

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y  
NATURALES**

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA  
PAMPA**

**TESINA PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
LICENCIADO EN QUIMICA**

**“DETERMINACIÓN  
MULTIELEMENTAL EN MUESTRAS DE  
TÉ COMERCIAL POR ESPECTROSCOPIA  
DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y EMISIÓN  
ATÓMICA CON PRETRATAMIENTO POR  
DIGESTIÓN ÁCIDA ASISTIDA POR  
MICROONDAS.”**

---

**Tesista: Nicolás ANTOCI**

**Director: Mcs. María S. BOERIS**

**Co-Director: Dr. Miguel A. CANTARELLI**

**SANTA ROSA (LA PAMPA) ARGENTINA**

**2012**

## **PREFACIO**

Esta Tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Licenciado en Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, bajo la dirección de la MSc. María Susana BOERIS y bajo la co – dirección del Dr. Miguel Ángel CANTARELLI.

**Nicolas ANTOCI**

**Diciembre de 2012**

**Departamento de Química**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Universidad Nacional de La Pampa**

## Dedicatoria

El presente trabajo va dedicado a mi familia y amigos que han hecho un gran acompañamiento y me han brindado mucho afecto a lo largo de todo el camino que se transita en la vida, allanándolo y haciéndolo más ameno. Forman parte de un aspecto muy importante en mí y les agradezco enormemente.

Especialmente a mis amigos de la labor diaria en la facultad que han aportado uno de los pilares fundamentales en cualquier trabajo que es social o humano, pudiendo anotar el compañerismo, la buena predisposición y la alegría entre otros. Con lo cual, por más que el aspecto científico sea atrapante, sería insulso y desmotivante sino se cuenta con tal embelesante asociación.

**“El estudio asiduo prepara la inspiración”**

**“读书破万卷，下笔如有神”**



*Jardín Nishinomaru – Castillo Wakayama - 和歌山城西之丸庭園*

## Agradecimientos

Con el trabajo que he realizado, como con cualquier otro, me he topado con situaciones o momentos desde los más bellos hasta los más molestos como así también con dificultades a resolver, ya sea por problemas surgidos o por no contar con tal recurso para realizarlo.

También a mis directores MSc. Susana Boeris y Dr. Miguel Ángel Cantarelli por ser parte del trabajo y brindar sus conocimientos.

Le agradezco a Antonela Iturri, Abel Parodi y Marianela Savio, que de una u otra manera han contribuido en la resolución de ciertos aspectos de la tesis. Como así también a Antonela Ginart y Martín Zelaya por su ayuda y trabajo en cooperación para llevar a cabo todas nuestras tareas de una forma más eficiente y rápida, lo cual lo considero un gesto muy noble de su parte y es un gesto muy digno de copiar o imitar por terceros.

También quiero agradecerle muy profundamente a la Profesora en Letras Luciana Ceja por su ayuda en la corrección gramatical de la presente tesis, que con buena manera y predisposición no ha tenido problema en brindarme una mano.

Le agradezco al Dr. Javier Breccia y su equipo de trabajo por el acompañamiento diario en la realización de la labor como así también por brindarme parte de su instrumental para facilitar mi tarea.

## Resumen

El proyecto de tesis tiene como finalidad determinar, en muestras comerciales de té, la presencia y concentración multielemental de algunos metales de la tabla periódica, que se encuentren dentro del rango de determinación del método, o sea, por encima del límite de detección.

La utilidad e importancia de los valores obtenidos es muy amplia, debido a que puede incluir aspectos útiles para la salud, como así también determinar origen geográfico y edáfico de las muestras. Son una especie de “foto” o huella de la muestra según como ha crecido en el campo, bajo distintos rigores climáticos o disponibilidad de nutrientes, sin menospreciar la especie o especies también.

Para llevar a cabo toda la labor, las muestras deben ser procesadas (secadas en estufa de secado); se prosigue con una digestión ácida con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) asistida por microondas, las cuales se encargan de entregarle energía a la reacción. Para llevar a cabo el proceso de forma más rápida se realiza en vasos de politetrafluoroetileno y cerrados.

Una vez obtenida la alícuota, se somete a diluciones y a posteriori a la determinación de la concentración de estos metales mediante espectroscopía de absorción atómica y emisión atómica en llama (FAAS y FAES por sus siglas en inglés).

La técnica FAAS consiste en introducir un spray de la muestra líquida en una llama de acetileno, etano, o algún otro combustible para provocar la volatilización de los metales. A través de la llama se hace pasar un haz de luz de una lámpara del metal a determinar, a medida que la concentración sea mayor, habrá una mayor absorción de luz y por lo tanto, teniendo patrones de concentración conocida es posible determinar la concentración incógnita en el líquido proveniente de la muestra.

## Abstract

This work determined, in commercial samples of tea, the presence and multielemental concentration of some metal of the periodic table, within the determination range of the technique, i.e., for over detection limit and so far away it.

The utility and importance of the results obtained is very wide, because it can include aspect useful for health, as soon as to determinate geographical and soil origin of the samples. They are a “picture” or a footprint as such it has grown in the soil, under different climatic conditions or nutrients availability, without underestimating the species or species also.

To perform the work, the samples will be processed to obtain it bundle free and to take off the humidity in air drying oven; is continued with acid digestion with nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ) assisted by microwave, which are responsible for to give energy at the reaction. To perform the work more quickly it occurs in a closed polytetrafluoroethylene tube.

Once obtained the aliquots, undergo to dilutions and then to a determination of the concentration of this metals using flame atomic absorption and emission spectroscopy (FAAS and FAES)

The FAAS consist in the introduction of a spray of the liquid sample within the acetylene flame, ethane flame, or another fuel to bring it a volatilization of the metals. Through the flame a light ray of a special lamp made of the same metal to analyze. As the concentration is bigger, as major will be the light absorption and then, with patrons of well know concentration is possible to determinate the indeterminate concentration in the liquid of the sample and then in the tea.

## ÍNDICE

<b>1. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 EL TÉ (茶).....</b>	<b>3</b>
2.1.1 HISTORIA Y ORIGEN.....	3
2.1.2 CONTENIDO DE METALES.....	3
2.1.3 LÍMITES ESTABLECIDOS POR LEGISLACIÓN.....	4
2.1.4 ACEITES ESENCIALES.....	4
2.1.5 PRODUCCIÓN MUNDIAL.....	4
2.1.6 PRODUCCIÓN NACIONAL.....	5
2.1.7 PROPIEDADES SOBRE NUESTRO ORGANISMO.....	6
2.1.8 TIPOS DE TÉ ( <i>CAMELLIA SINENSIS</i> ).....	7
2.1.8.1 Te verde (綠茶).....	7
2.1.8.2 Te blanco (白茶).....	7
2.1.8.3 Oolong o azul (烏龍茶).....	8
2.1.8.4 Té negro (紅茶).....	8
2.1.8.5 Té amarillo (黃茶).....	8
2.1.8.6 Té rojo o pu-erh (普洱茶).....	8
2.1.9 PREPARACIÓN.....	8
2.1.10 OTROS TIPOS DE TÉ.....	9
2.1.10.1 Boldo.....	10
2.1.10.2 Principios activos.....	10
2.1.10.2.1 Principios activos.....	10
2.1.10.3 Cedrón.....	10
2.1.10.3.1 Principios activos.....	11
2.1.10.4 Tilo.....	11
2.1.10.4.1 Propiedades.....	11
<b>2.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA DIGESTIÓN DE MUESTRAS.....</b>	<b>12</b>
2.2.1 DIGESTIÓN POR VÍA SECA.....	12
2.2.2 DIGESTIÓN POR VÍA HÚMEDA EN RECIPIENTE ABIERTO.....	12
2.2.3 DIGESTIÓN POR VÍA HÚMEDA CON BOMBA.....	13
2.2.4 ABLACIÓN LASER.....	13
2.2.5 DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS.....	14
2.2.5.1 La digestión ácida.....	15
2.2.5.2 La asistencia con microondas a la digestión.....	15
2.2.5.3 Funcionamiento básico del magnetrón.....	15
1) PRODUCCIÓN Y ACELERACIÓN DE UN HAZ DE ELECTRONES EN UN CAMPO DE CORRIENTE CONTÍNUA.....	16
2) MODULACIÓN DE LA VELOCIDAD DEL HAZ DE ELECTRONES.....	17
3) FORMACIÓN DEL ESPACIO DE CARGA RODANTE.....	18
4) VERTIDO DE LA ENERGÍA EN EL CAMPO DE CORRIENTE ALTERNA.....	18
5) OSCILACIÓN TRANSITORIA.....	19
6) ACOPLAMIENTO DEL MAGNETRÓN.....	19
<b>2.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE METALES.....</b>	<b>20</b>
2.3.1 GENERALIDADES DE LA ESPECTROSCOPIA ATÓMICA.....	20
2.3.2 ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	20
2.3.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR LLAMA:.....	21

2.3.3.1 Estructura de la llama .....	22
2.3.3.2 Tipos de llamas utilizadas en la espectroscopia atómica .....	23
2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).....	24
2.3.4.1 La fuente de plasma acoplado inductivamente.....	24
2.3.4.2 Introducción de la muestra.....	25
2.3.5 FOTOMETRÍA DE LLAMA .....	25
2.3.6 COMPARACIÓN DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS.....	26
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. INSTRUMENTAL Y MATERIALES UTILIZADOS.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 INSTRUMENTAL .....	28
3.1.2 MATERIAL DE LABORATORIO .....	28
<b>3.2 PREPARACIÓN DE REACTIVOS, PATRONES Y MUESTRAS .....</b>	<b>28</b>
3.2.1 REACTIVOS .....	28
3.2.2 PREPARACIÓN DE LOS PATRONES DE CALIBRACIÓN.....	28
<b>3.3 MUESTRAS DE TÉ .....</b>	<b>29</b>
3.3.1 PRE-TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	29
3.3.2 DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS .....	29
<b>3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS METALES .....</b>	<b>29</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 OPTIMIZACIÓN DE LA DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS .....</b>	<b>30</b>
4.1.1: DIGESTIÓN 1.....	30
4.1.2: DIGESTIÓN 2.....	30
4.1.3: DIGESTIÓN 3.....	32
4.1.4: DIGESTIÓN 4.....	33
4.1.5: DIGESTIÓN 5.....	33
4.1.6: DIGESTIÓN 6.....	34
<b>4.2. COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE INFUSIONES .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3. MUESTRAS.....</b>	<b>35</b>
<b>4.4. ELEMENTOS CUANTIFICADOS DE LAS MUESTRAS.....</b>	<b>36</b>
4.4.1. CALCIO .....	38
4.4.2. MAGNESIO .....	41
4.4.3. HIERRO.....	43
4.4.4. MANGANESO.....	45
4.4.5. SODIO .....	47
4.4.6. POTASIO .....	48
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1 DEL PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2 DE LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS METALES.....</b>	<b>50</b>
<b>5.3 DE LA COMPOSICIÓN DE METALES EN DIFERENTES VARIEDADES DE TÉS.....</b>	<b>50</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>52</b>

## 1 Objetivos del trabajo

Desde el punto de vista de la alimentación humana, resulta relevante describir e informar si lo que se ingiere normalmente en el té, asequible en el mercado local, en forma de infusión se encuentra dentro de valores aceptables. Las metodologías analíticas para la determinación de los elementos propuestos, involucran la utilización de equipos e instrumental analítico de relevancia, tales como digestión asistida por microondas (MWD) y espectroscopía de absorción y emisión atómica (FAAS, FAES).

