las concentraciones de analito añadidas se obtuvo la recta de calibrado en cada caso. A modo de ejemplo, se muestra de forma más detallada para la determinación de zinc en la sombra Essence tratada por digestión, la curva de calibrado obtenida (Figura 8) y los parámetros analíticos obtenidos (Tabla 12).

Tabla 12. Concentración de Zn añadida y datos obtenidos para la determinación de Zn por adición estándar en la sombra Essence tratada por digestión

Sombra Essence digestión	Concentración añadida (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,042	14,9
Punto 1	0,0601	0,073	2,7
Punto 2	0,1202	0,108	1,6
Punto 3	0,1804	0,141	1,8
Punto 4	0,2405	0,169	1,5

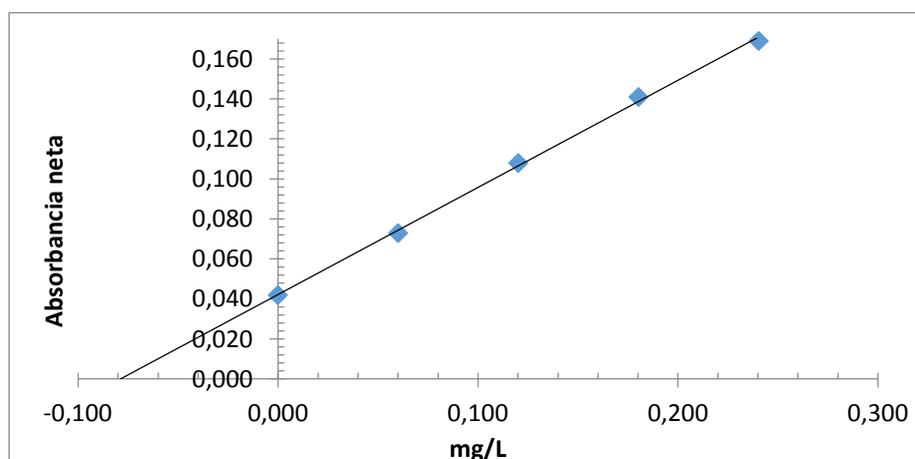


Figura 8. Curva de calibrado de adiciones estándar para la determinación de zinc en la sombra Essence tratada por digestión

En el apartado 6.3 del Anexo se muestran las curvas de calibrado de adición estándar obtenidas en cada caso. Con el valor de la ordenada en el origen y la pendiente de cada curva de calibrado, se cuantifican cada una de las muestras de cosméticos por extrapolación.

En primer lugar, se decidió hacer el calibrado por patrones externos para tener una referencia de la cantidad de metales que podía haber en las muestras, además el calibrado por adiciones estándar requiere mayor tiempo de preparación y se consume más muestra frente al de patrones externos. Debido a que el tiempo ha condicionado la elaboración de este trabajo, este calibrado solamente se pudo realizar en cuatro muestras de cosméticos.

Todos los calibrados efectuados para la determinación de cada metal en las muestras se muestran detalladamente en el apartado Anexo de este trabajo.

### **3.4 OBTENCIÓN DE RESULTADOS**

Una vez analizadas todas las muestras en el equipo de absorción atómica y con las curvas de calibrado obtenidas (recogidas en el Anexo), todo ello según lo explicado en el apartado 3.3.3, se calculó la concentración de los metales en las muestras cosméticas en  $\mu\text{g}$  de metal/g de muestra. Estas concentraciones obtenidas y que se van a comentar a continuación, se recogen en la Tabla 13, Tabla 14, Tabla 15 y Tabla 16.

**Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra**

*Tabla 13. Cuantificación de las muestras de cosméticos tratadas por calcinación y con el calibrado por patrones externos*

<b>Muestras</b>	<b>Cd (µg/g)</b>	<b>Cu (µg/g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>	<b>Ni (µg/g)</b>	<b>Mn (µg/g)</b>	<b>Pb (µg/g)</b>	<b>Zn (µg/g)</b>
<b>Pintauñas Carlo</b>	<LD	<LC	6,97	<LD	<LD	<LD	0,695
<b>Pintauñas Deliplus</b>	<LD	<LC	4,94	<LD	50,7	<LD	0,543
<b>Pintauñas Essence</b>	<LD	0,428	5,79	<LD	<LD	<LD	0,452
<b>Pintauñas Michela</b>	<LD	162	13,3	<LD	<LD	<LD	14,8
<b>Pintauñas Moment</b>	<LD	0,773	45,1	<LD	<LD	<LD	0,801
<b>Polvos Carlo</b>	<LD	<LC	0,43	<LC	<LD	<LD	1,05
<b>Polvos Deliplus</b>	<LD	<LC	11,3	<LD	0,789	<LD	0,397
<b>Polvos Essence</b>	<LD	<LC	8,92	<LD	<LC	<LD	0,754
<b>Polvos Michela</b>	<LD	<LC	11,4	<LD	<LC	<LD	1,22
<b>Polvos Moment</b>	<LD	<LC	0,72	<LD	<LD	<LD	88,1
<b>Rímel Carlo</b>	<LD	1,07	2,30	<LD	<LD	<LD	0,579
<b>Rímel Deliplus</b>	<LD	0,486	36,9	<LD	0,931	<LD	0,314
<b>Rímel Essence</b>	<LD	0,569	51,4	<LD	4,64	<LD	0,369
<b>Rímel Michela</b>	<LD	<LC	9,39	<LD	2,99	<LD	0,452
<b>Rímel Moment</b>	<LD	1,20	3,12	<LD	<LD	<LD	0,300
<b>Sombra Carlo</b>	<LD	<LC	10,1	<LD	<LD	<LD	127
<b>Sombra Deliplus</b>	<LD	<LC	2,99	<LD	<LD	<LD	9,18
<b>Sombra Essence</b>	<LD	0,552	26,2	<LD	639	<LD	183
<b>Sombra Moment</b>	<LD	<LC	35,0	<LD	3,49	<LD	1,18
<b>Sombra Wynie</b>	1,36	2,87	211	0,515	2,95	<LD	565

*Tabla 14. Cuantificación de las muestras de cosméticos escogidas tratadas por calcinación y con el calibrado por adiciones estándar*

<b>Muestra</b>	<b>Cd (µg/g)</b>	<b>Cu (µg/g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>	<b>Ni (µg/g)</b>	<b>Mn (µg/g)</b>	<b>Pb (µg/g)</b>	<b>Zn (µg/g)</b>
<b>Pintauñas Michela</b>	ND	189	27,4	ND	0,402	ND	ND
<b>Polvos Carlo</b>	ND	0,619	0,267	ND	0,433	3,07	0,0688
<b>Sombra Essence</b>	ND	0,828	ND	ND	3060	ND	1400
<b>Sombra Wynie</b>	0,0119	1,29	25,0	0,827	7,66	10,0	27,2

**Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra**

Tabla 15. Cuantificación de las muestras de cosméticos tratadas por digestión y con el calibrado por patrones externos

Muestras	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
Pintauñas Carlo	<LD	<LC	2,62	<LD	<LD	<LD	2,51
Pintauñas Deliplus	<LC	0,36	1,2	<LD	32,1	<LD	<LC
Pintauñas Essence	1,3	0,63	9,3	<LD	0,52	<LD	0,83
Pintauñas Michela	<LD	8,96	1,4	<LD	<LD	<LD	5,07
Pintauñas Moment	<LC	0,265	4,77	<LD	<LC	<LD	<LC
Polvos Carlo	1,5	0,72	364	6,72	20,6	<LC	4390
Polvos Deliplus	<LC	0,72	3740	1,85	18,3	<LC	1,81
Polvos Essence	<LD	<LD	357	<LD	3,04	<LC	<LC
Polvos Michela	<LD	<LC	2040	<LD	3,30	<LD	4,75
Polvos Moment	<LC	2,34	1650	<LC	19,8	<LC	4600
Rímel Carlo	<LD	0,81	9540	<LC	4,88	<LD	5,02
Rímel Deliplus	<LD	0,39	996	2,38	5,80	<LD	<LD
Rímel Essence	<LD	0,24	3480	1,71	13,1	<LD	0,45
Rímel Michela	<LC	0,68	8330	2,79	12,5	<LD	1,57
Rímel Moment	<LD	0,85	633	1,83	0,88	<LD	4,21
Sombra Carlo	<LD	0,36	4710	<LC	10,4	<LD	1920
Sombra Deliplus	1,2	0,89	15	1,84	<LD	<LC	2540
Sombra Essence	<LD	0,90	18100	2,62	1490	<LC	1710
Sombra Moment	<LD	1,3	6900	1,95	17,0	<LC	5,16
Sombra Wynie	2,26	3,04	34000	4,43	222	8,15	1870

Tabla 16. Cuantificación de las muestras de cosméticos escogidas tratadas por digestión y con el calibrado por adiciones estándar

Muestra	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
Pintauñas Michela	ND	16,5	11,2	ND	0,00418	1,45	5,22
Polvos Carlo	1,11	1,26	1030	7,05	40,2	3,97	117
Sombra Essence	0,825	0,796	3170	2,38	1530	9,08	1630
Sombra Wynie	1,39	1,84	16600	2,30	ND	6,67	2400

Haciendo una visión general de los resultados obtenidos por patrones externos (Tabla 13 y Tabla 15) se observa que el hierro y el zinc son los metales más abundantes en las muestras cosméticas, coincidiendo con otros autores [2, 5, 23]. A continuación se muestran las concentraciones obtenidas (máxima, mínima) para estos dos metales en cada uno de los tipos de muestra analizados.

En las sombras de ojos tratadas por calcinación la concentración de hierro fue de (211, 2,99) µg/g, mientras que para el zinc fue de (565, 1,18) µg/g. Sin embargo, en las sombras de ojos tratadas por el método de digestión para el hierro se obtuvo una concentración de (34000, 15) µg/g, el valor máximo es similar al obtenido por otros autores [2], y en el caso del zinc (2540, 5,16) µg/g, similar a lo obtenido por Al-Dayel y cols. [23].

En las muestras de pintauñas tratadas por calcinación se tiene una cantidad de hierro de (45,1, 4,94)  $\mu\text{g/g}$  y para el zinc de (14,8, 0,452)  $\mu\text{g/g}$ . Mientras, en los pintauñas sometidos a digestión, para el hierro se tiene una concentración de (4,77, 1,2)  $\mu\text{g/g}$  y para el zinc (5,07, <LC)  $\mu\text{g/g}$ .

Por otro lado, en los polvos de maquillaje calcinados se tiene una concentración de hierro de (11,4, 0,43)  $\mu\text{g/g}$  y para el zinc (88,1, 0,397)  $\mu\text{g/g}$ . Sin embargo, en los tratados por digestión para el hierro se tiene (3740, 357)  $\mu\text{g/g}$  y, (4600, <LC) en el caso del zinc, guardando relación con autores como Ullah y cols. [5].

Por último, en las muestras de rímel tratadas por calcinación, la concentración de hierro fue de (51,4, 2,30)  $\mu\text{g/g}$  y en el zinc (0,579, 0,300)  $\mu\text{g/g}$ . Sin embargo, en las sometidas a digestión fue de (9540, 633)  $\mu\text{g/g}$  en el caso del hierro y (5,02, <LD), para el zinc. Estas concentraciones obtenidas en las muestras de rímel son inferiores a las de los autores Al-Dayel y cols. [23] y Faruruwa y cols. [2]

El manganeso y el cobre también están presentes en varias muestras de cosméticos. De forma general, visualizando todas ellos, en los cosméticos tratados por calcinación la concentración de manganeso obtenida fue de (639, <LD)  $\mu\text{g/g}$  y en el caso del cobre, (162, <LC)  $\mu\text{g/g}$ . Sin embargo, en los cosméticos tratados por digestión la concentración en el caso del cobre fue de (8,96, <LD)  $\mu\text{g/g}$  y, en el manganeso de (1490, <LD)  $\mu\text{g/g}$ . Estos resultados son similares a los de otros autores como Al-Dayel y cols. [23], aunque en el caso del cobre, el valor obtenido en la muestra tratada por calcinación es superior.

Como se ha visto en el apartado 2.2 de la presente memoria, el cadmio, el níquel y el plomo se consideran sustancias prohibidas en los cosméticos según la legislación [1]. Sin embargo, tal y como se ve en la Tabla 13 y en la Tabla 15, en algunas de las muestras analizadas se detectaron pequeñas cantidades de estos metales prohibidos. Esta situación es similar a los estudios de otros autores [2, 5, 23]. De forma general, en las muestras calcinadas solamente apareció cadmio (1,36  $\mu\text{g/g}$ ) en la sombra de ojos de marca Wynie, pero en los cosméticos tratados por digestión estos metales estaban presentes en mayor cantidad de muestras. En la sombra de ojos de marca Wynie se encontró plomo (8,15  $\mu\text{g/g}$ ), el cadmio apareció en cuatro muestras siendo la mayor concentración (2,26  $\mu\text{g/g}$ ) en la misma sombra de ojos y la mayor concentración de níquel (6,72  $\mu\text{g/g}$ ) se dio en los polvos de maquillaje de la marca Carlo Di Roma. Estos datos obtenidos coinciden con los de autores, a excepción del plomo que ellos lo determinaron en mayor cantidad de muestras.

## Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra

Para tener una mejor visión de los resultados, en la Figura 9 y en la Figura 10 se observan los resultados obtenidos a partir de la cuantificación de las muestras por patrones externos. En estas figuras destaca que las sombras de ojos presentan mayor cantidad en metales que el resto de cosméticos analizados. Además comparando ambas figuras, se observa que en las muestras tratadas por digestión la cantidad de metales determinada es bastante mayor que en las sometidas a calcinación, lo que podría implicar que el método de digestión de las muestras es mejor frente al de calcinación.