La digestión por microondas es hoy un método de preferencia para preparar muestras a ser posteriormente analizadas por absorción atómica, emisión atómica y plasma acoplado inductivamente, permitiendo mayor eficiencia y menores tiempos de digestión, que se traducen en mayor calidad de los resultados analíticos obtenidos.

Las determinaciones a realizar son importantes debido a que popularmente se consume té en gran medida como infusión en la alimentación, no solo en nuestro país sino alrededor de todo el mundo, ya que se calcula que el 80% de la población depende en gran medida de los medicamentos tradicionales derivados de plantas para su atención primaria de la salud.

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1) Optimizar el proceso de digestión asistida por microondas de las muestras de tés.
- 2) Determinar el contenido de metales, como Fe, Ca, Mg, Mn, K y Na presentes en tés comerciales utilizando las técnicas analíticas de espectroscopía de emisión atómica y absorción atómica.
- 3) Realizar un análisis comparativo del contenido de metales que poseen las diferentes variedades de tés analizados a fin de hallar una estimación de las cantidades medias de metales que consumen los habitantes de la ciudad de Santa Rosa, La Pampa.

## 2 Introducción

Actualmente vivimos en un mundo de alta competencia de producción de materias primas de alta calidad y a su vez se toma cada vez más en cuenta cómo afecta a la salud nuestra alimentación, ya sea a favor o en detrimento de su calidad. Por lo tanto, resulta de interés informar, la ingesta de ciertos elementos presentes en infusiones de té asequible en el mercado local, se encuentra dentro de valores aceptables. Las metodologías analíticas para la determinación de los elementos propuestos, involucran la utilización de equipos e instrumental analítico de relevancia, tales como digestión asistida por microondas (MWD) y espectroscopía de absorción y emisión atómica de llama (FAAS, FAES).

El proceso de digestión por microondas disminuye los tiempos del ataque ácido ya que se realiza en recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE) cerrados, lo que provoca un aumento en la temperatura y presión de los recipientes. Todo esto conlleva a que la energía entregada a la muestra y la agresividad del proceso sea mayor, facilitando por ende la etapa de preparación de la muestra como fase líquida con respecto a las digestiones en recipientes abiertos o por cenizas, debido a que llevan menos tiempo. El proceso de utilizar microondas consiste en hacer incidir una radiación electromagnética correspondiente al rango de las microondas sobre los recipientes de PTFE la cual atraviesa el polímero y llega al interior donde se encuentra la muestra sólida junto a la mezcla ácida para la digestión. Una vez realizadas las digestiones de los distintos tipos de té, se someten a la llama del FAAS y FAES para su cuantificación.

El presente trabajo determinó el contenido de metales en muestras de té comercial como magnesio, manganeso, calcio, sodio, potasio, hierro, cinc, cobre, níquel y cobalto, a fin de evaluar su contenido y eventual impacto que estos elementos podrían producir en un mediano o largo plazo por su incorporación a la alimentación humana. Las determinaciones a realizar son importantes debido a que popularmente el té, se consume en gran medida como infusión (alimentación) y también no solo en nuestro país sino alrededor de todo el mundo, se calcula que el 80% de la población depende en gran medida de los medicamentos tradicionales derivados de plantas para su atención primaria de la salud (Akerlele, 1993).

El té contiene metales, tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, hierro, vanadio, cromo, molibdeno, selenio, arsénico, bismuto, cadmio, etc. Su contenido se debe a que la planta por absorción radicular a través de las distintas vías apoplásticas, simplásticas o encapsulamiento radicular capta todo metal que esté en el suelo, dependiendo de la concentración del mismo, de las condiciones climáticas, de la genética de la planta, de la especie, etc. (Özcan & Akbulut, 2007).

Estos metales y otros más pueden estar presente en las plantas, a su vez a diferentes concentraciones y cada uno cumple una función vital para la planta: los macro y micro-nutrientes puede que perjudiquen al organismo vivo como es el caso del cadmio, plomo, arsénico y otros metales pesados. Pero la presencia de metales peligrosos para la vida, ya sea de la planta misma, de los animales que se alimentan de ella o nosotros al tomar la infusión significa necesariamente un riesgo para la salud, todo depende de en que concentración se hallen y las cantidades máximas permitidas.

## 2.1 El té (茶)

### 2.1.1 Historia y origen

El té es la bebida más popular del mundo después del agua. La costumbre de servir hojas de la planta del té (*Camellia sinensis*) para conferir un buen sabor al agua hervida se utilizó por primera vez en China hacia el año 250 a.C. y desde ese momento, se ha expandido a casi todas las regiones del mundo con una gran aceptación de los consumidores.

El té es una infusión de las hojas y brotes de la planta del té. La palabra té es de etimología china (chino: 茶, pinyin: chá), que tiene varias pronunciaciones según el dialecto chino utilizado. De ellas, dos se exportaron a otros países: "cha" y "te". Algunas lenguas tomaron la forma "te", como el español, el francés, el italiano y el inglés. Otras tomaron la forma "cha", como el árabe, el portugués, el japonés y el ruso.

La infusión de té se prepara con las yemas foliares y las hojas jóvenes de la planta de té. El aroma y la denominación comercial de cada variedad están determinados por la edad de las hojas. Una vez recogidas, las hojas se secan de inmediato para elaborar los té verdes o se secan de forma parcial y a continuación se fermentan para elaborar los numerosos tipos de té negro. En particular un tipo especial de té, el '*oolong*' se quema parcialmente en un horno y a continuación se trata con vapor, por lo que se considera intermedio entre las variedades negras y verdes.

El té surge a partir de la historia china de Shen Nung, emperador y herbalista, a quien le cayeron hojas de té en el agua hervida que tenía para tomar, ya que existía una orden imperial de hervir toda agua de consumo para potabilizarla como conocemos hoy en día.

### 2.1.2 Contenido de metales

El té no contiene calorías, pero sí varias vitaminas y minerales, incluyendo flúor, que ayuda a proteger el esmalte de los dientes de las caries y fortalece los huesos. Las sales minerales en el té son de sodio, potasio, y níquel.

También contiene cobre, manganeso, magnesio, fósforo y calcio, aunque algunas de ellas pierden su solubilidad con el envejecimiento de las hojas. También puede encontrarse Ba, Ce, Co, Cr, Fe, La, Pb, Sr y Zn (Derya, 2008) (Fernández-Cáceres, Martín, Pablos, & González, 2001)(Chan (2003)) (Chong Wei Jin, 2005) (Xie, Von Bohlen, Klockenkamper, Jian, & Günther, 1998).

### 2.1.3 Límites establecidos por legislación

En el Código Alimentario Argentino (CAA), hasta la fecha, no se declaran límites permisibles en cuando al contenido de metales en muestras de té. Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece los siguientes límites permisibles en hierbas para infusiones (World Health Organization (WHO)):

Plomo: 10 mg/kg

Cadmio: 0,3mg/kg

Cromo: 120 mg/kg

Arsénico: 4 mg/kg

### 2.1.4 Aceites esenciales

El aceite esencial destilado del té es de color amarillo y posee un fuerte olor, que es la causa de los aromas del té. Además contiene taninos catéquicos y derivados polifenólicos, como los flavonoides kenferol, quercetol y miricetol.

Los componentes más conocidos del té, y los más apreciados por su efecto, son sin duda las bases xánticas, fundamentalmente la cafeína, aunque también contiene teofilina y teobromina. Se encuentran varios reportes que sustentan una relación inversa entre la ingesta de flavonoides y las enfermedades en la arteria coronaria (Ishikawa, T.; Suzukawa, M.; Yoshida, H.; Ayaori, M.; Nishiwaki, M.; Yonemura, A.; Hara, Y.; Nakamura, H. (1997)) (INNATIA).

### 2.1.5 Producción mundial

La producción de té no ha dejado de aumentar desde los años 60, pasando de 1,1 millones de toneladas de media en la década de los 60 a 1,55 millones de toneladas en los años 70. La tasa de crecimiento de la producción se aceleró en los ochenta para generar un nivel de producción anual media de 2,19 millones de toneladas. (UNCTAD - United Nations Conference on Trade and Development).

Los rendimientos mundiales también han aumentado significativamente en los últimos años como se observa en la **Tabla 1**. Por lo que se refiere a la distribución de la producción, el té negro (el más consumido en Europa, la India y Norte América) representa actualmente casi 80% del consumo mundial, el té verde representa algo menos del 18% y en cuanto al té de *oolong* (productos y sopas principalmente en China y Japón) representa alrededor 2% del consumo mundial. En la actualidad, aproximadamente 40 países cultivan té. Sin embargo, solamente tres de ellos proporcionan la mitad de los té verdes y negros consumidos en el mundo: India, China (produce más o menos el 70% del té verde mundial) y Sri-Lanka. Les siguen productores como Kenia, Turquía, Indonesia y Japón (UNCTAD - United Nations Conference on Trade and Development).