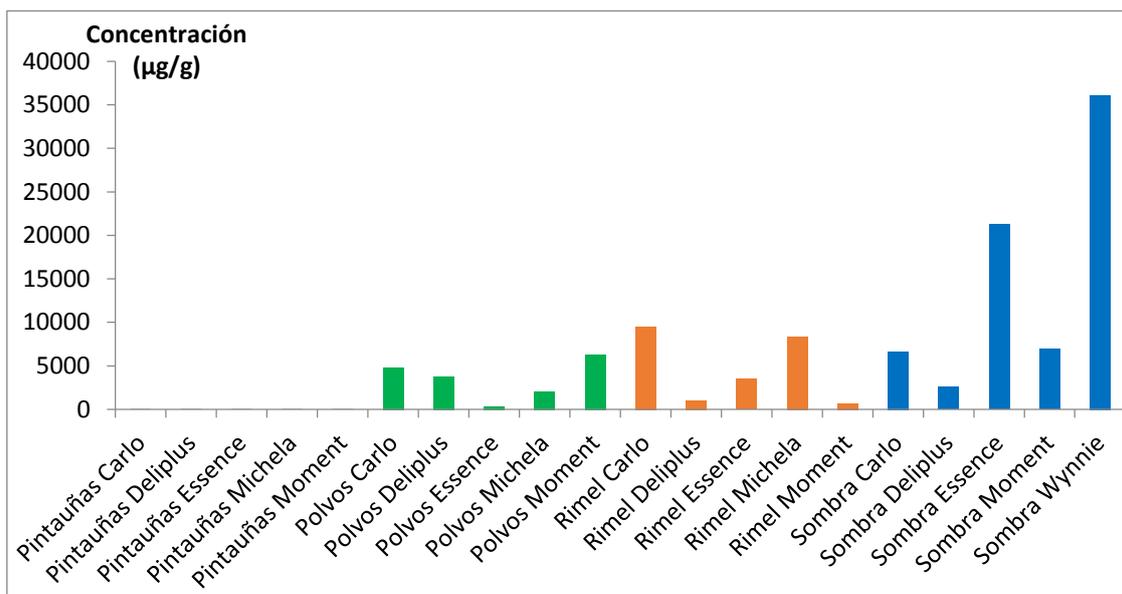


Figura 9. Representación de la cantidad total de metales para cada una de las muestras tratadas por el método de digestión

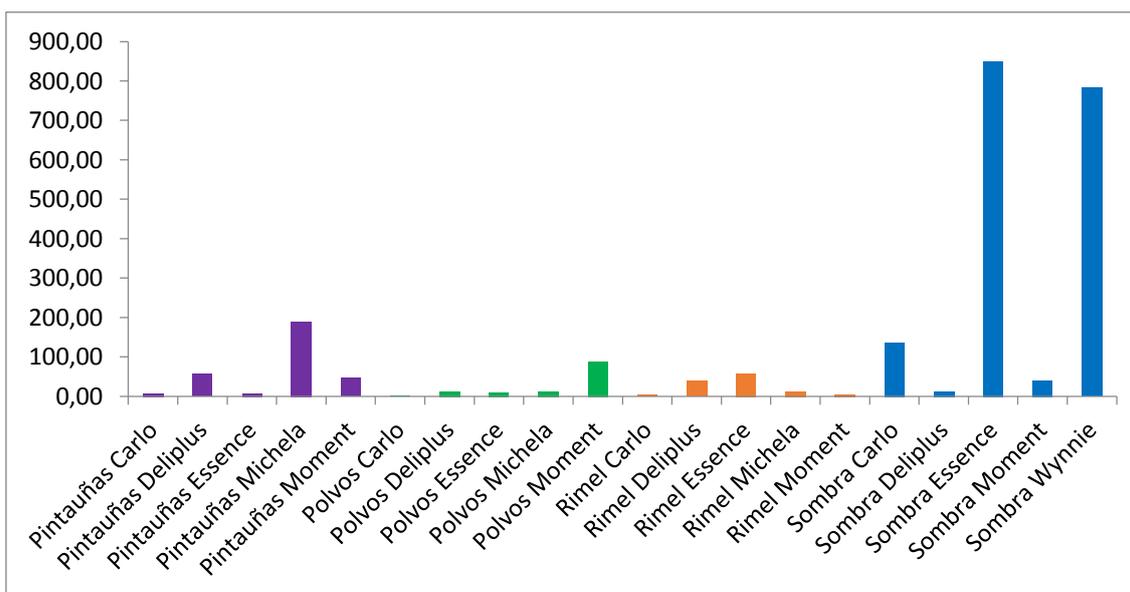


Figura 10. Representación de la cantidad total de metales para cada una de las muestras tratadas por el método de calcinación

Como se puede ver en los datos de concentración obtenidos por patrones externos, tal y como muestran la Tabla 13, la Tabla 15, la Figura 9 y la Figura 10, hay diferencias notables en los resultados obtenidos en función de si las muestras han sido tratadas por calcinación o por el método de digestión ácida. Las concentraciones obtenidas en las muestras que se trataron por calcinación son inferiores a las encontradas por otros autores [2, 5, 23]. Como primera opción se barajó la posibilidad de que la calcinación no era un método válido de tratamiento de las muestras, debido a la pérdida de los metales por volatilización [30, 31]. Otra posible explicación podría ser la posibilidad de que en el método de digestión se utilizara un exceso de reactivos que perjudicaran a los resultados, así como también la pérdida por volatilización de los metales, ya que en la digestión también hay una etapa de calentamiento.

A modo de comprobación de los resultados obtenidos por patrones externos, se repitieron los análisis en cuatro muestras de cosméticos con el calibrado por adiciones estándar, como se ha explicado en el apartado 3.3.3, y así poder establecer que tratamiento de la muestra puede ser mejor. En la Tabla 14 y en la Tabla 16 se muestran las cuantificaciones obtenidas de estas cuatro muestras por adiciones estándar.

Comparando estos resultados con los obtenidos por patrones externos, se observa que con las cuantificaciones obtenidas de los metales hierro y plomo, no se puede establecer una buena conclusión. En estos metales los resultados difieren bastante unos de otros, concluyendo que se pierden por volatilización en ambos tratamientos [30, 31]. Por otro lado, observando las cuantificaciones de los otros metales, el método de digestión ácida parece un método mejor que la calcinación, ya que los resultados no difieren tanto unos de otros. Aunque se necesitaría más tiempo para verificar esta conclusión, ya que estos resultados no son suficientes para ello. Además, cabe destacar que las cuantificaciones obtenidas por adición estándar se toman como más válidas frente a las de patrones externos, ya que este método es más exacto pero no se ha podido llevar a cabo en todos los cosméticos por falta de tiempo y de cantidad de muestra.

Para finalizar conviene remarcar de forma general que la muestra que presenta mayor cantidad de metales es la sombra de ojos de marca Wynie mientras que el pintauñas Carlo Di Roma, tiene la menor cantidad de metales.

## 4 CONCLUSIONES

A continuación se muestran las conclusiones que han sido recogidas de este trabajo realizado a cerca de la determinación de metales pesados en una serie de cosméticos seleccionados.

1. Con el trabajo experimental, y tal como se observa en la Figura 9 y en la Figura 10, se ha demostrado que el método de digestión ácida parece mejor que la calcinación como tratamiento de la muestra. Se ha comprobado que este método de digestión sirve para la determinación de todos los metales de interés de este trabajo, y que requiere menor tiempo que el tratamiento por calcinación. Se ha concluido que en el método de calcinación de las muestras puede haber pérdida de los metales por volatilización [30, 31], afectando a los resultados obtenidos. Además, la temperatura es un factor clave, que en el caso de las muestras sólidas fue más alta (800 °C) y pudo incrementar aún más la pérdida de estos metales. También es cierto que, en la digestión, la pérdida de los metales por volatilización pudo afectar, aunque en menor medida, ya que se lleva a cabo un calentamiento de las muestras a menor temperatura que en la calcinación.

2. Conforme a los resultados obtenidos e independientemente de si las muestras cosméticas han sido tratadas por digestión o por calcinación, se ha puesto de manifiesto que la presencia de metales es superior en las sombras de ojos, como se muestra en los diagramas de columnas (Figura 9 y Figura 10). También es reseñable que el hierro y el zinc son los metales más abundantes en los cosméticos, como se ve en la Tabla 13, en la Tabla 14, en la Tabla 15 y en la Tabla 16; esta conclusión se comprueba tanto aplicando el método de patrones externos como de adiciones estándar.

3. Observando las cuantificaciones por adición estándar (Tabla 14 y Tabla 16), a modo de comprobación de los resultados obtenidos por patrones externos, se necesitaría más tiempo para repetir los análisis y poder establecer una buena conclusión sobre que tratamiento (calcinación o digestión) sería más válido. Sin tener en cuenta las cuantificaciones del hierro y el plomo, ya que existe la posibilidad de que se hayan perdido por volatilización [30, 31], se podría concluir que la digestión parece un método más válido frente a la calcinación.

4. En el tratamiento de las muestras por calcinación, tal y como muestra la Tabla 2 y la Tabla 3, se ha observado que las muestras sólidas (povos de maquillaje y sombras de ojos)

tienen un contenido en cenizas muy superior al de las muestras líquidas (pintauñas y rímel), cuyo porcentaje en cenizas no supera el 10 %. En el diagrama de columnas de la Figura 11, se visualiza mejor esta gran diferencia en el porcentaje en cenizas de las muestras.

El hecho de que los polvos de maquillaje y las sombras de ojos presentaran un elevado contenido en cenizas, hacía esperar que tuvieran un mayor contenido en metales: cuanto mayor es el contenido orgánico de una muestra, menor es su contenido en metales; o lo que es lo mismo, a menor contenido en cenizas, menor contenido en metales tendrá. Sin embargo, esto no ocurre en el caso de los polvos de maquillaje donde el contenido en cenizas es alto y tiene una baja cantidad de metales; no ocurre como en las sombras de ojos.

Por último, hay que destacar que en las muestras de rímel se esperaba que tuvieran un mayor contenido orgánico, ya que fue la muestra que más tiempo estuvo en la placa calefactora liberando pequeños humos antes de ponerse a calcinar. Esto concuerda con lo que se observa en la Figura 11, donde el rímel tiene un bajo contenido en cenizas.

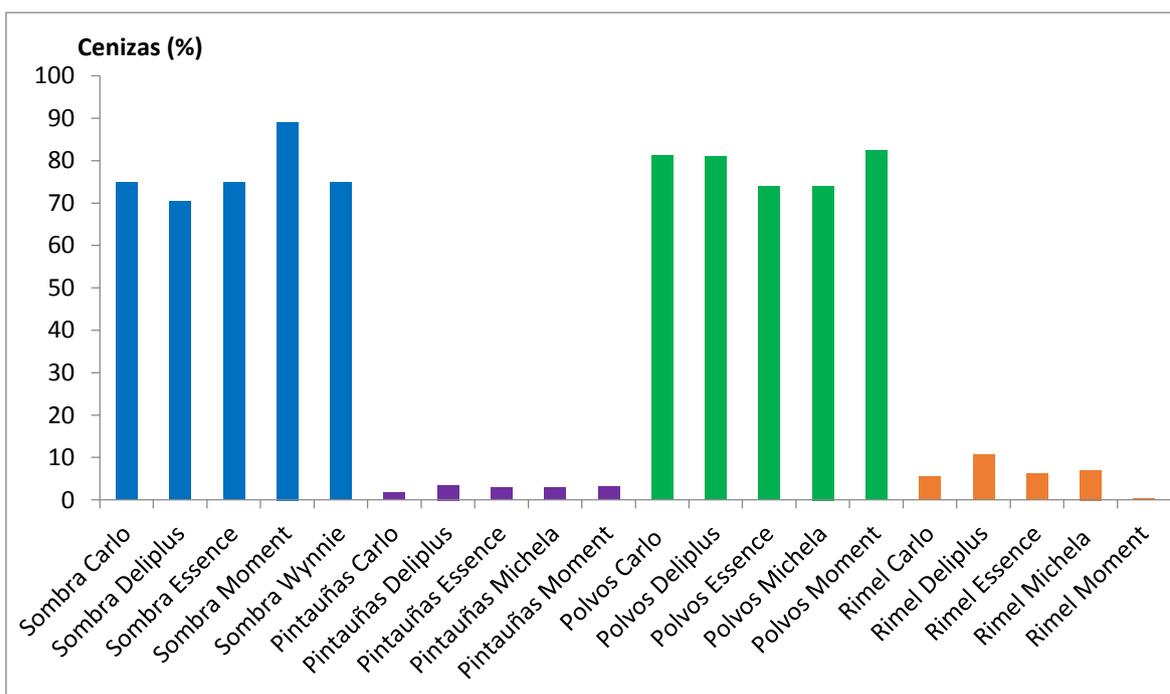


Figura 11. Representación del contenido en cenizas de cada muestra

## 5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, "Reglamento (CE) No 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos," Diario Oficial de la Unión Europea, DO L 342 de 30.10.2009, p.59, 2009.
- [2] Muhammad D. Faruruwa and Stephen P. Bartholomew, "Study of heavy metals content in facial cosmetics obtained from open markets and superstores within Kaduna metropolis, Nigeria," *American Journal of Chemistry and Application*, vol. 1, no. 2, pp. 27-33, 2014, ISSN: 2375-3765.
- [3] Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética. (2014) Stanpa. [Online]. [http://www.stanpa.com/files/cutte/ESTOF%20Consumo\\_P\(1\).pdf](http://www.stanpa.com/files/cutte/ESTOF%20Consumo_P(1).pdf)
- [4] Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética. (2014) Stanpa. [Online]. [http://www.stanpa.com/files/cutte/ESTOF%20Exportacion\\_P\(1\).pdf](http://www.stanpa.com/files/cutte/ESTOF%20Exportacion_P(1).pdf)
- [5] Hussain Ullah et al., "Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan," *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.021>.
- [6] Valerie J. Brown, "Metals in Lip Products. A cause for concern?," *Environmental Health Perspectives*, vol. 121, no. 6, p. 196, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.121-a196>.
- [7] Golnaz Karimi and Parisa Ziarati, "Heavy Metal Contamination of Popular Nail Polishes in Iran," *Iranian Journal of Toxicology*, vol. 9, no. 29, pp. 1290-1295, 2015, DOI: <https://doaj.org/article/62a65339c7bf4e439e923d9fb7e6f28a>.
- [8] Beatrice Bocca, Anna Pino, Alessandro Alimonti, and Giovanni Forte, "Toxic metals contained in cosmetics: A status report," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 3, no. 68, pp. 447-467, 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.02.003>.
- [9] Comisión, "DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 5 de agosto de 2008 por la que se crea una estructura consultiva de Comités científicos y expertos en el ámbito de la seguridad de los consumidores, la salud pública y el medio ambiente y se deroga la Decisión 2004/210/CE," Diario Oficial de la Unión Europea, DO L 241 de 10.9.2008, p.21, 2008.
- [10] IARC, International Agency for Research on Cancer, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1993, vol. 58, ISBN: 92-832-1258-4.
- [11] IARC, International Agency for Research on Cancer, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Inorganic and organic lead compounds*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2006, vol. 87, ISBN: 92-832-1287-8.

- [12] IARC, International Agency for Research on Cancer, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Chromium, nickel and welding*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1990, vol. 49, ISBN: 92-832-2149-5.
- [13] I.C. Nnorom, J.C. Igwe, and C.G. Oji-Nnorom, "Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria," *African Journal of Biotechnology*, vol. 4, no. 10, pp. 1133-1138, 2005, DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/ajb.v4i10.71343>.
- [14] Tasneem G. Kazi et al., "Evaluation of essential and toxic metals by ultrasound-assisted acid leaching from scalp hair samples of children with macular degeneration patients," *Clinica Chimica Acta*, vol. 369, no. 1, pp. 52-60, 2006, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cca.2006.01.003>.
- [15] Chukwujindu M.A Iwegbue, "Evaluation of human exposure to metals from some popular brands of underarm cosmetics in Nigeria," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 72, no. 3, pp. 630-638, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.05.020>.
- [16] Wilma Gallegos, María Vega, and Paco Noriega, "Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos," *Revista de ciencias de la vida*, vol. 15, no. 1, pp. 18-25, 2012, <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/8824>.
- [17] Iman Al-Saleh, Sami Al-Enazi, and Neptune Shinwari, "Assessment of lead in cosmetic products," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 54, no. 2, pp. 105-113, 2009, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2009.02.005>.
- [18] Timo Myöhänen, Väinö Mäntylähti, Kalevi Koivunen, and Rose Matilainen, "Simultaneous determination of As, Cd, Cr and Pb in aqua regia digests of soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry and fast furnace programs," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, no. 11, pp. 1681-1688, 2002, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00123-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00123-4).
- [19] Ming Chen and Lena.Q Ma, "Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils," *Soil Science Society American Journal*, vol. 65, no. 2, pp. 491-499, 2001, DOI: <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2001.652491x>.
- [20] Airin Zakaria and Yu Bin Ho, "Heavy metals contamination in lipsticks and their associated health risks to lipstick consumers," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 73, no. 1, pp. 191-195, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.07.005>.
- [21] M.G Volpe, M Nazzaro, R Coppola, F Rapuano, and R.P Aquino, "Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy and USA," *Microchemical Journal*, vol. 101, no. 1, pp. 65-69, November 2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.008>.
- [22] B.Bocca, G.Forte, F.Petrucci, and A.Cristaudo, "Levels of nickel and other potentially

allergenic metals in Ni-tested commercial body creams," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 44, no. 5, pp. 1197-1202, 2007, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2007.04.031>.

- [23] O. Al-Dayel, J. Hefne, and T. Al-Ajyan, "Human Exposure to Heavy Metals from Cosmetics," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 01-11, 2011, ISSN: 0970-020 X.
- [24] Peng Gao et al., "Health impact of bioaccessible metal in lip cosmetics to female college students and career women, northeast of China," *Environmental Pollution*, vol. 197, pp. 214-220, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.006>.
- [25] Hernández, Lucas Hernández and González, Carlos Pérez, *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona: Ariel, S.A, 2002, ISBN: 84-344-8043-3.
- [26] Alfonso Clavijo Díaz, *Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico*. Bogotá: Colección Textos, 2002, ISBN: 958-701-143-0.
- [27] James M. Koedam, "A Rapid Extraction Method for Atomic Absorption Spectroscopy Analysis of Zinc Oxide in Cosmetics and Skin Care Products," *Spectroscopy*, vol. 30, no. 2, pp. 50-53, 2015, ISSN: 0887-6703.
- [28] Agilent Technologies Inc., *Analytical Methods - Flame Atomic Absorption Spectrometry*.: Agilent Technologies Inc., 2012, Manual Part Number: 851000900.
- [29] Carlos Mongay Fernández, *Quimiometría*. Valencia: Juli Capilla, 2005, ISBN: 978-84-370-8644-6.
- [30] Xavier Elías Castells, *Sistemas de tratamiento térmico. Procesos a alta temperatura: la vitrificación y el plasma térmico*. Madrid, España: Díaz de Santos S.A, 2012, ISBN: 978-84-9969-132-9.
- [31] Xavier Elías Castells, *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Madrid, España: Díaz de Santos S.A, 2012, ISBN: 978-84-9969-141-1.

## 6 ANEXO

A modo de resumen, en el presente apartado se muestran los resultados experimentales de la determinación de los distintos metales estudiados en las muestras de cosméticos.

### 6.1 DATOS EXPERIMENTALES EN EL MÉTODO DE CALCINACIÓN

A continuación se exponen los datos experimentales obtenidos en las muestras tratadas por calcinación para cada uno de los metales estudiados y las concentraciones calculadas en las muestras de cosméticos.

#### 6.1.1 CADMIO

Tabla 17. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cadmio

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,0200	0,000	99,9
Patrón 2	0,0501	0,002	24,1
Patrón 3	0,100	0,010	4,9
Patrón 4	0,501	0,065	2,5
Patrón 5	0,801	0,100	1,0
Patrón 6	1,00	0,115	1,5

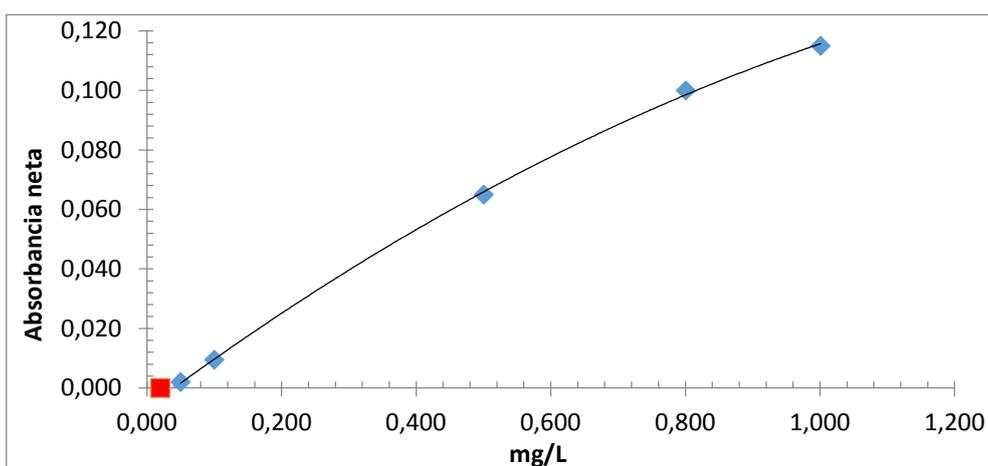


Figura 12. Representación del calibrado para la determinación de cadmio

**Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra**

*Tabla 18. Datos obtenidos en la determinación de cadmio y concentración calculada*

	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Muestra (g)</b>	<b>Cd en muestra (µg/g)</b>
<b>Sombra Wynie</b>	0,006	20,5	3,5337	1,36
<b>Sombra Essence</b>	-0,001	13,4	3,5105	<LC
<b>Sombra Deliplus</b>	-0,003	14,4	2,7612	<LC
<b>Rímel Michela</b>	-0,004	7,0	3,4405	<LD
<b>Rímel Moment</b>	-0,005	11,6	3,4405	<LD
<b>Rímel Essence</b>	-0,007	10,0	3,4108	<LD
<b>Rímel Carlo</b>	-0,006	14,0	3,3527	<LD
<b>Rímel Deliplus</b>	-0,007	10,4	3,4289	<LD
<b>Sombra Moment</b>	-0,006	18,5	3,0467	<LD
<b>Sombra Carlo</b>	-0,005	12,1	3,6040	<LD
<b>Polvos Michela</b>	-0,006	15,5	3,4578	<LD
<b>Polvos Moment</b>	-0,001	77,9	3,4880	<LC
<b>Polvos Essence</b>	-0,007	10,3	3,4823	<LD
<b>Polvos Deliplus</b>	-0,008	23,0	3,5128	<LD
<b>Polvos Carlo</b>	0,000	99,9	3,5484	<LC
<b>Pintauñas Michela</b>	-0,008	20,0	3,3990	<LD
<b>Pintauñas Moment</b>	-0,009	14,7	3,2188	<LD
<b>Pintauñas Deliplus</b>	-0,008	15,3	3,2369	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>	-0,008	11,2	3,8874	<LD
<b>Pintauñas Carlo</b>	-0,007	16,0	3,3825	<LD

## 6.1.2 COBRE

*Tabla 19. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cobre*

	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Patrón 1</b>	0,0501	0,008	6,3
<b>Patrón 2</b>	0,100	0,018	3,4
<b>Patrón 3</b>	0,501	0,091	1,4
<b>Patrón 4</b>	1,00	0,186	1,2
<b>Patrón 5</b>	2,51	0,456	1,4
<b>Patrón 6</b>	5,01	0,849	0,9

## Determinación y cuantificación de metales pesados en cosméticos por espectroscopia de absorción atómica y validación de un método de digestión de la muestra

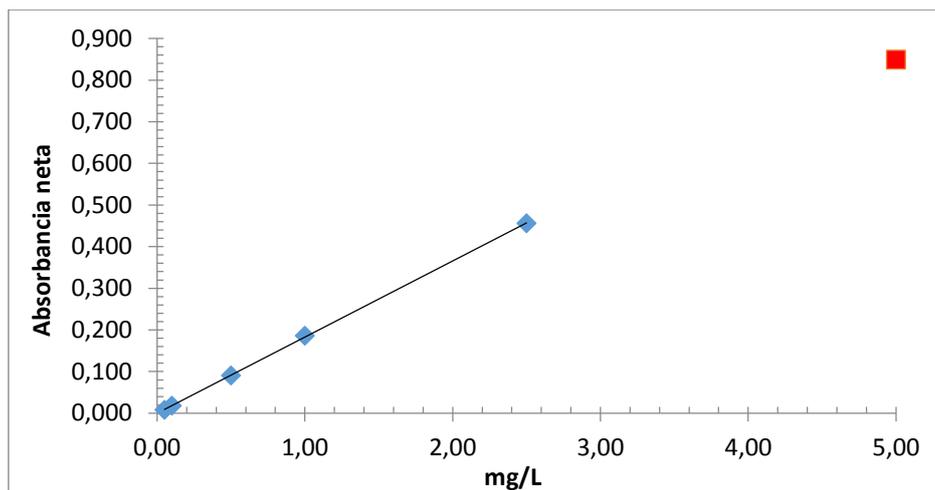


Figura 13. Representación del calibrado para la determinación de cobre

Tabla 20. Datos obtenidos en la determinación de cobre y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Cu en muestra (µg/g)
<b>Rímel Michela</b>		0,004	13,4	3,4910	<LC
<b>Rímel Moment</b>		0,015	4,1	3,4405	1,20
<b>Rímel Essence*</b>		0,007	4,9	3,4108	0,569
<b>Rímel Deliplus</b>		0,006	12,4	3,4289	0,486
<b>Rímel Carlo</b>		0,013	6,7	3,3527	1,07
<b>Sombra Wynie</b>		0,037	2,4	3,5337	2,87
<b>Sombra Moment</b>		0,003	0	3,0467	<LC
<b>Sombra Essence*</b>		0,007	10,4	3,5105	0,552
<b>Sombra Deliplus</b>		0,003	99,9	2,7612	<LC
<b>Sombra Carlo</b>		0,005	27,7	3,6040	<LC
<b>Polvos Michela</b>		0,003	99,9	3,4578	<LC
<b>Polvos Essence</b>		0,002	88,7	3,4823	<LC
<b>Polvos Moment</b>		0,003	43,2	3,4880	<LC
<b>Polvos Deliplus</b>		0,004	99,9	3,5128	<LC
<b>Polvos Carlo</b>		0,003	34,1	3,5484	<LC
<b>Pintauñas Michela</b>	1 en 100	0,020	3,2	3,3990	162
<b>Pintauñas Moment</b>		0,009	11	3,2188	0,773
<b>Pintauñas Deliplus</b>		0,003	24,7	3,2369	<LC
<b>Pintauñas Essence</b>		0,006	11,5	3,8874	0,428
<b>Pintauñas Carlo</b>		0,003	39,1	3,3825	<LC

\* Estas muestras están por encima del LC, pero no están dentro del intervalo de concentración de la recta de calibrado; se calculan por extrapolación