País	2008 (tm)	2009 (tm)	2010 (tm)
 <a href="#">China</a>	1,274,984	1,375,780	1,467,467
 <a href="#">India</a>	987,000	972,700	991,180
 <a href="#">Kenia</a>	345,800	314,100	399,000
 <a href="#">Sri Lanka</a>	318,700	290,000	282,300
 <a href="#">Turquía</a>	198,046	198,601	235,000
 <a href="#">Vietnam</a>	173,500	185,700	198,466
 <a href="#">Irán</a>	165,717	165,717	165,717
 <a href="#">Indonesia</a>	150,851	146,440	150,000
 <a href="#">Argentina</a>	80,142	71,715	88,574
 <a href="#">Japón</a>	96,500	86,000	85,000
<b>Total</b>	4,211,397	4,242,280	4,518,060

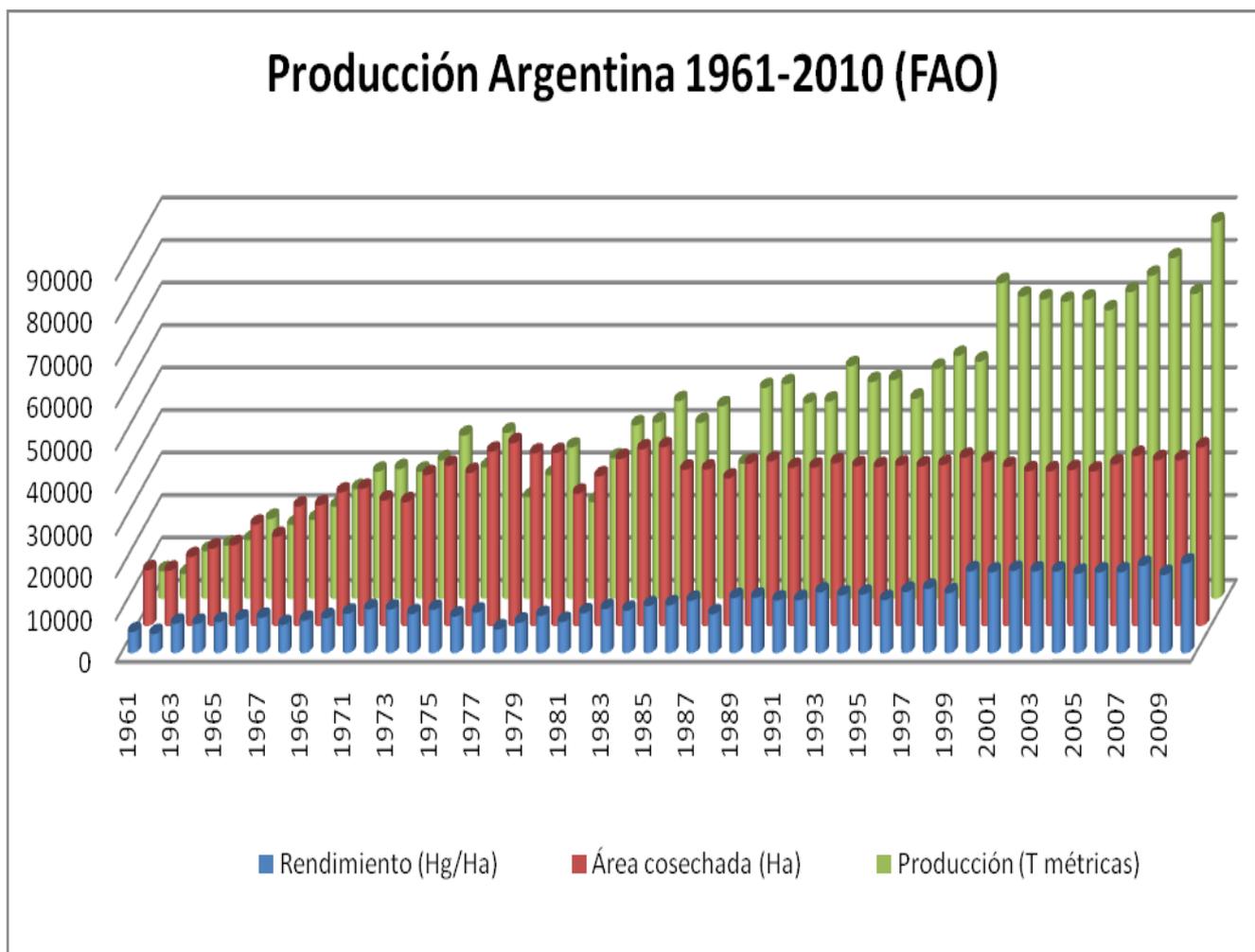
*Tabla 1: Producción mundial en los últimos años.*

### 2.1.6 Producción nacional

Argentina dispone de modernas técnicas de cultivo que posibilitan una actividad económica, ecológica y socialmente sustentable. La producción argentina de té es de 60000 toneladas anuales. La tendencia creciente del nivel de producción, ha sido consecuencia de la confluencia de dos factores, desde lo productivo, las buenas condiciones climáticas y la mejor utilización de prácticas de cultivo y, desde lo comercial, el aumento de la demanda de los principales países compradores.

En el exterior, el té argentino es considerado de llanura, porque se desarrolla entre los 250 y los 300 metros sobre el nivel del mar (Ministerio de Relaciones Exteriores y Culto De la República Argentina).

En la **Figura 1**, se aprecia que la producción argentina, en casi medio siglo, ha tendido a un crecimiento lineal con el avance del tiempo, pero se observan dos etapas: la primera desde 1961 hasta comienzos del 80' donde la producción se ve incrementada por el aumento de tierras cultivadas y la segunda a partir del 80' donde la producción se incrementa debido al aumento en rendimiento por la implementación de tecnologías.



*Figura 1: Producción argentina 1961-2010 (FAO).*

### 2.1.7 Propiedades sobre nuestro organismo

Dentro de las propiedades atribuidas al té se pueden citar (Hamilton, 2001) (Inoue, Tajima, Mizutani, Iwata, & Miura, 2000) (Miyazawa, 2008) (Suminori, Koichi, Nariaki, Fumio, & Koji, 1992) (Muramatsu, Fukuyo, & Hara, 1986):

- ✓ Detiene el envejecimiento celular por su contenido en polifenoles.
- ✓ Anticancerígeno por su efecto antioxidante.
- ✓ Disminuye el riesgo de enfermedades cardiovasculares.
- ✓ Inhibe la absorción del colesterol.
- ✓ Eficaz antibacteriano, reduce la placa bacteriana y el mal aliento.
- ✓ Ayuda a reducir grasas ya que disminuye la absorción del colesterol de la dieta y la reabsorción de ácidos biliares.
- ✓ Inhibe el aumento de la presión sanguínea, la acumulación de azúcar en sangre y la agregación plaquetaria.
- ✓ Ayuda a aumentar las defensas del organismo.

### 2.1.8 Tipos de té (*Camellia sinensis*)

Si bien el té es la infusión de hojas de *Camellia sinensis*, es común que popularmente se use el mismo nombre para otras infusiones hechas a partir de otras plantas. También en la China central, a veces se llama "té", al agua caliente natural. Como la variedad, tipos de té, plantas a usar y procesos de producción son muy amplios se detallarán las más comunes infusiones de té (té verde y de cebada).

Los siguientes tipos de té son solo algunos ejemplos de tés más utilizados. Podemos sumar que en nuestro país no se detalla que tipo de té es cada uno, por ejemplo, té verde se identifica como tal pero no es así, ya que en las culturas orientales hay varias subdivisiones de té verde dependiendo de qué lugar de produce, si las hojas han estado a la sombra los últimos días de la cosecha o no y otros aspectos que se pierden en nuestro país y no son tenidos en cuenta por parte del consumidor. Algunos ejemplos son Longjing, Biluochun, Huang, Shan, Mao, Feng (Zhongren & Huiling).

#### 2.1.8.1 Te verde (綠茶)

Es un tipo de té (*Camellia sinensis*) que ha tenido mínima oxidación durante su procesado, a diferencia del té negro.

#### 2.1.8.2 Te blanco (白茶)

Es un té levemente oxidado, cultivado y cosechado exclusivamente en China, primariamente en la provincia de Fujian. Se obtiene de delicadas yemas y hojas jóvenes de la planta *Camellia sinensis* originaria de China. Estas yemas y hojas se las seca a los rayos del sol y son ligeramente procesadas para prevenir la oxidación o la futura fermentación. Esto preserva las características de sabor del té blanco.

### 2.1.8.3 Oolong o azul (烏龍茶)

Se encuentra entre el té verde y el té negro en cuanto a oxidación. Presenta un sabor más parecido al té verde que al negro, ya que no tiene el aroma dulce y rosáceo del té negro ni las fuertes notas herbales del té verde.

### 2.1.8.4 Té negro (紅茶)

Se encuentra oxidado en mayor grado que las variedades de té verde, oolong y té blanco. Las cuatro variedades indicadas se preparan con hojas de *Camellia sinensis*. El té negro generalmente posee un aroma más fuerte y contiene más cafeína que otros té con menores niveles de oxidación. Mientras que el té verde por lo general pierde su sabor al cabo de un año, el té negro lo retiene por varios años. Por esta razón, el té negro ha sido desde hace mucho tiempo un artículo de mercadeo, e incluso el té negro compactado en ladrillos sirvió como moneda de facto en Mongolia, Tíbet y Siberia hasta el Siglo XIX (Bressett, 2011).

### 2.1.8.5 Té amarillo (黃茶)

Este tipo de té está entre el blanco y el verde. Se obtiene mediante un corto proceso de fermentación que se frena con calor seco. Al estar tan poco fermentado se consigue un color, aroma y sabor suave y muy delicado diferente al de los otros té.