### 6.1.3 HIERRO

Tabla 21. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de hierro

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,05025	0,004	19,3
Patrón 2	0,1005	0,035	4,1
Patrón 3	0,2513	0,096	1,6
Patrón 4	0,5025	0,183	2,4
Patrón 5	1,005	0,369	2,1
Patrón 6	2,010	0,402	1,2

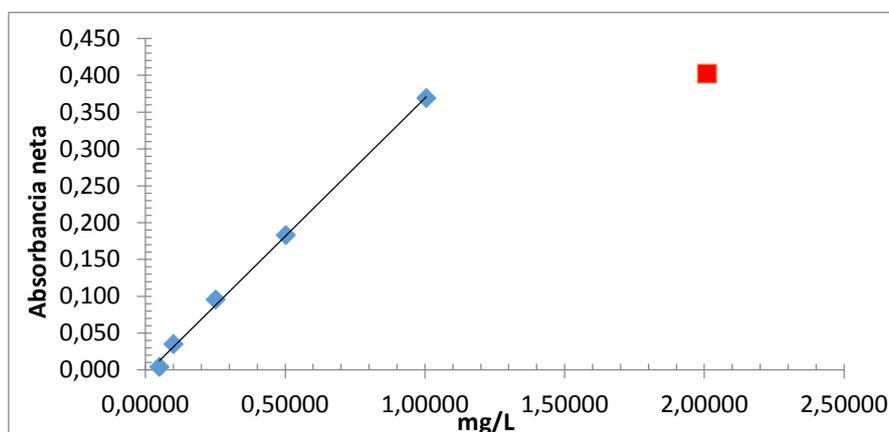


Figura 14. Representación del calibrado para la determinación de hierro

Tabla 22. Datos obtenidos en la determinación de hierro y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Fe en muestra (µg/g)
<b>Pintauñas Moment</b>	1 en 10	0,103	1,5	3,2188	45,1
<b>Pintauñas Michela</b>		0,332	1,5	3,3990	13,3
<b>Pintauñas Deliplus</b>		0,114	1,4	3,2369	4,94
<b>Pintauñas Essence</b>		0,163	2,2	3,8874	5,79
<b>Pintauñas Carlo</b>		0,171	0,9	3,3825	6,97
<b>Polvos Moment</b>		0,013	17,8	3,4880	0,72
<b>Polvos Michela</b>		0,289	2,1	3,4578	11,4
<b>Polvos Essence</b>		0,227	1,1	3,4823	8,92
<b>Polvos Deliplus</b>		0,292	1,1	3,5128	11,3
<b>Polvos Carlo</b>		0,006	34,5	3,5484	0,43
<b>Sombra Carlo</b>		0,267	0,8	3,6040	10,1
<b>Sombra Deliplus</b>		0,056	2,4	2,7612	2,99
<b>Sombra Essence</b>	1 en 10	0,063	2,5	3,5105	26,2
<b>Sombra Moment</b>	1 en 5	0,154	1,3	3,0467	35,0
<b>Sombra Wynie</b>	0,1 en 10	0,050	3,7	3,5337	211
<b>Rímel Carlo</b>		0,052	2,2	3,3527	2,30
<b>Rímel Deliplus</b>	1 en 5	0,184	0,9	3,4289	36,9
<b>Rímel Michela</b>		0,240	1,8	3,4910	9,39
<b>Rímel Moment</b>		0,075	3,0	3,4405	3,12
<b>Rímel Essence</b>	1 en 10	0,126	1,9	3,4108	51,4

### 6.1.4 MANGANESO

Tabla 23. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de manganeso

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,04975	0,030	4,6
Patrón 2	0,0995	0,041	2,7
Patrón 3	0,498	0,134	0,8
Patrón 4	0,995	0,241	0,6
Patrón 5	1,49	0,341	1,1
Patrón 6	1,99	0,433	0,9

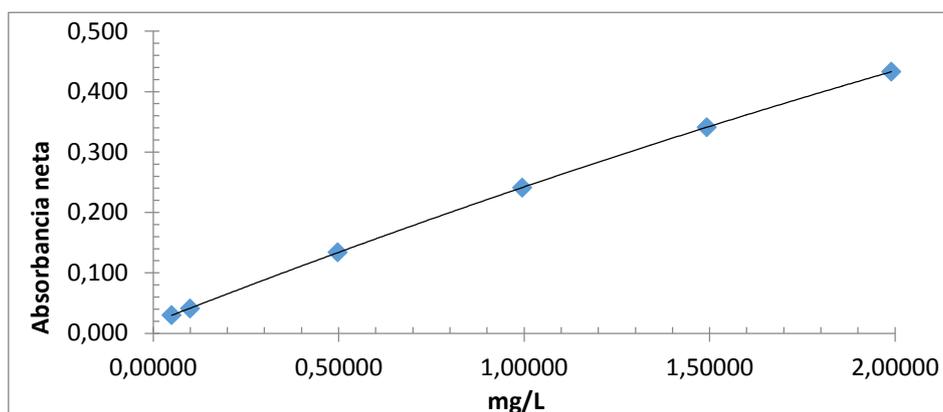


Figura 15. Representación del calibrado para la determinación de manganeso

Tabla 24. Datos obtenidos en la determinación de manganeso y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Mn en muestra (µg/g)
Sombra Moment		0,068	2,3	3,0467	3,49
Sombra Essence	0,1 en 10	0,122	2,4	3,5105	639
Sombra Wynie		0,067	3,0	3,5337	2,95
Sombra Carlo		0,013	21,4	3,6040	<LD
Sombra Deliplus		0,005	8,1	2,7612	<LD
Rímel Michela		0,067	1,8	3,4910	2,99
Rímel Moment		0,004	4,1	3,4405	<LD
Rímel Deliplus		0,033	3,5	3,4289	0,931
Rímel Carlo		0,004	6,0	3,3527	<LD
Rímel Essence		0,093	1,4	3,4108	4,64
Polvos Michela		0,020	6,8	3,4578	<LC
Polvos Essence		0,022	11,2	3,4823	<LC
Polvos Deliplus		0,031	4,0	3,5128	0,789
Polvos Carlo		0,006	9,0	3,5484	<LD
Polvos Moment		0,014	15,2	3,4880	<LD
Pintauñas Moment		0,013	11,3	3,2188	<LD
Pintauñas Deliplus	1 en 5	0,168	2,2	3,2369	50,7
Pintauñas Essence		0,006	3,6	3,8874	<LD
Pintauñas Carlo		0,008	4,3	3,3825	<LD
Pintauñas Michela		0,013	10,6	3,3990	<LD

## 6.1.5 NÍQUEL

Tabla 25. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de níquel

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Patrón 1</b>	0,05010	-0,003	4,8
<b>Patrón 2</b>	0,1503	0,001	6,4
<b>Patrón 3</b>	0,5010	0,053	3,5
<b>Patrón 4</b>	1,002	0,114	6,1
<b>Patrón 5</b>	1,503	0,172	1,4
<b>Patrón 6</b>	2,004	0,232	2,1

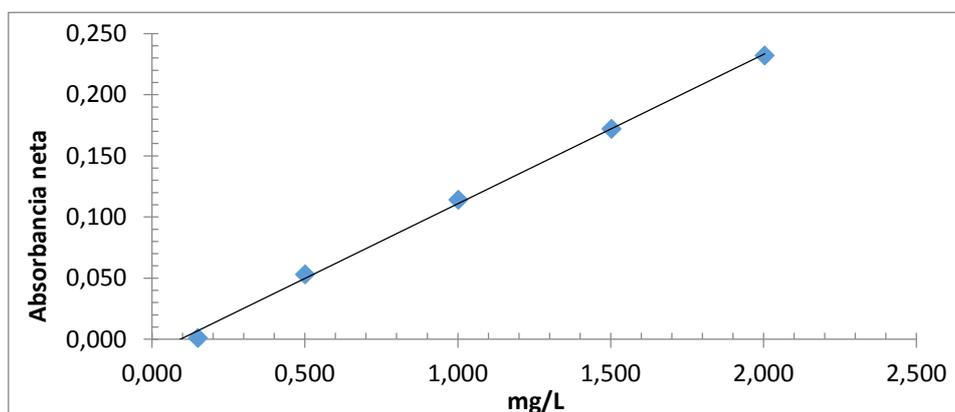


Figura 16. Representación del calibrado para la determinación de níquel

Tabla 26. Datos obtenidos en la determinación de níquel y concentración calculada

	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Ni en muestra (µg/g)
<b>Sombra Essence</b>	0,021	30,4	3,5105	<LD
<b>Sombra Moment</b>	-0,007	15,9	3,0467	<LD
<b>Sombra Carlo</b>	-0,009	17,8	3,6040	<LD
<b>Sombra Deliplus</b>	-0,010	14,3	2,7612	<LD
<b>Polvos Deliplus</b>	-0,007	17,7	3,5128	<LD
<b>Polvos Michela</b>	-0,009	10,0	3,4578	<LD
<b>Polvos Carlo</b>	0,003	99,9	3,5484	<LD
<b>Polvos Moment</b>	0,001	45,5	3,4880	<LD
<b>Pintauñas Deliplus</b>	-0,011	11,9	3,2369	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>	-0,010	10,1	3,8874	<LD
<b>Polvos Essence</b>	-0,009	10,2	3,4823	<LD
<b>Pintauñas Michela</b>	-0,011	11,4	3,3990	<LD
<b>Pintauñas Carlo</b>	-0,011	4,9	3,3825	<LD
<b>Pintauñas Moment</b>	-0,007	8,1	3,2188	<LD
<b>Rímel Essence</b>	-0,009	10,3	3,4108	<LD
<b>Rímel Michela</b>	-0,008	9,7	3,4910	<LD
<b>Rímel Moment</b>	-0,009	7,1	3,4405	<LD
<b>Rímel Deliplus</b>	-0,010	6,3	3,4289	<LD
<b>Rímel Carlo</b>	-0,010	4,4	3,3527	<LD
<b>Sombra Wynie</b>	0,004	24,0	3,5337	0,515

## 6.1.6 PLOMO

Tabla 27. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de plomo

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Patrón 1</b>	0,0999	0,025	5,7
<b>Patrón 2</b>	0,4995	0,049	28,9
<b>Patrón 3</b>	0,999	0,070	3,4
<b>Patrón 4</b>	1,998	0,118	2,3
<b>Patrón 5</b>	2,997	0,160	2,5
<b>Patrón 6</b>	4,995	0,239	1,4

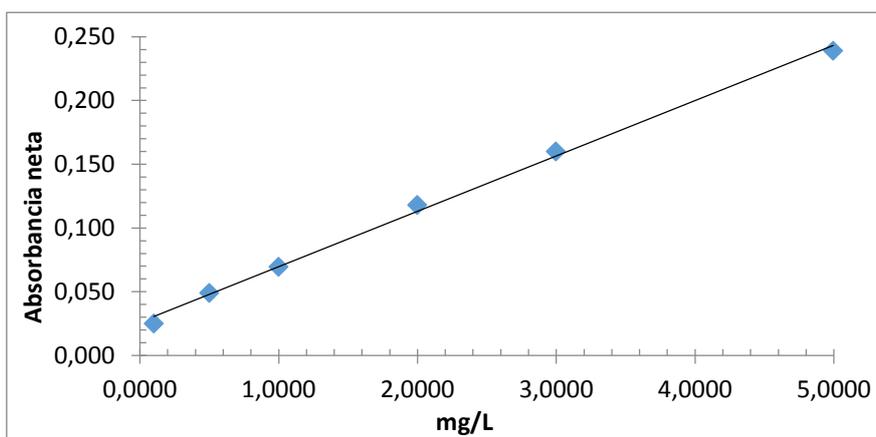


Figura 17. Representación del calibrado para la determinación de plomo

Tabla 28. Datos obtenidos en la determinación de plomo y concentración calculada

	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Pb en muestra (µg/g)
<b>Polvos Moment</b>	0,029	6,0	3,4880	<LD
<b>Polvos Carlo</b>	0,028	3,6	3,5484	<LD
<b>Sombra Essence</b>	0,027	4,5	3,5105	<LD
<b>Sombra Moment</b>	0,024	4,5	3,0467	<LD
<b>Polvos Michela</b>	0,027	7,3	3,4578	<LD
<b>Polvos Essence</b>	0,026	2,7	3,4823	<LD
<b>Polvos Deliplus</b>	0,025	4,8	3,5128	<LD
<b>Sombra Deliplus</b>	0,023	5,7	2,7612	<LD
<b>Sombra Carlo</b>	0,027	6,3	3,6040	<LD
<b>Pintauñas Carlo</b>	0,023	4,6	3,3825	<LD
<b>Pintauñas Moment</b>	0,022	4,9	3,2188	<LD
<b>Pintauñas Michela</b>	0,022	5,0	3,3990	<LD
<b>Pintauñas Deliplus</b>	0,023	5,4	3,2369	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>	0,023	5,9	3,8874	<LD
<b>Rímel Essence</b>	0,021	5,0	3,4108	<LD
<b>Rímel Michela</b>	0,020	7,3	3,4910	<LD
<b>Rímel Moment</b>	0,020	8,2	3,4405	<LD
<b>Rímel Deliplus</b>	0,019	4,1	3,4289	<LD
<b>Rímel Carlo</b>	0,017	6,2	3,3527	<LD
<b>Sombra Wynie</b>	0,024	8,8	3,5337	<LD

### 6.1.7 ZINC

Tabla 29. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de zinc

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,0251	0,011	16,4
Patrón 2	0,0501	0,026	2,2
Patrón 3	0,100	0,049	3,1
Patrón 4	0,150	0,076	2,1
Patrón 5	0,200	0,112	1,8
Patrón 6	0,251	0,133	2,0
Patrón 7	0,301	0,161	1,7
Patrón 8	0,501	0,242	1,2

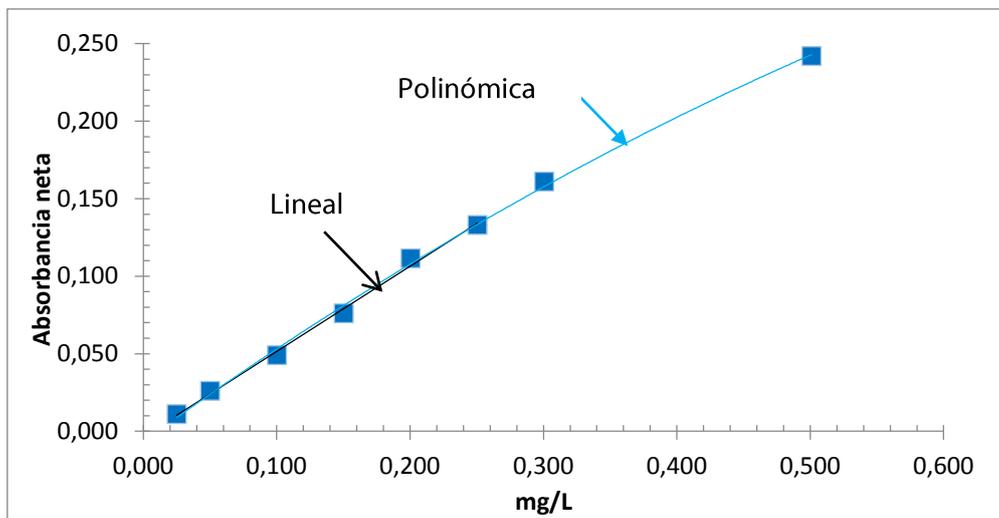


Figura 18. Representación del calibrado para la determinación de zinc

Tabla 30. Datos obtenidos en la determinación de zinc y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Zn en muestra (µg/g)
Pintauñas Moment		0,025	3,2	3,2188	0,801
Pintauñas Michela	2 en 10	0,108	0,9	3,3990	14,8
Pintauñas Deliplus		0,016	5,7	3,2369	0,543
Pintauñas Essence		0,016	5,5	3,8874	0,452
Pintauñas Carlo		0,023	5,8	3,3825	0,695
Polvos Moment*	0,5 en 10	0,174	1,4	3,4880	88,1
Polvos Michela		0,043	2,6	3,4578	1,22
Polvos Essence		0,026	3,7	3,4823	0,754
Polvos Deliplus		0,012	12,3	3,5128	0,397
Rímel Carlo		0,018	5,9	3,3527	0,579
Rímel Essence		0,011	21,9	3,4108	0,369
Rímel Michela		0,014	13,3	3,4910	0,452
Rímel Moment		0,008	25,8	3,4405	0,300
Rímel Deliplus		0,009	16,4	3,4289	0,314
Sombra Deliplus*	5 en 10	0,148	1,1	2,7612	9,18
Sombra Carlo*	0,5 en 10	0,210	0,9	3,6040	127
Sombra Wynie	0,02 en 10	0,041	4,9	3,5337	565
Sombra Moment		0,036	3,6	3,0467	1,18
Sombra Essence*	0,2 en 10	0,150	1,7	3,5105	183
Polvos Carlo		0,038	5,6	3,5484	1,05

\* Ajuste polinómico

## 6.2 DATOS EXPERIMENTALES EN EL MÉTODO DE DIGESTIÓN

A continuación se exponen los datos experimentales obtenidos en las muestras tratadas por digestión para cada uno de los metales estudiados y las concentraciones calculadas en las muestras de cosméticos.

### 6.2.1 CADMIO

Tabla 31. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cadmio

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,0200	0,003	99,9
Patrón 2	0,0501	0,009	22,2
Patrón 3	0,100	0,019	8,9
Patrón 4	0,501	0,078	2,5
Patrón 5	0,801	0,114	1,6
Patrón 6	1,00	0,134	1,9

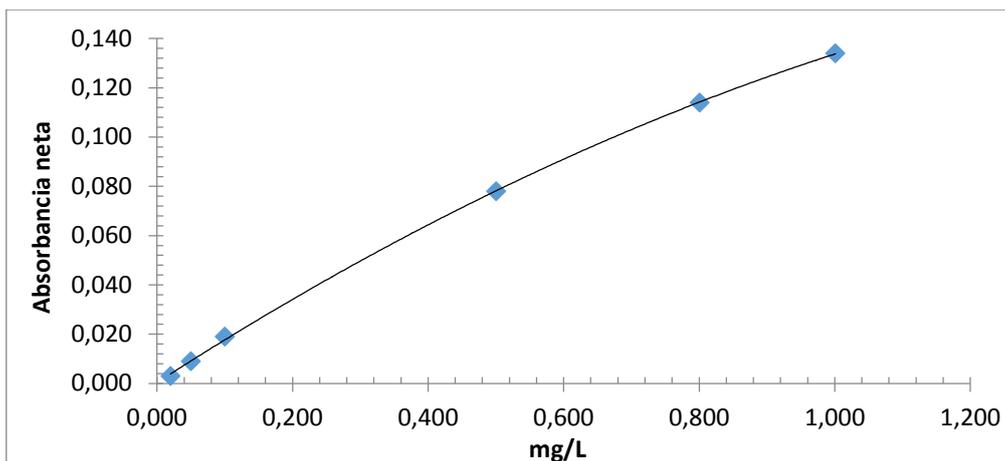


Figura 19. Representación del calibrado para la determinación de cadmio

Tabla 32. Datos obtenidos en la determinación de cadmio y concentración calculada

	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Cd en muestra (µg/g)
<b>Blanco Rímel</b>	0,044	3,4		
<b>Rímel Carlo</b>	0,045	3,2	3,0159	<LD
<b>Rímel Moment</b>	0,042	5,1	2,8646	<LD
<b>Rímel Essence</b>	0,044	3,9	3,4618	<LD
<b>Rímel Michela</b>	0,052	4,3	3,1773	<LC
<b>Rímel Deliplus</b>	0,044	5,3	2,7628	<LD
<b>Blanco sombras</b>	0,043	5,0		
<b>Sombra Deliplus</b>	0,054	2,3	3,0368	1,2
<b>Sombra Carlo</b>	0,043	7,4	3,0575	<LD
<b>Sombra Moment</b>	0,044	3,1	3,0374	<LD
<b>Sombra Wynie</b>	0,063	2,9	3,0368	2,26
<b>Sombra Essence</b>	0,043	3,0	3,0040	<LD
<b>Blanco polvos</b>	0,043	5,0		
<b>Polvos Essence</b>	0,038	7,2	3,2377	<LD
<b>Polvos Carlo</b>	0,056	3,7	3,0302	1,5
<b>Polvos Michela</b>	0,038	5,1	3,0098	<LD
<b>Polvos Deliplus</b>	0,049	8,1	3,0099	<LC
<b>Polvos Moment</b>	0,049	4,0	3,0228	<LC
<b>Blanco pintauñas</b>	0,035	5,2		
<b>Pintauñas Carlo</b>	0,034	9,3	3,2063	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>	0,047	5,7	3,0054	1,3
<b>Pintauñas Michela</b>	0,037	7,3	2,9401	<LD
<b>Pintauñas Moment</b>	0,038	8,6	3,0777	<LC
<b>Pintauñas Deliplus</b>	0,038	9,3	3,2369	<LC

## 6.2.2 COBRE

Tabla 33. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de cobre

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,0501	0,009	2,8
Patrón 2	0,100	0,020	1,4
Patrón 3	0,501	0,093	1,0
Patrón 4	1,00	0,193	1,4
Patrón 5	2,51	0,461	0,9

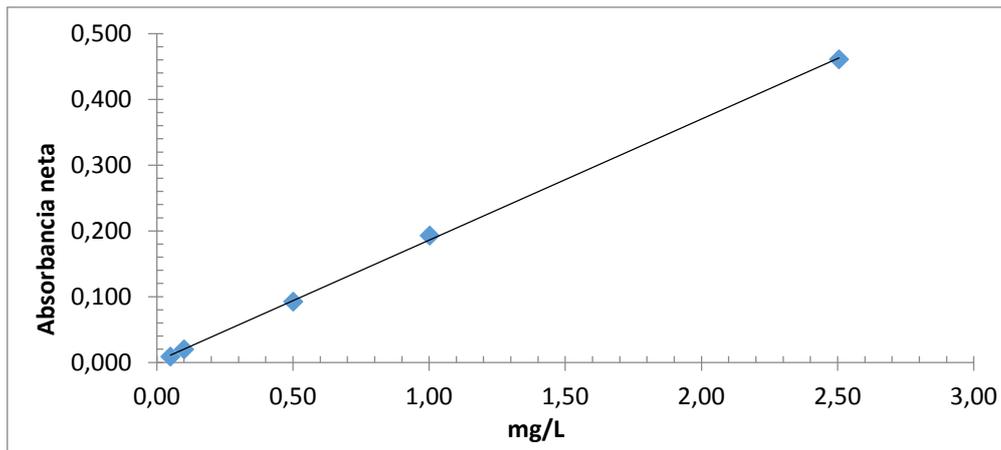


Figura 20. Representación del calibrado para la determinación de cobre

*Tabla 34. Datos obtenidos en la determinación de cobre y concentración calculada*

	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Muestra (g)</b>	<b>Cu en muestra (µg/g)</b>
<b>Blanco sombras</b>	0,021	2,0		
<b>Sombra Wynie</b>	0,055	1,6	3,0368	3,04
<b>Sombra Essence</b>	0,031	1,7	3,0040	0,90
<b>Sombra Carlo</b>	0,025	1,4	3,0575	0,36
<b>Sombra Moment</b>	0,036	1,6	3,0374	1,3
<b>Sombra Deliplus</b>	0,031	1,1	3,0368	0,89
<b>Blanco polvos</b>	0,023	2,4		
<b>Polvos Essence</b>	0,023	2,6	3,2377	<LD
<b>Polvos Michela</b>	0,024	1,7	3,0098	<LC
<b>Polvos Deliplus</b>	0,031	1,3	3,0099	0,72
<b>Polvos Carlo</b>	0,031	1,1	3,0302	0,72
<b>Polvos Moment</b>	0,049	1,4	3,0228	2,34
<b>Pintauñas Moment</b>	0,020	1,8	3,0777	0,265
<b>Blanco pintauñas</b>	0,017	3,3		
<b>Pintauñas Deliplus</b>	0,021	1,2	3,0214	0,36
<b>Pintauñas Carlo</b>	0,019	1,1	3,2063	<LC
<b>Pintauñas Michela</b>	0,114	1,1	2,9401	8,96
<b>Pintauñas Essence</b>	0,024	1,5	3,0054	0,63
<b>Blanco Rímel</b>	0,020	1,7		
<b>Rímel Carlo</b>	0,029	1,4	3,0159	0,81
<b>Rímel Moment</b>	0,029	1,4	2,8646	0,85
<b>Rímel Essence</b>	0,023	1,6	3,4618	0,24
<b>Rímel Michela</b>	0,028	1,5	3,1773	0,68
<b>Rímel Deliplus</b>	0,024	1,9	2,7628	0,39

### 6.2.3 HIERRO

*Tabla 35. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de hierro*

	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Patrón 1</b>	0,05025	0,006	0,4
<b>Patrón 2</b>	0,101	0,010	2,3
<b>Patrón 3</b>	0,251	0,025	3,3
<b>Patrón 4</b>	0,5025	0,050	2,3
<b>Patrón 5</b>	1,01	0,095	1,5
<b>Patrón 6</b>	2,010	0,193	1,2

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la curva de calibrado con los datos de la Tabla 35.

*Tabla 36. Datos obtenidos en la determinación de hierro y concentración calculada*

	<b>Dilución (mL)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe en muestra (µg/g)</b>
<b>Rímel Deliplus</b>	0,1 en 10	0,054	2,0	2,7628	996
<b>Rímel Michela</b>	0,1 en 25	0,203	1,4	3,1773	8330
<b>Rímel Essence</b>	0,1 en 25	0,093	2,5	3,4618	3480
<b>Rímel Moment</b>	0,1 en 25	0,015	11,3	2,8646	633
<b>Rímel Carlo</b>	0,1 en 25	0,221	1,0	3,0159	954
<b>Blanco Rímel</b>		0,067	1,3		
<b>Pintauñas Carlo</b>		0,078	1,4	3,2063	2,62
<b>Pintauñas Essence</b>		0,116	1,6	3,0054	9,3
<b>Pintauñas Michela</b>		0,070	1,6	2,9401	1,4
<b>Pintauñas Moment</b>		0,090	1,5	3,0777	4,77
<b>Pintauñas Deliplus</b>		0,069	1,6	3,0214	1,2
<b>Blanco pintauñas</b>		0,062	2,0		
<b>Sombra Moment</b>	0,1 en 25	0,161	1,0	3,0374	6900
<b>Sombra Deliplus</b>		0,150	1,4	3,0368	15
<b>Sombra Wynie</b>	0,1 en 100	0,198	1,6	3,0368	34000
<b>Sombra Essence</b>	0,1 en 100	0,104	1,3	3,0040	18100
<b>Sombra Carlo</b>	0,1 en 25	0,111	1,0	3,0575	4710
<b>Blanco sombras</b>		0,066	3,3		
<b>Polvos Deliplus</b>	0,1 en 10	0,216	0,8	3,0099	3740
<b>Polvos Moment</b>	0,1 en 10	0,096	1,7	3,0228	1650
<b>Polvos Essence</b>	0,5 en 10	0,111	1,4	3,2377	357
<b>Polvos Carlo</b>	0,5 en 10	0,106	1,1	3,0302	364
<b>Polvos Michela</b>	0,1 en 10	0,118	1,8	3,0098	2040
<b>Blanco polvos</b>		0,072	2,1		

## 6.2.4 MANGANESO

*Tabla 37. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de manganeso*

	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Patrón 1</b>	0,04975	0,013	4,6
<b>Patrón 2</b>	0,0995	0,024	2,7
<b>Patrón 3</b>	0,4975	0,118	0,8
<b>Patrón 4</b>	0,995	0,226	0,6
<b>Patrón 5</b>	1,493	0,326	1,1
<b>Patrón 6</b>	1,990	0,418	0,9

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la curva de calibrado con los datos de la Tabla 37.