### 2.1.8.6 Té rojo o pu-erh (普洱茶)

Se trata de un té inusual en China, a pesar de que sea éste país el mayor productor del té rojo o *pu-erh* del mundo. Fue consumido única y exclusivamente por la nobleza china cientos de años atrás, a diferencia de otros té, que suelen consumirse tras su recolección, el proceso de fermentación de esta variedad de *Camellia sinensis* puede durar de 2 a 60 años en barricas de roble, lo que hace que las hojas alcancen un color cobrizo como así también la infusión. Es muy raro encontrar té rojo de 50 años y suele haber agregados (al igual que el vino) que indican las diferentes calidades que ha habido en las cosechas de cada año. El té *pu-erh* se adquiere en una especie de empaquetamientos compactos (ladrillo de té) que se desintegran antes de su preparación.

## 2.1.9 Preparación

Para preparar una agradable, placentera y cautivante infusión de té es necesario elegir un buen té en cuanto a calidad, preparación, tiempo de cosecha y forma de producción, tiempo de exposición al sol antes de la cosecha, etc. como se puede apreciar en **Tabla 2**.

Otros elementos determinantes son la temperatura y el tiempo de exposición en el agua según el tipo de té (Zhongren & Huiling) (INNATIA, 2011)

	Temperatura del agua	Infusión	g / 15 cl.
<b>Tés blancos</b>	70°C - 80°C	8 - 10 min.	4 - 6 g
<b>Tés verdes:</b>	-	-	-
<b>Tés verdes chinos primicios</b>	70°C	3 - 5 min.	4 - 6 g
<b>Otros té verdes chinos</b>	80°C	3 - 4 min.	2,5 - 4 g
<b>Té verde japonés</b>	50 - 90°C	1 - 3 min.	4 - 8 g
<b>Oolongs</b>	95°C	5 - 7 min.	2,5 - 5 g
<b>Tés negros:</b>	-	-	-
<b>Té negro de China</b>	95°C	4 - 5 min.	2,5 g
<b>India, Darjeeling de primavera</b>	95°C	2 - 3 min.	2,5 - 4 g
<b>India, otras cosechas de Darjeeling</b>	95°C	3 - 5 min.	2,5 g
<b>India, Assam</b>	95°C	3 - 5 min.	2,5 g
<b>Sri Lanka y otros orígenes</b>	95°C	4 - 5 min.	2,5 g
<b>Hojas rotas</b>	95°C	3 - 5 min.	2 g
<b>Fannings (té ajado)</b>	95°C	2 - 5 min.	2 g
<b>Té oscuro:</b>	95°C	4 - 5 min.	2,5 g
<b>Tés perfumados:</b>	-	-	-
<b>A base de té negro</b>	95°C	4 - 5 min	2,5 g
<b>A base de té Oolong</b>	95°C	5 - 7 min	2,5 g
<b>A base de té verde</b>	95°C	3 - 4 min	3 - 5 g

*Tabla 2: Temperaturas para la infusión.*

### 2.1.10 Otros tipos de té

Es tan amplio el uso del té a lo largo de la historia y la geografía que también se llama “té” a otras infusiones a partir de otras plantas tales como:

### 2.1.10.1 Boldo

El boldo (*Peumus boldus*) es una especie monotipo del género *Peumus*, de la familia de las *Monimiáceas*, árbol endémico del centro de Chile, de las sierras centrales de Argentina, y de la sierra sur de Perú. Sus hojas, que tienen un fuerte aroma vegetal, se utilizan con propósitos culinarios y medicinales, sobre todo en América Latina. El boldo está emparentado con los árboles de la familia *Lauraceae*, que se utilizan también por sus propiedades aromáticas, tales como la canela y el laurel.

#### 2.1.9.1.2 Principios activos

- ✓ Aceite esencial con componentes monoterpénicos (alcanfor)
- ✓ Alcaloides benciltetrahydroisoquinoleínicos con núcleo aporfinoide (0,2-0,5%), siendo el mayoritario la boldina: la boldina, tiene efectos coleréticos, colagogos, diuréticos y es hepatoprotector; presenta también concentraciones menores de otros alcaloides, especialmente isoboldina y laurotenina. De las hojas se extrae también un 2% de aceite esencial, fuertemente aromático, rico en eucaliptol y ascaridol.
- ✓ En altas dosis su consumo puede ser sedante, pero el 4-terpineol presente en el aceite es irritante, y el ascaridol puede ser tóxico en altas concentraciones

### 2.1.10.2 Manzanilla

La manzanilla o camomila común o romana (*Chamaemelum nobile*, sin. *Anthemis nobilis*) es una hierba perenne de la familia de las *Asteráceas*, nativa de Europa, de tallo procumbente de hasta 25 cm de largo, glabro o suavemente pubescente y forma matas densas (Committee On Herbal Medicinal Products (HMPC)).

#### 2.1.10.2.1 Principios activos

El aceite esencial es rico en camazuleno, ácido tíglico y varios sesquiterpenos; contiene además ácido antémico, atesterol, antemena y taninos. Puede provocar dermatitis de contacto en personas sensibles y se han informado casos de anafilaxis entre alérgicos.

### 2.1.10.3 Cedrón

El cedrón o *Aloysia triphylla* (mejor *A. citrodora*), luisa o verbena de Indias, es una especie de la familia *Verbenaceae*, se caracteriza por un aroma que recuerda al del limón. Es originaria de Sudamérica, donde crece de forma silvestre.

Se cultiva con mucha profusión en jardines, pero el desarrollo de la misma requiere un clima soleado y húmedo. Se utiliza en gastronomía como especia y para preparar una infusión digestiva y refrescante.

#### **2.1.10.3.1 Principios activos**

Las hojas y tallos del cedrón son ricos en un aceite esencial, cuyo componente principal es el citral, responsable de su aroma, y que contiene además limoneno, linalol, cineol, terpineol, y cariofileno, un aldehído sesquiterpénico al que se atribuye acción eupéptica y espasmolítica.

La infusión, utilizando entre 5 y 20 g de cedrón, se usa como digestivo, carminativo y antiespasmódico, para casos de dispepsia o dolores de estómago. Se la consume también como sedante ligero. Posee una importante cantidad de melatonina, sustancia que se usa como relajante natural y que favorece el sueño nocturno. Los componentes usados en infusión se recogen dos veces al año, a fines de la primavera y comienzos del otoño. Se emplean las hojas tiernas y las sumidades floridas.

#### **2.1.10.4 Tilo**

Los tilos es un género de árboles de la familia de las *Malváceas* (anteriormente clasificados en su propia familia, las *Tiliáceas*), son árboles nativos de las regiones templadas del hemisferio norte. Comprenden unas treinta especies, que se distribuyen a lo ancho de Asia, Europa y el oriente de Norteamérica; se cultivan con alguna frecuencia en el hemisferio sur como ornamentales. Existen además numerosos híbridos espontáneos y artificiales, un factor que dificulta la elaboración de una taxonomía precisa para la especie. Son árboles de buen volumen de crecimiento y que llegan a vivir hasta 900 años, alcanzando entre 20 y 40 m de altura, con fustes rectos de hasta un metro de diámetro, caducifolios.

##### **2.1.10.4.1 Propiedades**

Tiene propiedades antiespasmódicas, somníferas y relajantes, aunque sus efectos dependen de la persona que lo consuma. La infusión se prepara utilizando las flores del tilo.

El té de tilo es efectivo para relajarse y combatir el insomnio. También se puede agregar al agua de la tina para un baño relajante antes de acostarse. Otro de los usos del té de tilo es para bajar la fiebre.

Las flores de tilo contienen flavonoides que actúan en las glándulas sudoríparas, haciendo que la persona sude y baje la fiebre. El tilo también se usa para regenerar el hígado, ya que estimula el flujo y el drenaje de la bilis a través del hígado. Además, se cree que es muy efectivo para descongestionar y restaurar la salud de este órgano.

Muchos herbolarios afirman que el tilo es una buena alternativa a las medicinas convencionales que a veces son muy fuertes para el hígado. El té de tilo no es recomendable para personas que padecen del corazón. No hay muchas investigaciones sobre las contraindicaciones o efectos secundarios del tilo.

## 2.2 Métodos utilizados para la digestión de muestras

### 2.2.1 Digestión por vía seca

Consiste en varias etapas de calentamiento, las primeras de secado entre 105°C y 150°C, luego una pre-calcinación entre 400°C y finalmente se calcina entre 450°C y 550°C si se quiere determinar elementos volátiles o sino se realiza a 800°C. Lo ventajoso de este método es que es más económico y sencillo que la gran mayoría del resto pero es laborioso, lleva bastantes horas realizar todo el proceso, se pueden perder elementos, puede haber contaminación cruzada con las diferentes etapas del proceso y a su vez es posible la generación de óxidos refractarios que son difíciles de solubilizar. Otra desventaja es que hay que utilizar una mayor relación de ácidos por cantidad de muestra, para luego disolver las cenizas, que con respecto a otros métodos. Si tomamos todas estas desventajas podemos concluir que para el análisis de rutina en laboratorios se elevan los costos por muestra tanto en gasto de tiempo y energía eléctrica, como se puede observar en **Figura 2** la alta temperatura en una mufla típica.



Figura 2: Mufla.

### 2.2.2 Digestión por vía húmeda en recipiente abierto

Consiste en una mineralización en recipientes de vidrio tapados por un vidrio reloj, como se observa en **Figura 3**, o en matraces tipo Kjeldahl con ácido nítrico por varias horas y a diferentes temperaturas. Es un método que evita la formación de compuestos volátiles (especialmente de As, Se y Sb), además se pueden digerir compuestos organometálicos más resistentes.

El único elemento que se pierde con este método de digestión es el Hg. Pero si consideramos que todo el proceso se realiza en 18 horas tenemos serios problemas de tiempo, como así también la pobre repetitividad y reproducibilidad.



Figura 3: Digestión ácida.

Desde el punto de vista ecológico y laboral es un problema la gran cantidad de óxidos de nitrógeno que se emanan al ambiente.