Tabla 38. Datos obtenidos en la determinación de manganeso y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Mn en muestra (µg/g)
<b>Blanco Rímel</b>		0,021	3,5		
<b>Rímel Carlo</b>		0,090	0,6	3,0159	4,88
<b>Rímel Moment</b>		0,033	1,8	2,8646	0,88
<b>Rímel Essence</b>		0,224	1,2	3,4618	13,1
<b>Rímel Michela</b>		0,201	0,9	3,1773	12,5
<b>Rímel Deliplus</b>		0,096	1,2	2,7628	5,80
<b>Pintauñas Moment</b>		0,025	3,2	3,0777	<LC
<b>Blanco pintauñas</b>		0,023	3,3		
<b>Pintauñas Deliplus</b>		0,423	0,7	3,0214	32,1
<b>Pintauñas Carlo</b>		0,021	4,5	3,2063	<LD
<b>Pintauñas Michela</b>		0,021	5,0	2,9401	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>		0,030	3,1	3,0054	0,52
<b>Blanco polvos</b>		0,019	4,7		
<b>Polvos Essence</b>		0,066	1,3	3,2377	3,04
<b>Polvos Michela</b>		0,066	1,4	3,0098	3,30
<b>Polvos Deliplus</b>		0,263	1,4	3,0099	18,3
<b>Polvos Carlo</b>		0,292	1,0	3,0302	20,6
<b>Polvos Moment</b>		0,282	1,2	3,0228	19,8
<b>Blanco sombras</b>		0,020	11,8		
<b>Sombra Wynie</b>	0,1 en 10	0,033	3,1	3,0368	222
<b>Sombra Essence</b>	0,1 en 100	0,022	5,8	3,0040	1490
<b>Sombra Carlo</b>		0,165	1,4	3,0575	10,4
<b>Sombra Moment</b>		0,250	2,4	3,0374	17,0
<b>Sombra Deliplus</b>		0,016	2,1	3,0368	<LD

## 6.2.5 NÍQUEL

Tabla 39. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de níquel

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Patrón 1</b>	0,05010	0,005	62,1
<b>Patrón 2</b>	0,1002	0,008	26,1
<b>Patrón 3</b>	0,5010	0,040	3,4
<b>Patrón 4</b>	1,002	0,077	2,1
<b>Patrón 5</b>	1,503	0,113	1,8
<b>Patrón 6</b>	2,004	0,144	1,4

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la curva de calibrado con los datos de la Tabla 39, sin tener en cuenta los patrones 5 y 6.

Tabla 40. Datos obtenidos en la determinación de níquel y concentración calculada

	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Ni en muestra (µg/g)
Pintauñas Michela	0,023	7,0	2,9401	<LD
Pintauñas Moment	0,026	5,7	3,0777	<LD
Pintauñas Deliplus	0,024	7,9	3,0214	<LD
Pintauñas Carlo	0,021	7,1	3,2063	<LD
Pintauñas Essence	0,030	4,7	3,0054	<LD
Blanco pintauñas	0,028	4,2		
Blanco polvos	0,028	4,3		
Polvos Essence	0,026	6,0	3,2377	<LD
Polvos Carlo	0,059	2,5	3,0302	6,72
Polvos Michela	0,026	9,5	3,0098	<LD
Polvos Deliplus	0,037	3,7	3,0099	1,85
Polvos Moment	0,032	4,3	3,0228	<LC
Blanco sombras	0,023	10,4		
Sombra Deliplus	0,032	8,1	3,0368	1,84
Sombra Carlo	0,029	11,4	3,0575	<LC
Sombra Moment	0,032	7,7	3,0374	1,95
Sombra Wynie	0,044	3,9	3,0368	4,43
Sombra Essence	0,035	4,8	3,0040	2,62
Blanco Rímel	0,021	18,0		
Rímel Carlo	0,029	10,0	3,0159	<LC
Rímel Moment	0,029	11,1	2,8646	1,83
Rímel Essence	0,030	18,3	3,4618	1,71
Rímel Michela	0,035	10,2	3,1773	2,79
Rímel Deliplus	0,031	15,0	2,7628	2,38

## 6.2.6 PLOMO

Tabla 41. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de plomo

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Patrón 1	0,0999	0,005	11,4
Patrón 2	0,4995	0,025	3,4
Patrón 3	0,999	0,043	3,8
Patrón 4	1,998	0,093	1,1
Patrón 5	2,997	0,133	1,4
Patrón 6	4,995	0,206	1,0

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la curva de calibrado con los datos de la Tabla 41, sin tener en cuenta el Patrón 5.

Tabla 42. Datos obtenidos en la determinación de plomo y concentración calculada

	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Pb en muestra (µg/g)
<b>Rímel Deliplus</b>	0,030	5,0	2,7628	<LD
<b>Rímel Michela</b>	0,035	4,2	3,1773	<LD
<b>Rímel Essence</b>	0,031	3,4	3,4618	<LD
<b>Rímel Moment</b>	0,039	3,8	2,8646	<LD
<b>Rímel Carlo</b>	0,031	2,9	3,0159	<LD
<b>Blanco Rímel</b>	0,036	4,1		
<b>Pintauñas Carlo</b>	0,019	5,0	3,2063	<LD
<b>Pintauñas Essence</b>	0,028	4,8	3,0054	<LD
<b>Pintauñas Michela</b>	0,025	5,8	2,9401	<LD
<b>Pintauñas Moment</b>	0,024	3,1	3,0777	<LD
<b>Pintauñas Deliplus</b>	0,024	3,8	3,0214	<LD
<b>Blanco pintauñas</b>	0,035	2,8		
<b>Sombra Moment</b>	0,031	3,6	3,0374	<LC
<b>Sombra Deliplus</b>	0,033	3,2	3,0368	<LC
<b>Sombra Wynie</b>	0,042	3,6	3,0368	8,15
<b>Sombra Essence</b>	0,026	2,5	3,0040	<LC
<b>Sombra Carlo</b>	0,019	3,8	3,0575	<LD
<b>Blanco sombras</b>	0,020	19,7		
<b>Polvos Deliplus</b>	0,017	8,2	3,0099	<LC
<b>Polvos Moment</b>	0,017	3,4	3,0228	<LC
<b>Polvos Essence</b>	0,012	3,8	3,2377	<LC
<b>Polvos Carlo</b>	0,015	5,0	3,0302	<LC
<b>Polvos Michela</b>	0,009	11,2	3,0098	<LD
<b>Blanco polvos</b>	0,009	8,6		<LC

## 6.2.7 ZINC

Tabla 43. Concentración de los patrones y datos obtenidos en la determinación de zinc

	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Patrón 1</b>	0,0501	0,029	2,2
<b>Patrón 2</b>	0,100	0,052	3,1
<b>Patrón 3</b>	0,150	0,079	2,1
<b>Patrón 4</b>	0,200	0,114	1,8
<b>Patrón 5</b>	0,251	0,135	2,0
<b>Patrón 6</b>	0,301	0,163	1,7
<b>Patrón 7</b>	0,501	0,244	1,2

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la curva de calibrado con los datos de la Tabla 43.

Tabla 44. Datos obtenidos en la determinación de zinc y concentración calculada

	Dilución (mL)	Absorbancia neta	RSD (%)	Muestra (g)	Zn en muestra (µg/g)
<b>Blanco Rímel*</b>		0,148	1,9		
<b>Rímel Carlo*</b>		0,271	1,0	3,0159	5,02
<b>Rímel Moment*</b>		0,250	1,2	2,8646	4,21
<b>Rímel Essence*</b>		0,163	1,3	3,4618	0,45
<b>Rímel Michela*</b>		0,194	1,6	3,1773	1,57
<b>Rímel Deliplus*</b>		0,149	1,1	2,7628	<LD
<b>Blanco sombras</b>		0,134	1,2		
<b>Sombra Carlo *</b>	0,1 en 25	0,234	1,4	3,0575	1920
<b>Sombra Wynie</b>	0,1 en 100	0,062	1,6	3,0368	1870
<b>Sombra Essence</b>	0,1 en 100	0,056	2,0	3,0040	1710
<b>Sombra Moment *</b>		0,265	1,2	3,0374	5,16
<b>Blanco polvos</b>		0,136	0,9		
<b>Polvos Essence*</b>		0,152	1,4	3,2377	<LC
<b>Polvos Michela*</b>		0,257	1,4	3,0098	4,75
<b>Polvos Deliplus*</b>		0,187	1,5	3,0099	1,81
<b>Pintauñas Michela*</b>		0,256	1,0	2,9401	5,07
<b>Pintauñas Moment</b>		0,136	1,4	3,0777	<LC
<b>Pintauñas Deliplus*</b>		0,146	1,4	3,0214	<LC
<b>Pintauñas Carlo*</b>		0,203	0,9	3,2063	2,51
<b>Pintauñas Essence*</b>		0,153	1,3	3,0054	0,83
<b>Blanco pintauñas</b>		0,128	2,0		
<b>Sombra Deliplus</b>	0,1 en 100	0,084	1,7	3,0368	2540
<b>Polvos Carlo *</b>	0,1 en 100	0,144	3,2	3,0302	4390
<b>Polvos Moment *</b>	0,1 en 100	0,150	2,1	3,0228	4600

\*Ajuste polinómico

### 6.3 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON EL CALIBRADO POR ADICIÓN ESTÁNDAR

A continuación se exponen los datos experimentales obtenidos con el método de calibrado por adiciones estándar en las cuatro muestras de cosméticos escogidas y en cada uno de los tratamientos de muestra (calcinación y digestión).

### 6.3.1 CADMIO

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

*Tabla 45. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,00000	0,000	20,5
Punto 1	0,00200	0,001	23,6
Punto 2	0,00400	0,001	34,3
Punto 3	0,00601	0,002	21,9
Punto 4	0,00801	0,003	11,5

De manera análoga a los casos posteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 45, sin tener en cuenta el punto 3.

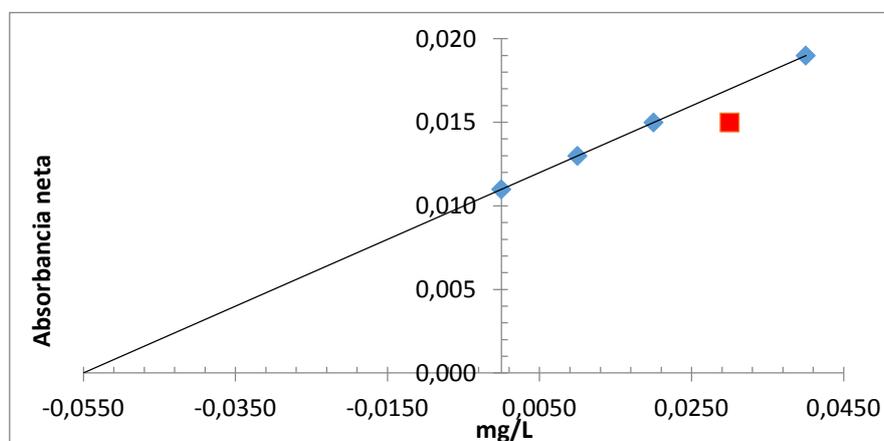
*Tabla 46. Cuantificación de cadmio en la sombra Wynie*

Muestra (g)	Cd (µg/g)
15,1149	0,0119

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

*Tabla 47. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,011	4,7
Punto 1	0,0100	0,013	5,7
Punto 2	0,0200	0,015	3,4
Punto 3	0,0300	0,015	3,1
Punto 4	0,0400	0,019	3,4



*Figura 21. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de los polvos Carlo*

Tabla 48. Cuantificación de cadmio en los polvos Carlo

Muestra (g)	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )
15,5174	1,11

Tabla 49. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,005	5,4
Punto 1	0,0100	0,006	6,0
Punto 2	0,0200	0,008	5,2
Punto 3	0,0300	0,011	5,5
Punto 4	0,0400	0,010	3,9

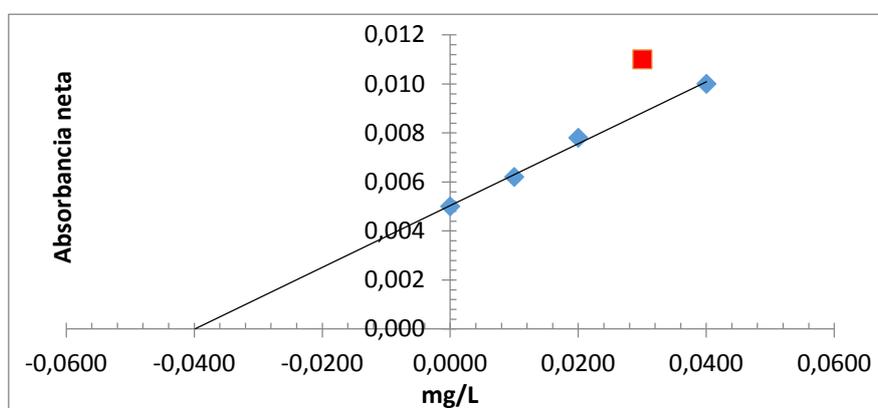


Figura 22. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Essence

Tabla 50. Cuantificación de cadmio en la sombra Essence

Muestra (g)	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1104	0,825

Tabla 51. Concentración de cadmio añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,011	5,9
Punto 1	0,0100	0,013	6,8
Punto 2	0,0200	0,015	5,6
Punto 3	0,0300	0,016	3,7
Punto 4	0,0400	0,015	5,0

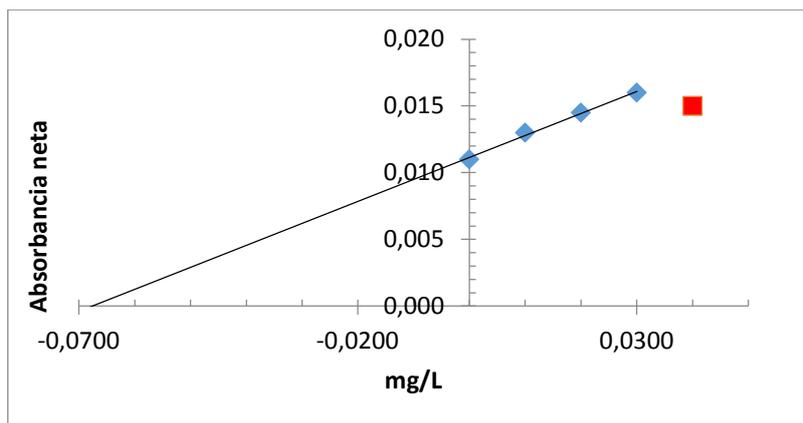


Figura 23. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de cadmio en la sombra Wynie

Tabla 52. Cuantificación de cadmio en la sombra Wynie

Muestra (g)	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1892	1,39

### 6.3.2 COBRE

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

Tabla 53. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis del pintañas Michela

Pintañas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,016	6,3
Punto 1	0,120	0,039	3,2
Punto 2	0,2405	0,061	1,7
Punto 3	0,3607	0,083	1,4
Punto 4	0,4810	0,106	1,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 53.