### 2.2.3 Digestión por vía húmeda con bomba

Tienen la ventaja de poder realizar la mineralización durante la noche, se pueden digerir muestras especiales y grandes pesos. Para muestras difíciles como carburo de silicio (SiC) se puede prolongar el tiempo de digestión en días, lo cual no es posible en sistemas por microondas. Frente a los microondas se puede digerir una mayor cantidad de muestra (alrededor de 2g) (Berghof). Los recipientes son en su interior de PTFE como se observa en **Figura 4**.



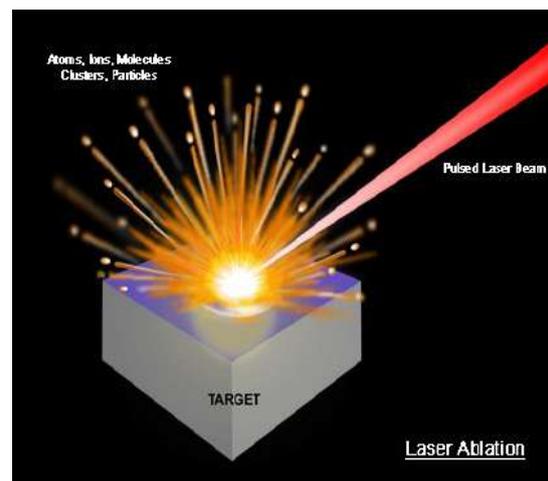
*Figura 4: Digestión con bomba.*

### 2.2.4 Ablación láser

La ablación láser se utiliza para analizar superficies y capas superficiales de distintos materiales mediante el enfoque de un haz de luz de un láser sobre la superficie, tiene como ventaja que no se usan disolventes, es poco contaminante visto desde el punto medioambiental.



*Figura 5: Cráter formado por ablación láser.*



*Figura 6: Ablación láser.*

El área a analizar puede medir unos pocos nanómetros, es relativamente fácil de automatizar y no se altera la muestra original por lo cual puede ser utilizado en pinturas u obras de arte de elevado costo monetario sin estropearlas, lo cual no es posible con otras técnicas pero es muy caro en cuanto a instrumental y no es aplicable para analizar la muestra en su totalidad sino que su enfoque es en

superficie como se observa en la imagen generada por microscopía electrónica en **Figura 5** y su representación gráfica en **Figura 6**.

### 2.2.5 Digestión asistida por microondas

El método de la digestión ácida posee la ventaja que permite mineralizar y posteriormente analizar una gran variedad de muestras como: metales, aleaciones, suelo, pelo, aguas, materiales orgánicos, polímeros, alimentos, etc., con una cantidad pequeña de ácido con respecto a la cantidad de muestra, si lo comparamos con los demás métodos como la digestión seca y húmeda en recipiente abierto. Por lo tanto, se mejora la sensibilidad y selectividad de metales en el líquido a analizar, facilita la cuantificación y se evitan pérdidas de elementos volátiles ya que el recipiente es cerrado.

Al final del proceso, los recipientes se enfrían a temperaturas menores a los 50°C disminuyendo la presión interna. Al realizarse la digestión en recipientes cerrados aumenta la presión y se alcanzan temperaturas más altas sobre el punto de ebullición a presión atmosférica, lo que hace que disminuya el tiempo de reacción, siendo ésta una ventaja importante (Anton Paar).

También las variables presión, temperatura interna y temperatura del recipiente se miden “*on-time*” o “*real time*”, es decir, constantemente, segundo a segundo desde que inicia hasta que termina el proceso, permitiendo al usuario ver si se produjo algún problema en algún recipiente como así también tornar el proceso lo más repetible y reproducible posible, permitiendo un mejor manejo intra e inter-laboratorio. Los tiempos de digestión pueden llevarse a cabo entre media hora y una hora, lo cual es bastante rápido. Si el laboratorio cuenta con vasos paralelos se puede hacer un trabajo en tándem y realizar todo el proceso, teniendo en cuenta el pesado de muestra, agregado de ácido y lavado del recipiente en una hora, aproximadamente, lo cual se refleja en una alta cantidad de tratamiento de muestras.

Desde el punto de vista de la seguridad es bastante bueno para el operario, si bien los contaminantes se producen igual, se envían fuera del laboratorio por lo que hace que el trabajador no esté expuesto a este peligro.

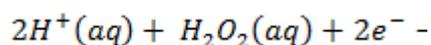
Los gases son eliminados por una manguera al medio ambiente pero puede ser acoplado a algún método de recaptura si la industria o el laboratorio lo requiere para preservar el medioambiente, con lo cual, los demás métodos, salvo el de ablación laser y de bombas quedan relegados en el camino.

Como desventaja se presenta el alto costo inicial de adquirir uno de estos equipos pero que se justifica o amortiza a lo largo del uso, y si se quiere trabajar a niveles traza es de gran utilidad.

### **2.2.5.1 La digestión ácida**

Las muestras sólidas de té deben ser tratadas con una mezcla de ácidos y oxidantes para ser introducidas en las llamas de los equipos de emisión atómica y de absorción atómica.

Este tratamiento asegura la destrucción total de la materia orgánica y deja en solución los metales que son los elementos de interés. El ácido nítrico es un ácido fuerte y a su vez un oxidante energético por poseer el anión nitrato. El peróxido de hidrógeno en medio ácido actúa como un potente oxidante mediante la siguiente reacción:



### **2.2.5.2 La asistencia con microondas a la digestión**

Según la física moderna, el portador de la radiación electromagnética es el fotón ( $\gamma$ ), el cual tiene una carga y masa de cero o con cotas superiores aceptadas de (The Review of Particle Physics, 2011):

$$\text{Masa: } m < 6 \times 10^{-17} \text{ eV}$$

$$\text{Carga: } q < 5 \times 10^{-30} \text{ e}$$

La energía está determinada por la siguiente ecuación:

$$E = h c / \lambda$$

Siendo E la energía, h la constante de Plank, c la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda. Se le atribuye una longitud de onda que para el caso de las microondas van desde los 300 MHz hasta los 300 GHz

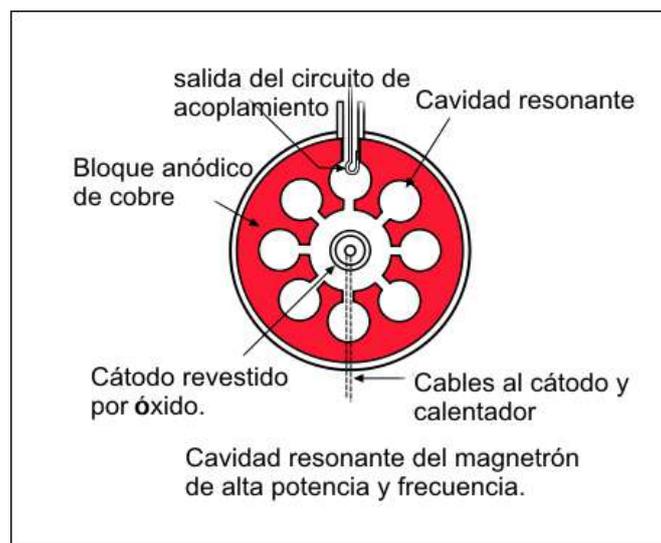
Esta energía asociada al portador genera, interacciones en la materia del tipo rotacional, debido a que las moléculas como el agua tienen un momento eléctrico dipolar y al estar presentes en el campo electromagnético de las microondas, tienden a alinearse con el campo, el cual oscila y por ende varían constantemente hacia donde se van a orientar espacialmente, se producen choques dispersando la energía como calor en un proceso que se llama relajación vibracional.

### **2.2.5.3 Funcionamiento básico del magnetron**

El magnetron es el corazón del equipo Multiwave 3000 de Anton Paar para realizar las digestiones, es el encargado de entregar la energía a las alícuotas de muestras para calentarlas.

En el centro del magnetrón se encuentra un filamento revestido por un óxido, el cual al calentarse por encima de los 1000 K a 3000 K debido a que se le aplica una diferencia de potencial de 3,5 V de corriente continua, por efecto termoiónico desprende electrones.

Los metales cuentan con electrones libres capaces de moverse de un átomo a otro llamados “mar de electrones” de forma libre; al aumentar la energía vibracional por aumento de la temperatura, algunos pueden escapar de la superficie y viajar al ánodo en forma rectilínea pero realmente no realizan una trayectoria en línea recta porque el magnetrón cuenta con un potente campo magnético que los hace mover en forma circular y al pasar cerca del ánodo donde están las cavidades resonantes que producen las oscilaciones de alta frecuencia, que escapan por la antena (salida del circuito) y son dirigidas como microondas hacia la muestra a calentar. En la **Figura 7** se observan las partes de un magnetrón.

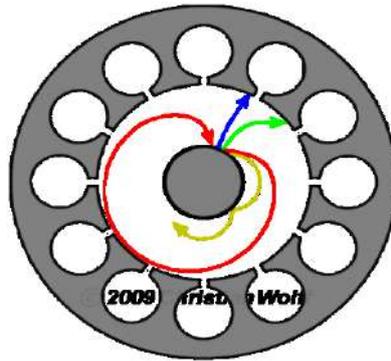


*Figura 7: Partes de un magnetrón.*

Las cuatro fases de funcionamiento del magnetrón, son las siguientes:

### 1) Producción y aceleración de un haz de electrones en un campo de corriente continua

Cuando no existe un campo, al calentar el cátodo resulta en un movimiento de los electrones en línea recta como lo señala la flecha azul de **Figura 8**. A medida que la fuerza del campo magnético se incrementa, la trayectoria del electrón se hace cada vez más curvada. Cuando el valor del campo crítico se alcanza, como lo muestra la flecha roja, los electrones son desviados lejos de la placa y la corriente de placa luego cae rápidamente a un valor muy pequeño.