Tabla 54. Cuantificación de cobre en el pintañas Michela

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
8,6433	189

Tabla 55. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,003	15,9
Punto 1	0,0100	0,004	23,3
Punto 2	0,0200	0,005	99,4
Punto 3	0,0301	0,006	59,6
Punto 4	0,0401	0,008	7,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 55, sin tener en cuenta el punto 4.

Tabla 56. Cuantificación de cobre en los polvos Carlo

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1639	0,619

Tabla 57. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,008	10,3
Punto 1	0,00802	0,010	10,0
Punto 2	0,0160	0,011	6,3
Punto 3	0,0240	0,011	4,5
Punto 4	0,0321	0,013	5,7

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 57, sin tener en cuenta los puntos 3 y 4

Tabla 58. Cuantificación de cobre en la sombra Essence

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
9,7217	0,828

Tabla 59. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,011	5,3
Punto 1	0,0100	0,014	4,3
Punto 2	0,0200	0,014	6,0
Punto 3	0,0301	0,016	5,9
Punto 4	0,0401	0,018	3,3

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 59, sin tener en cuenta el punto 2.

*Tabla 60. Cuantificación de cobre en la sombra Wynie*

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1149	1,29

### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

*Tabla 61. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela*

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,383	1,7
<b>Punto 1</b>	0,0100	0,392	0,9
<b>Punto 2</b>	0,0200	0,390	1,5
<b>Punto 3</b>	0,0301	0,400	1,3
<b>Punto 4</b>	0,0401	0,407	1,4

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 61, sin tener en cuenta los puntos 2 y 3.

*Tabla 62. Cuantificación de cobre en el pintauñas Michela*

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
12,1878	16,5

*Tabla 63. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,010	2,9
<b>Punto 1</b>	0,0100	0,012	3,1
<b>Punto 2</b>	0,0200	0,014	2,6
<b>Punto 3</b>	0,0301	0,014	1,5
<b>Punto 4</b>	0,0401	0,017	3,0

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 63, sin tener en cuenta el punto 3.

*Tabla 64. Cuantificación de cobre en los polvos Carlo*

Muestra (g)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )
15,5174	1,26

*Tabla 65. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence*

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,009	3,0
Punto 1	0,0100	0,011	3,8
Punto 2	0,0200	0,014	3,2
Punto 3	0,0301	0,016	1,7
Punto 4	0,0401	0,017	3,4

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 65, sin tener en cuenta el punto 4.

*Tabla 66. Cuantificación de cobre en la sombra Essence*

Muestra (g)	Cu (µg/g)
15,1104	0,796

*Tabla 67. Concentración de cobre añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,020	2,0
Punto 1	0,0100	0,022	1,9
Punto 2	0,0200	0,025	2,2
Punto 3	0,0301	0,027	3,0
Punto 4	0,0401	0,029	3,6

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 67.

*Tabla 68. Cuantificación de cobre en la sombra Wynie*

Muestra (g)	Cu (µg/g)
15,1892	1,84

### 6.3.3 HIERRO

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

*Tabla 69. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela*

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,090	1,6
Punto 1	0,0402	0,093	1,4
Punto 2	0,08040	0,097	1,2
Punto 3	0,1206	0,099	1,7
Punto 4	0,1608	0,102	1,4

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 69.

*Tabla 70. Cuantificación de hierro en el pintauñas Michela*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>
8,6433	27,4

*Tabla 71. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

<b>Polvos Carlo</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,001	85,3
<b>Punto 1</b>	0,0101	0,001	56,3
<b>Punto 2</b>	0,0201	0,002	99,9
<b>Punto 3</b>	0,0302	0,003	58,9
<b>Punto 4</b>	0,0402	0,004	47,8

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 71, sin tener en cuenta el punto 1.

*Tabla 72. Cuantificación de hierro en los polvos Carlo*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>
15,1639	0,267

*Tabla 73. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

<b>Sombra Wynie</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,180	1,6
<b>Punto 1</b>	0,0101	0,180	1,4
<b>Punto 2</b>	0,0201	0,183	1,5
<b>Punto 3</b>	0,0302	0,184	1,3
<b>Punto 4</b>	0,0402	0,186	1,2

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 73, sin tener en cuenta el punto 1.

*Tabla 74. Cuantificación de hierro en la sombra Wynie*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>
15,1149	25,0

### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

Tabla 75. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,033	1,6
Punto 1	0,0201	0,035	1,6
Punto 2	0,04020	0,037	1,2
Punto 3	0,06030	0,038	1,7
Punto 4	0,08040	0,038	1,0

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 75, sin tener en cuenta el punto 4.

Tabla 76. Cuantificación de hierro en el pintauñas Michela

Muestra (g)	Fe (µg/g)
12,1878	11,2

Tabla 77. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,712	0,6
Punto 1	0,0201	0,710	0,9
Punto 2	0,04020	0,713	0,7
Punto 3	0,06030	0,710	1,0
Punto 4	0,08040	0,714	0,7

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 77, sin tener en cuenta los puntos 1 y 3.

Tabla 78. Cuantificación de hierro en los polvos Carlo

Muestra (g)	Fe (µg/g)
15,5174	1030

Tabla 79. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,000	0,011	2,9
Punto 1	0,201	0,028	2,7
Punto 2	0,402	0,041	2,1
Punto 3	0,603	0,058	1,7
Punto 4	0,804	0,061	1,2

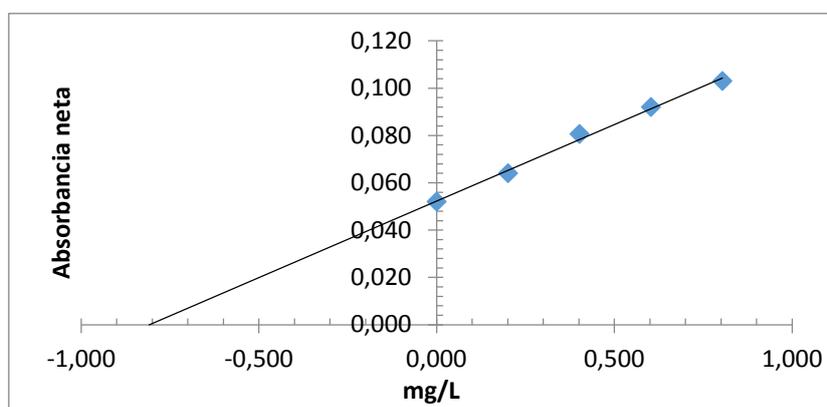
De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 79, sin tener en cuenta el punto 4.

*Tabla 80. Cuantificación de hierro en la sombra Essence*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>
15,1104	3170

*Tabla 81. Concentración de hierro añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

<b>Sombra Wynie</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,000	0,052	0,8
<b>Punto 1</b>	0,201	0,064	1,8
<b>Punto 2</b>	0,402	0,081	1,8
<b>Punto 3</b>	0,603	0,092	1,9
<b>Punto 4</b>	0,804	0,103	1,1



*Figura 24. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie*

*Tabla 82. Cuantificación de hierro en la sombra Wynie*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Fe (µg/g)</b>
15,1892	16600

### 6.3.4 MANGANESO

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

Tabla 83. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,006	6,3
Punto 1	0,00398	0,007	14,5
Punto 2	0,00796	0,008	8,4
Punto 3	0,0119	0,010	8,7
Punto 4	0,0159	0,011	3,0

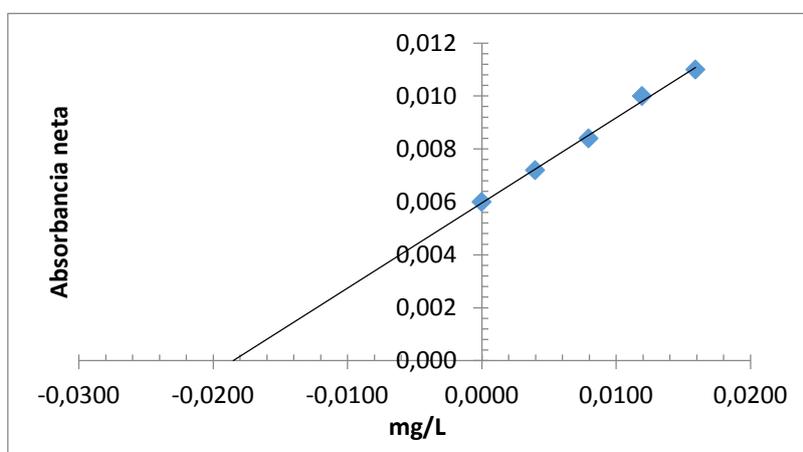


Figura 25. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación del pintauñas Michela

Tabla 84. Cuantificación de manganeso en el pintauñas Michela

Muestra (g)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )
8,6433	0,402

Tabla 85. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,004	6,0
Punto 1	0,00398	0,004	6,3
Punto 2	0,00796	0,006	6,2
Punto 3	0,0119	0,006	0,8
Punto 4	0,0159	0,007	9,6

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 85, sin tener en cuenta el punto 1.

Tabla 86. Cuantificación de manganeso en los polvos Carlo

Muestra (g)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1639	0,433

Tabla 87. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,438	1,4
Punto 1	0,478	0,461	1,3
Punto 2	0,9552	0,562	1,4
Punto 3	1,433	0,641	1,1
Punto 4	1,910	0,668	0,7

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 87.

Tabla 88. Cuantificación de manganeso en la sombra Essence

Muestra (g)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )
9,7217	3060

Tabla 89. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,101	2,1
Punto 1	0,0100	0,104	1,9
Punto 2	0,0199	0,107	2,1
Punto 3	0,0299	0,111	1,6
Punto 4	0,0398	0,112	1,3

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 89, sin tener en cuenta el punto 3.

Tabla 90. Cuantificación de manganeso en la sombra Wynie

Muestra (g)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1149	7,66

### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

*Tabla 91. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela*

<b>Pintauñas Michela</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,000	2,7
<b>Punto 1</b>	0,0100	0,001	3,1
<b>Punto 2</b>	0,0199	0,005	2,9
<b>Punto 3</b>	0,0299	0,008	2,6
<b>Punto 4</b>	0,0398	0,010	3,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 91, sin tener en cuenta el punto 1.

*Tabla 92. Cuantificación de manganeso en el pintauñas Michela*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Mn (µg/g)</b>
12,1878	0,00418

*Tabla 93. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

<b>Polvos Carlo</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,0000	0,352	1,4
<b>Punto 1</b>	0,0199	0,355	0,9
<b>Punto 2</b>	0,0398	0,358	1,0
<b>Punto 3</b>	0,0597	0,359	1,4
<b>Punto 4</b>	0,0796	0,366	1,1

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 93, sin tener en cuenta el punto 3.

*Tabla 94. Cuantificación de manganeso en los polvos Carlo*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Mn (µg/g)</b>
15,5174	40,2

*Tabla 95. Concentración de manganeso añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence*

<b>Sombra Essence</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,000	0,022	3,4
<b>Punto 1</b>	0,119	0,055	2,8
<b>Punto 2</b>	0,239	0,090	1,6
<b>Punto 3</b>	0,358	0,127	1,4
<b>Punto 4</b>	0,478	0,159	1,5

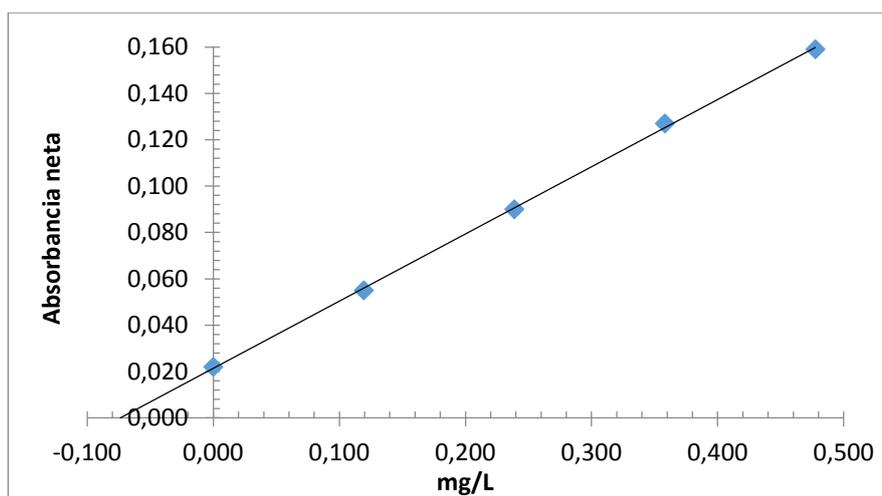


Figura 26. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Essence

Tabla 96. Cuantificación de manganeso en la sombra Essence

Muestra (g)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1104	1530

### 6.3.5 NÍQUEL

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

Tabla 97. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,004	24,0
Punto 1	0,0100	0,004	35,3
Punto 2	0,0200	0,006	38,5
Punto 3	0,0301	0,007	24,7
Punto 4	0,0401	0,008	62,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 97, sin tener en cuenta el punto 1.