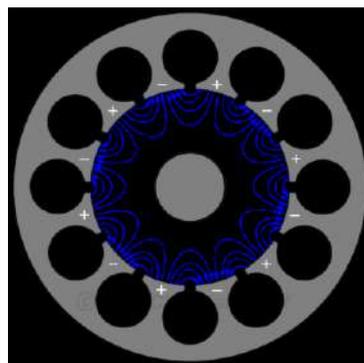
*Figura 8: Trayectoria de los electrones acorde al campo magnético.*

Cuando el magnetrón se ajusta al valor crítico de la corriente de placa puede producir oscilaciones en frecuencias de microondas. Si se sigue aumentando el campo magnético, la corriente vuelve a caer a cero como indica la flecha amarilla.

## 2) Modulación de la velocidad del haz de electrones

El campo eléctrico en el oscilador es producto de un campo de corriente alterna y continua representado con líneas azules en **Figura 9**. El campo de corriente continua se extiende radialmente desde el segmento adyacente del ánodo hacia el cátodo. En la figura se observa un máximo de oscilación del campo de corriente alterna. Los electrones que viajan hacia un segmento con momento positivo son acelerados y los que se mueven hacia uno negativo, disminuyen su velocidad.

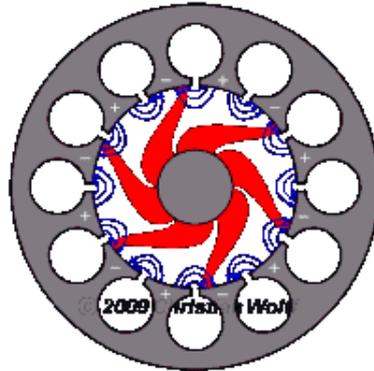
Hay que tener en cuenta que cada segmento va variando debido a que se encuentra en un campo de corriente alterna.



*Figura 9: Campo eléctrico de alta frecuencia.*

### 3) Formación del espacio de carga rodante

La acción en conjunto de varios electrones volviendo al cátodo mientras que otros se están moviendo hacia el ánodo forma un patrón, señalado con rojo en **Figura 10**, parecido a los rayos de una rueda en movimiento conocido como una "carga espacial de ruedas". Este "espacio" rota con una velocidad angular de 2 segmentos por ciclo de corriente alterna.



*Figura 10: Carga espacial de rueda.*

Esta relación de fase permite la concentración de electrones para proporcionar continuamente energía para sostener las oscilaciones de la radiofrecuencia. Uno de los rayos es sólo un segmento de ánodo que se carga un poco más negativamente. Los electrones se retrasan y pasan su energía al campo de corriente alterna. Este estado no es estático, ya que tanto el campo eléctrico alternante como la rueda circulan de forma permanente. La velocidad tangencial de los rayos de electrones y la velocidad de ciclo de la onda deben ser llevadas en conjunto.

### 4) Vertido de la energía en el campo de corriente alterna

Un electrón que se mueve contra un campo eléctrico es acelerado por el campo y toma la energía del mismo. Por el contrario, un electrón entrega energía a un campo y se ralentiza si se está moviendo en la misma dirección que el campo (positivo a negativo). Todo esto se debe a que aparece una fuerza tangencial a su movimiento de acuerdo a la ecuación:

$$\vec{F} = q\vec{E}$$

Cómo la carga ( $q$ ) del electrón es negativa, la fuerza aparece en sentido contrario al vector campo eléctrico. El electrón pasa energía a cada cavidad a medida que pasa el tiempo y llega al ánodo cuando su energía se consume. Así, el electrón ha ayudado a mantener las oscilaciones porque se ha tomado la energía del campo de corriente continua y se lo ha entregado al campo de corriente alterna.

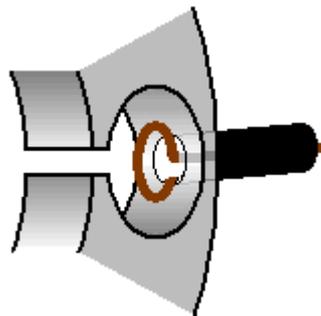
## 5) Oscilación transitoria

Los electrones son los portadores de carga: durante el sobrevuelo a una brecha, le emiten una pequeña parte de la energía a las cavidades. El resonador de cavidad comienza a oscilar en su frecuencia de resonancia natural. Inmediatamente se inicia la interacción entre este campo de radiofrecuencias (RF) con una baja potencia inicial y el haz de electrones. Los electrones son adicionalmente influenciados por el campo alterno. Se inicia el proceso descrito en la secuencia de la fase 1 a 4 de la interacción entre el campo de RF y los electrones recientes modulados en velocidad. Desafortunadamente, la oscilación transitoria no comienza con una fase predecible.

Cada oscilación transitoria se produce con una fase aleatoria. Los pulsos de transmisión que son generados por un magnetrón, no son coherentes.

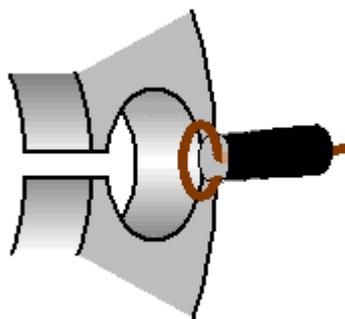
## 6) Acoplamiento del magnetrón

La energía (en forma de radiofrecuencia) se puede emitir desde un magnetrón por medio de un rizo de acoplamiento. A frecuencias inferiores a 10.000 MHz, el rizo de acoplamiento está hecho doblando el conductor interno de una línea coaxial en un rizo. El rizo es entonces soldado al extremo del conductor exterior de modo que se proyecta en la cavidad, como se observa en la **Figura 11**:



*Figura 11: Rizo para bajas frecuencias.*

Localizando el rizo en el extremo de la cavidad, como detalla en la **Figura 12**, sirve para obtener frecuencias más altas.



*Figura 12: Rizo para altas frecuencias.*

Por último, al extremo del rizo se coloca una antena para concentrar el haz de radiofrecuencia.

## **2.3 Técnicas espectroscópicas para la cuantificación de metales**

### **2.3.1 Generalidades de la Espectroscopía Atómica**

La espectroscopia atómica se basa en la absorción y emisión por átomos o iones elementales. Hay dos regiones del espectro que dan información atómica, la ultravioleta/visible y la de rayos X.

Los espectros atómicos ultravioleta y visible se obtienen mediante un adecuado tratamiento térmico, ya sea por una llama o un plasma, este último es un gas muy caliente formado por iones y electrones libres, que convierten los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La emisión o absorción de la mezcla gaseosa resultante sirve a continuación para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra.

Estos procedimientos se han aplicado a la determinación de más de 70 elementos con sensibilidades cuyo intervalo se encuentra entre las partes por millón a las partes por billón. Además, los métodos espectroscópicos atómicos están entre los procedimientos analíticos más selectivos y presentan también las ventajas de la rapidez y comodidad.

Los componentes básicos de los equipos son: una fuente, un monocromador, rendijas y detector.

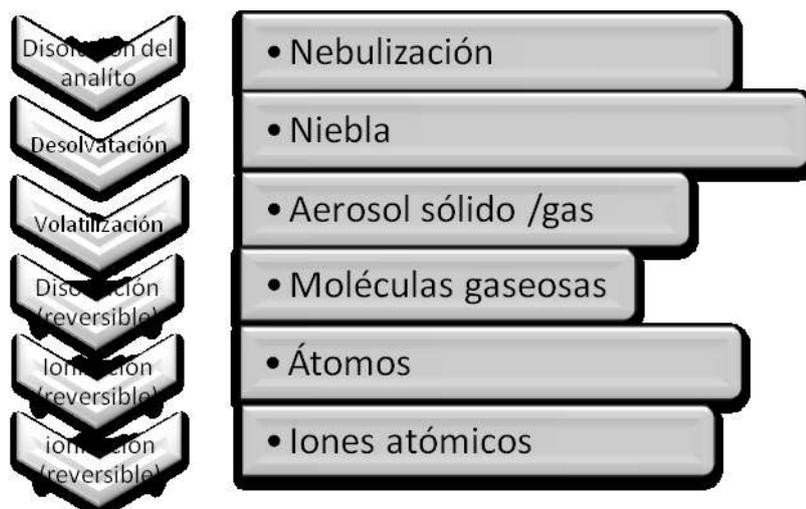
### **2.3.2 Atomización de la muestra**

Para conseguir que los átomos absorban o emitan radiación es necesario reducir la muestra al estado atómico. En general los atomizadores son de dos tipos, continuos y discretos.

En los primeros, la muestra líquida se introduce en el atomizador a una velocidad constante dentro de un sistema nebulizador, como lo es el caso de un dispositivo de vidrio que hace mover a gran velocidad el combustible gaseoso o el comburente por el borde del capilar. Si el fluido gaseoso

se mueve a gran velocidad por encima del capilar, genera una disminución de la presión y succiona al líquido para luego generar un spray o niebla. La señal espectral es, por tanto, constante en el tiempo. Con los atomizadores discretos, una cantidad medida de la muestra se introduce como un bolo de líquido o de sólido. La señal espectral en este caso alcanza un valor máximo y luego disminuye a cero cuando el vapor atómico abandona la región calentada.

En la **Figura 13** se observan las etapas o los procesos que tienen lugar durante la atomización



*Figura 13: etapas del proceso de volatilización en llama.*

### 2.3.3 Espectroscopía óptica de absorción atómica por llama:

La espectroscopía de absorción atómica de llama ha sido, hasta hace poco tiempo, el más utilizado de los métodos espectrales atómicos debido a su simplicidad, efectividad y bajo coste relativo. Sin embargo, esta posición prominente está siendo sustituida por la espectroscopía de plasma. (Harris, 2007). En la **figura 14** se observa un quemador de flujo laminar con todos sus componentes.

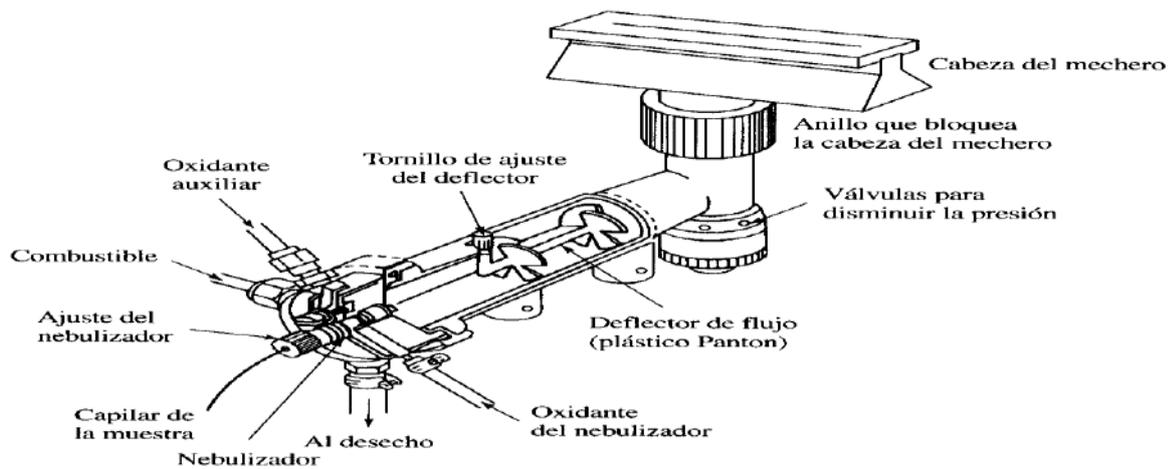


Figura 14: Quemador de flujo laminar.

### 2.3.3.1 Estructura de la llama

La **Figura 15** muestra el perfil de temperatura de una llama característica para la espectroscopía óptica. La temperatura máxima se localiza por encima de la zona de combustión primaria. El aspecto y el tamaño relativo de esas regiones varían considerablemente con la relación combustible/oxidante. La zona de combustión primaria se reconoce por su luminiscencia azul que proviene de los espectros de bandas de  $C_2$ ,  $CH$  y otros radicales. En general, en esta zona no se alcanza el equilibrio térmico, y así la zona de combustión primaria rara vez se utiliza para la espectroscopia de llama (Skoog, Holler, & Croach, (2008)) (Miller & Denton, 1986).

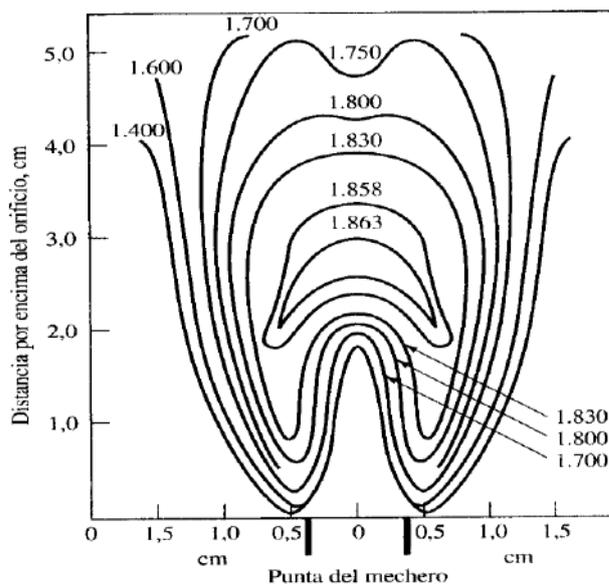


Figura 15: Perfiles de temperatura (en °C) para una llama de gas natural/aire.

El área interconal, la cual es relativamente estrecha en llamas de hidrocarburo estequiométricas, puede alcanzar varios centímetros de altura con fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nitroso. La zona es con frecuencia rica en átomos libres y es la

parte de la llama que más se utiliza en espectroscopía. El cono exterior es una zona de reacción secundaria donde los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables.

### 2.3.3.2 Tipos de llamas utilizadas en la espectroscopia atómica

En la **Tabla 3** se enumeran los combustibles y oxidantes más comunes que se utilizan en espectroscopía de llama y también las temperaturas que se alcanzan con cada una de las mezclas. Obsérvese que cuando se utiliza el aire como oxidante se obtienen temperaturas de 1700 a 2400 °C con varios combustibles. A esas temperaturas, sólo las especies fácilmente excitables tales como los metales alcalinos y los alcalinotérreos producen espectros de emisión aprovechables.

Para los metales de transición, los cuales se excitan con menor facilidad, se debe emplear oxígeno u óxido nitroso como oxidantes; éstos producen temperaturas de 2500 a 3100 °C con los combustibles comunes (Skoog, Holler, & Croach, 2008).

Combustible	Oxidante	Temperatura (°C)	Velocidad de combustión (cm. s <sup>-1</sup> )
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

*Tabla 3: Propiedades de las llamas.*

Las velocidades de combustión indicadas en la cuarta columna de la tabla mencionada son de considerable importancia, porque las llamas sólo son estables en ciertos intervalos de caudal. Si el caudal no sobrepasa la velocidad de combustión, la llama se propaga hacia atrás por dentro del quemador, dando un fognazo interior.

Cuando el caudal aumenta, la llama sube hasta alcanzar un punto por encima del quemador donde el caudal y la velocidad de combustión son iguales. En esta región es donde la llama es estable. A caudales más elevados, la llama sube y al final alcanza un punto donde se aparta del quemador. Sin lugar a dudas, el caudal de la mezcla combustible/oxidante es una importante variable

que se ha de controlar rigurosamente; por otra parte, este caudal depende mucho del tipo de combustible y de oxidante que se utilizan.

### 2.3.4 Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

El plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones y donde la carga neta se aproxima a cero. En el plasma de argón que se emplea en los análisis de emisión, los iones argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad.

Los iones de argón una vez que se han formado en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar a ser de 10.000K. De las distintas fuentes de alimentación, la de radiofrecuencias o de plasma acoplado inductivamente (ICP), es la fuente que parece ofrecer mayores ventajas en relación con la sensibilidad y la ausencia de interferencias.

#### 2.3.4.1 La fuente de plasma acoplado inductivamente

En la **Figura 16** se observa el esquema de una fuente de plasma acoplado inductivamente denominada antorcha o torcha. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11 y 17 mL /minuto. El diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2,5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias capaz de producir una potencia de 2 KW a unos 27 MHz. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla.

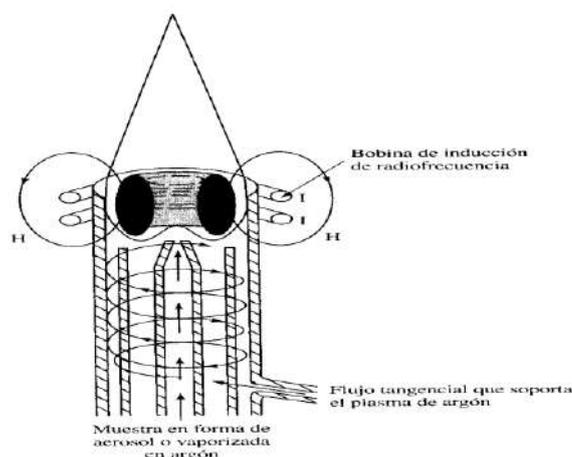


Figura 16: Típica fuente de plasma acoplado inductivamente.

Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con el campo magnético oscilante, indicado como H en la figura, que se produce por la bobina de inducción.

Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias anulares cerradas que se representan en la figura; el calentamiento óhmico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento.

La temperatura del plasma así formado, es suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo. Para lograr este aislamiento, se hace fluir argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo como lo indican las flechas en la figura. Esto enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radiante (Skoog, Holler, & Croach, (2008)) (Miller & Denton, 1986).

#### **2.3.4.2 Introducción de la muestra**

La muestra se introduce dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0,3 a 1,5 L/minuto a través de un tubo central. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente o por una chispa, o un polvo fino.

El dispositivo que más se utiliza para la inyección de la muestra, tiene una construcción semejante a la de los nebulizadores que se emplean en los métodos de llama. También se han producido aerosoles a partir de sólidos y líquidos mediante un nebulizador ultrasónico.

La muestra se introduce como un aerosol dentro del plasma gracias al vacío que genera la alta velocidad del argón en la punta de la boquilla de la antorcha.

#### **2.3.5 Fotometría de llama**

La fotometría de llama es un método espectral en que la excitación de la muestra se logra nebulizando una solución de la muestra en una llama caliente. Esta técnica y el equipo requerido son más sencillos que todos los descriptos anteriormente.

Las aplicaciones más importantes de la fotometría de llama han sido el análisis de sodio, potasio, litio y calcio, particularmente en líquidos y tejidos biológicos. Se utilizan llamas de baja temperatura para evitar la excitación de la mayoría de los demás metales. En consecuencia, los espectros son simples, y se pueden utilizar filtros de interferencia para aislar la línea de emisión que se desea. La radiación transmitida es captada por un fototubo y un amplificador, registrando la respuesta en forma analógica o digital.

Esta técnica, por su limitada aplicación y sensibilidad ha sido reemplazada por las técnicas más sofisticadas de Absorción Atómica y Emisión de Plasma inductivamente acoplado.

### 2.3.6 Comparación de los límites de detección de diferentes técnicas

En **Tabla 4** se pueden observar los límites de detección para varios elementos de la tabla periódica analizados por diferentes técnicas espectroscópicas.

Observando los límites de detección de espectroscopía de absorción atómica en llama (AAS) con respecto a espectroscopía óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se observa que el ICP-OES tiene límites desde 2 a 10000 veces menor que AAS y también sabiendo que la lectura en ICP-OES es multielemental a diferencia de AAS que es monoelemental, estas características, entre otras, hace que el ICP-OES sea una herramienta analíticamente más precisa (Skoog, Holler, & Croach, (2008)).