Tabla 98. Cuantificación de níquel en la sombra Wynie

Muestra (g)	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1149	0,827

### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

*Tabla 99. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,00000	0,053	4,0
Punto 1	0,0200	0,053	2,6
Punto 2	0,04008	0,058	4,8
Punto 3	0,06012	0,062	2,8
Punto 4	0,08016	0,065	3,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 99, sin tener en cuenta el punto 1.

*Tabla 100. Cuantificación de níquel en los polvos Carlo*

Muestra (g)	Ni (µg/g)
15,5174	7,05

*Tabla 101. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence*

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,015	7,3
Punto 1	0,0100	0,016	6,3
Punto 2	0,0200	0,018	8,5
Punto 3	0,0301	0,019	7,8
Punto 4	0,0401	0,020	6,9

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 101.

*Tabla 102. Cuantificación de níquel en la sombra Essence*

Muestra (g)	Ni (µg/g)
15,1104	2,38

*Tabla 103. Concentración de níquel añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,019	5,9
Punto 1	0,0200	0,023	4,2
Punto 2	0,04008	0,028	4,1
Punto 3	0,06012	0,030	6,1
Punto 4	0,08016	0,033	5,0

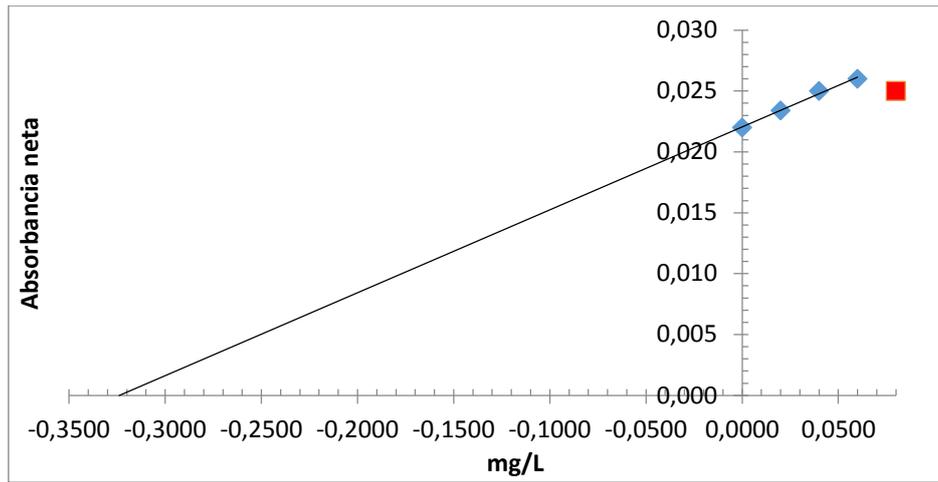


Figura 27. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie

Tabla 104. Cuantificación de níquel en la sombra Wynie

Muestra (g)	Ni (µg/g)
15,1892	2,30

### 6.3.6 PLOMO

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

Tabla 105. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,023	5,6
Punto 1	0,00400	0,022	3,8
Punto 2	0,00799	0,024	5,0
Punto 3	0,0120	0,025	4,1
Punto 4	0,0160	0,025	5,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 105, sin tener en cuenta el punto 1.

Tabla 106. Cuantificación de plomo en los polvos Carlo

Muestra (g)	Pb (µg/g)
15,1639	3,07

*Tabla 107. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,024	8,8
Punto 1	0,0200	0,025	2,9
Punto 2	0,0400	0,0259	6,1
Punto 3	0,0599	0,027	5,5
Punto 4	0,0799	0,026	4,8

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 107, sin tener en cuenta el punto 4.

*Tabla 108. Cuantificación de plomo en la sombra Wynie*

Muestra (g)	Pb (µg/g)
15,1149	10,0

### Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión

*Tabla 109. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela*

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,017	7,2
Punto 1	0,00999	0,020	7,1
Punto 2	0,0200	0,023	4,4
Punto 3	0,0300	0,022	4,0
Punto 4	0,0400	0,025	3,3

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 109, sin tener en cuenta los puntos 3 y 4.

*Tabla 110. Cuantificación de plomo en el pintauñas Michela*

Muestra (g)	Pb (µg/g)
12,1878	1,45

*Tabla 111. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo*

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,025	3,4
Punto 1	0,00999	0,026	3,0
Punto 2	0,0200	0,029	4,9
Punto 3	0,0300	0,026	5,3
Punto 4	0,0400	0,030	3,7

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 111, sin tener en cuenta el punto 3.

*Tabla 112. Cuantificación de plomo en los polvos Carlo*

Muestra (g)	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )
15,5174	3,97

*Tabla 113. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence*

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,022	5,5
Punto 1	0,00999	0,022	2,7
Punto 2	0,0200	0,021	3,2
Punto 3	0,0300	0,023	2,6
Punto 4	0,0400	0,024	3,8

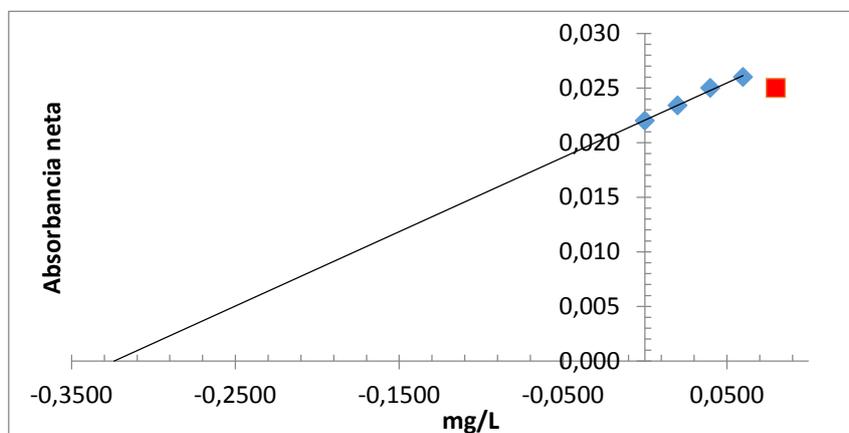
De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 113, sin tener en cuenta el punto 2.

*Tabla 114. Cuantificación de plomo en la sombra Essence*

Muestra (g)	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1104	9,08

*Tabla 115. Concentración de plomo añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,022	4,2
Punto 1	0,0200	0,023	4,9
Punto 2	0,0400	0,025	3,1
Punto 3	0,0599	0,026	3,9
Punto 4	0,0799	0,025	3,2



*Figura 28. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de la sombra Wynie*

Tabla 116. Cuantificación de plomo en la sombra Wynie

Muestra (g)	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1892	6,67

### 6.3.7 ZINC

#### Datos experimentales en las muestras tratadas por calcinación

Tabla 117. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,00000	0,012	12,3
Punto 1	0,00200	0,018	8,0
Punto 2	0,00401	0,026	4,9
Punto 3	0,00601	0,019	5,0
Punto 4	0,00802	0,017	12,6

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 117, sin tener en cuenta los puntos 3 y 4.

Tabla 118. Cuantificación de zinc en los polvos Carlo

Muestra (g)	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1639	0,0688

Tabla 119. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,168	2,3
Punto 1	0,240	0,135	1,1
Punto 2	0,4810	0,172	1,1
Punto 3	0,7214	0,256	0,7
Punto 4	0,9619	0,278	0,8

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 119, sin tener en cuenta los puntos 1 y 2.

Tabla 120. Cuantificación de zinc en los sombra Essence

Muestra (g)	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )
9,7217	1400

Tabla 121. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie

Sombra Wynie	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,00000	0,870	0,1
Punto 1	0,00200	0,870	0,1
Punto 2	0,00401	0,873	0,1
Punto 3	0,00601	0,874	0,1
Punto 4	0,00802	0,872	0,1

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 121, sin tener en cuenta los puntos 1 y 4.

Tabla 122. Cuantificación de zinc en los sombra Wynie

Muestra (g)	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )
15,1149	27,2

**Datos experimentales en las muestras tratadas por digestión.**

Tabla 123. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis del pintauñas Michela

Pintauñas Michela	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,103	1,0
Punto 1	0,0100	0,110	1,0
Punto 2	0,0200	0,113	0,8
Punto 3	0,0301	0,119	0,9
Punto 4	0,0401	0,120	0,6

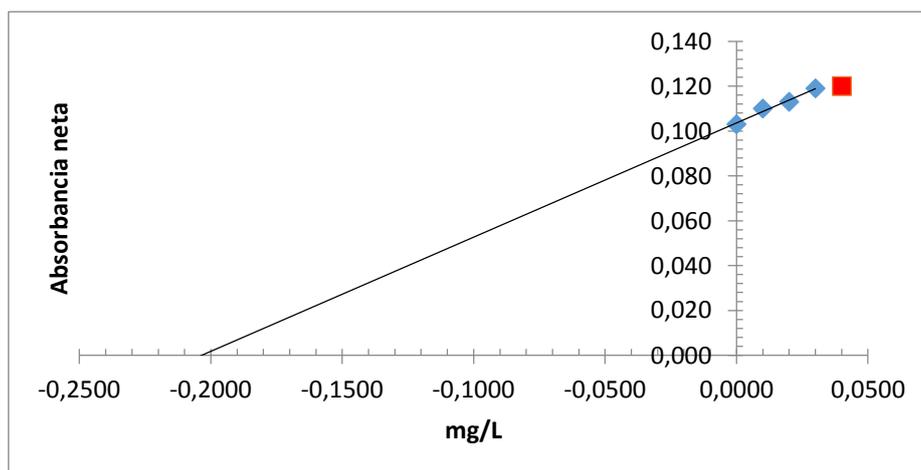


Figura 29. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación del pintauñas Michela

Tabla 124. Cuantificación de zinc en el pintauñas Michela

Muestra (g)	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )
12,1878	5,22

Tabla 125. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de los polvos Carlo

Polvos Carlo	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,003	1,4
Punto 1	0,0601	0,031	1,4
Punto 2	0,1202	0,065	1,0
Punto 3	0,1804	0,091	0,5
Punto 4	0,2405	0,122	0,9

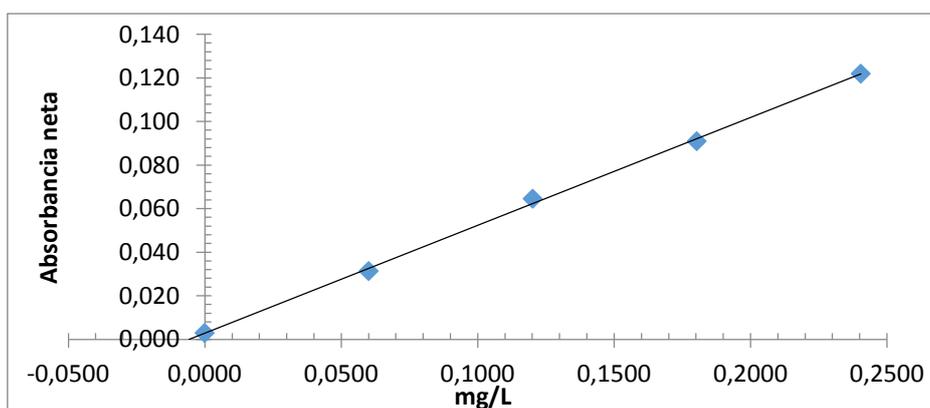


Figura 30. Representación del calibrado por adición estándar para la cuantificación de los polvos Carlo

Tabla 126. Cuantificación de zinc en los polvos Carlo

Muestra (g)	Zn (µg/g)
15,5174	117

Tabla 127. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Essence

Sombra Essence	Concentración (mg/L)	Absorbancia neta	RSD (%)
Punto 0	0,0000	0,042	14,9
Punto 1	0,0601	0,073	2,7
Punto 2	0,1202	0,108	1,6
Punto 3	0,1804	0,141	1,8
Punto 4	0,2405	0,169	1,5

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 127.

Tabla 128. Cuantificación de zinc en la sombra Essence

Muestra (g)	Zn (µg/g)
15,1104	1630

*Tabla 129. Concentración de zinc añadida y datos obtenidos para el análisis de la sombra Wynie*

<b>Sombra Wynie</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Absorbancia neta</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Punto 0</b>	0,00000	0,061	14,3
<b>Punto 1</b>	0,0601	0,095	5,4
<b>Punto 2</b>	0,1202	0,129	1,3
<b>Punto 3</b>	0,1804	0,163	1,1
<b>Punto 4</b>	0,2405	0,189	1,3

De manera análoga a los casos anteriores, se representa la recta de calibrado con los datos de la Tabla 129.

*Tabla 130. Cuantificación de zinc en la sombra Wynie*

<b>Muestra (g)</b>	<b>Zn (µg/g)</b>
15,1892	2400