Elemento	Llama en AAS	AAS electrotérmica	Llama de AES	ICP-OES	Llama de AFS	ICP-MS
Al	30	0,1	5	0,2	5	0,001
As	200	0,5	-	2	15	0,001
Ca	1	0,25	0,1	0,0001	0,4	0,005
Cd	1	0,01	2000	0,07	0,1	0,0005
Cr	4	0,03	5	0,08	0,6	0,0005
Cu	2	0,05	10	0,04	0,2	0,0005
Fe	6	0,25	50	0,09	0,3	0,002
Hg	500	5	-	-	5	0,001
Mg	0,2	0,002	5	0,003	0,3	0,001
Mn	2	0,01	-	0,01	1	0,0005
Mo	5	0,5	100	0,2	8	0,0005
Na	0,2	0,02	0,1	0,1	0,3	0,01
Ni	3	0,5	600	0,2	0,4	0,002
Pb	8	0,1	200	1	5	0,005
Sn	15	5	300	-	200	0,01
V	21	1	200	0,06	25	0,005
Zn	1	0,005	50000	0,1	0,1	0,001

*Tabla 4: Límites de detección (ng/mL) para algunos elementos seleccionados aplicando diferentes técnicas.*

AAS: Siglas en inglés correspondientes a espectroscopía de absorción atómica.

AES: Siglas en inglés correspondientes a espectroscopía de emisión atómica.

AFS: Siglas en inglés correspondientes a espectroscopía de fluorescencia atómica.

ICP-MS: Siglas en inglés correspondientes a plasma acoplado inductivamente con detección por espectroscopía de masa.

Si se compara AAS con respecto a ICP-MS, los límites pueden ser desde 20 hasta 500.000 veces menores. Sin embargo, la diferencia económica para la adquisición de un ICP-MS es sustancialmente superior a la de un AAS.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Instrumental y materiales utilizados

##### 3.1.1 Instrumental

- Balanza Analítica OHAUS Corp. USA, modelo AR2140.
- Purificador de agua EASYpure II UV/UF, modelo D8611.
- Digestor de Microondas Multiwave 3000, Anton Paar, con un rotor de 16 vasos.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Metrolab, modelo RC 250 AA, con llama de aire-acetileno y equipado con un fotomultiplicador.
- Fotómetro de llama, Crudo Caamaño.

##### 3.1.2 Material de Laboratorio

- Pipetas volumétricas doble aforo de 1 mL, 2 mL, 3 mL, 5 mL y 10 mL.
- Matraces volumétricos de 50 mL, 100 mL, 250 mL y 1000 mL.

#### 3.2 Preparación de reactivos, patrones y muestras

##### 3.2.1 Reactivos

- Agua Oxigenada 100 volúmenes p.a.
- Ácido nítrico concentrado 65% p.a.
- Ácido clorhídrico concentrado 36,5 - 38% p.a.
- Agua ultrapura.
- Patrones certificados, AAS Standars Titrisol® - Merck, de 1000 ppm de los metales: hierro, manganeso, magnesio, calcio, sodio y potasio.

##### 3.2.2 Preparación de los patrones de calibración

Para todos los elementos analizados se construyeron las respectivas rectas de calibración realizando las diluciones correspondientes a partir de las soluciones intermedias de 100 ppm que se prepararon diluyendo 10 mL de los patrones certificados en sendos matraces aforados de 100 mL con agua ultrapura.

Los patrones de calibración se prepararon en concentraciones desde 1 ppm a 12 ppm.

### 3.3 Muestras de té

Las muestras de té fueron adquiridas en distintos locales comerciales de la ciudad de Santa Rosa. Las variedades de tés analizadas son té negro, té verde, té rojo, té blanco, té de cedrón, té de tilo, té de manzanilla, entre otros.

#### 3.3.1 Pre-tratamiento de las muestras

Cada muestra fue rotulada y se le determinó % de humedad para saber si es necesario secarlas. Si bien durante el proceso de fabricación se secan, puede existir absorción de humedad ambiente desde que salen de la fábrica hasta que llegan a los anaqueles. Los valores rondaban en un 5%, por lo tanto, las muestras se secaron en estufa de aire forzado a 70°C durante cuatro horas, posteriormente se dejaron enfriar en desecador y se guardaron en recipientes adecuados para evitar reabsorción de humedad ambiental.

#### 3.3.2 Digestión de las muestras

Las muestras fueron mineralizadas en un digestor de microondas Multiwave 3000 fabricado por Anton Paar. Se pesaron con exactitud, en la balanza analítica, aproximadamente 5,5 g de té, distribuyéndose el mismo entre los 16 vasos de PTFE que dispone el digestor.

Se programó el equipo con una rampa hasta 500W por 15 minutos, 500W de mantenimiento por 30 minutos y 15 minutos de enfriamiento a 0W y nivel 3 de enfriamiento.

Para la digestión se utilizaron 3 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 mL de HCl y 2 mL de agua ultrapura. Durante el agregado de reactivos a las muestras, los vasos se agitaron constantemente para homogeneizar la mezcla y disminuir el ascenso de líquidos en forma de espuma por la generación de gases. Se dejaron unos minutos a temperatura ambiente y luego se procesaron en el equipo de microondas.

Terminada la digestión, una vez fríos los vasos, las alícuotas de la muestra mineralizada se vertieron en un matraz aforado de 200 mL y se llevó a volumen con agua ultrapura.

### 3.4 Métodos de análisis para la determinación de los metales

Para detectar y corregir las interferencias de radiación en absorción atómica, se utilizó el método del sobreagregado. Las determinaciones de sodio y potasio se realizaron con el fotómetro de llama aplicando el método directo.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Optimización de la digestión asistida por microondas

El equipo de digestión por microondas utilizado cuenta con un manual que provee información muy útil para mineralizar las muestras. Aunque en el mismo se detalla de qué manera hay que calibrar la rampa de potencia, los sensores que deben utilizarse, los tiempos, etc., debió realizarse una optimización del proceso debido a que el equipo disponible en el laboratorio de química no tiene sensor de presión y temperatura. Por lo tanto no se podía comenzar con rampas de calentamiento y mantenimiento de 1000 W, debiéndose operar comenzando desde cero y aumentando progresivamente la potencia. Además se optimizó la cantidad de muestra por vaso de digestión ya que en ningún caso debe exceder los 500 mg en cada uno. Todo esto permite obtener un producto de digestión límpido y traslúcido (Anton Paar).

#### 4.1.1 Digestión 1

En este proceso de digestión se utilizó una mezcla de 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 30 volúmenes y 1 mL de HCl concentrado.

En la **Figura 17** se observan las curvas de calentamiento en cada vaso y las rampas de potencia aplicadas. El vaso 1 presenta un perfil de temperatura distinto al resto lo que estaría indicando algún problema sea de tipo instrumental o en la preparación de la muestra.

La rampa de potencia aplicada para esta digestión fue de 10 minutos desde 0 W hasta 500 W, a continuación se mantuvo a 300 W durante 15 minutos para terminar luego con la etapa de enfriamiento durante 15 minutos a 0 W.

En las soluciones obtenidas se observó mucho material en suspensión con aspecto gelatinoso, lo que estaría indicando que este programa de digestión no sería el adecuado.

#### 4.1.2 Digestión 2

En este proceso de digestión se aplicó la misma rampa de potencia inicial que en la digestión 1 pero la potencia de la etapa de mantenimiento se fijó en 500W para comprobar si se incrementaba la temperatura en cada vaso. El tiempo de enfriamiento fue de 15 minutos a 0 W (**Figura 18**).

Se utilizó la misma proporción de reactivos que en la digestión 1.

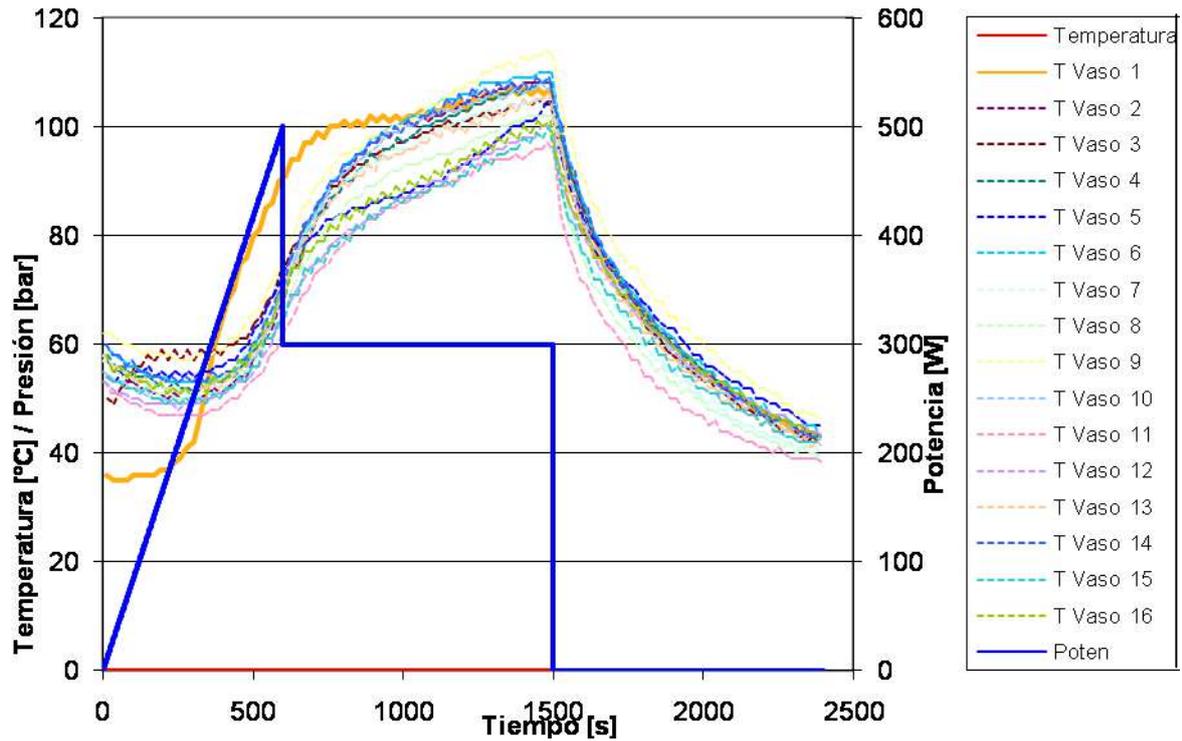


Figura 17: Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.

Al comparar **Figura 17** y **Figura 18**, se observa que las temperaturas iniciales de cada vaso difieren en 20°C, de esta manera el calentamiento es más homogéneo en todos los recipientes.

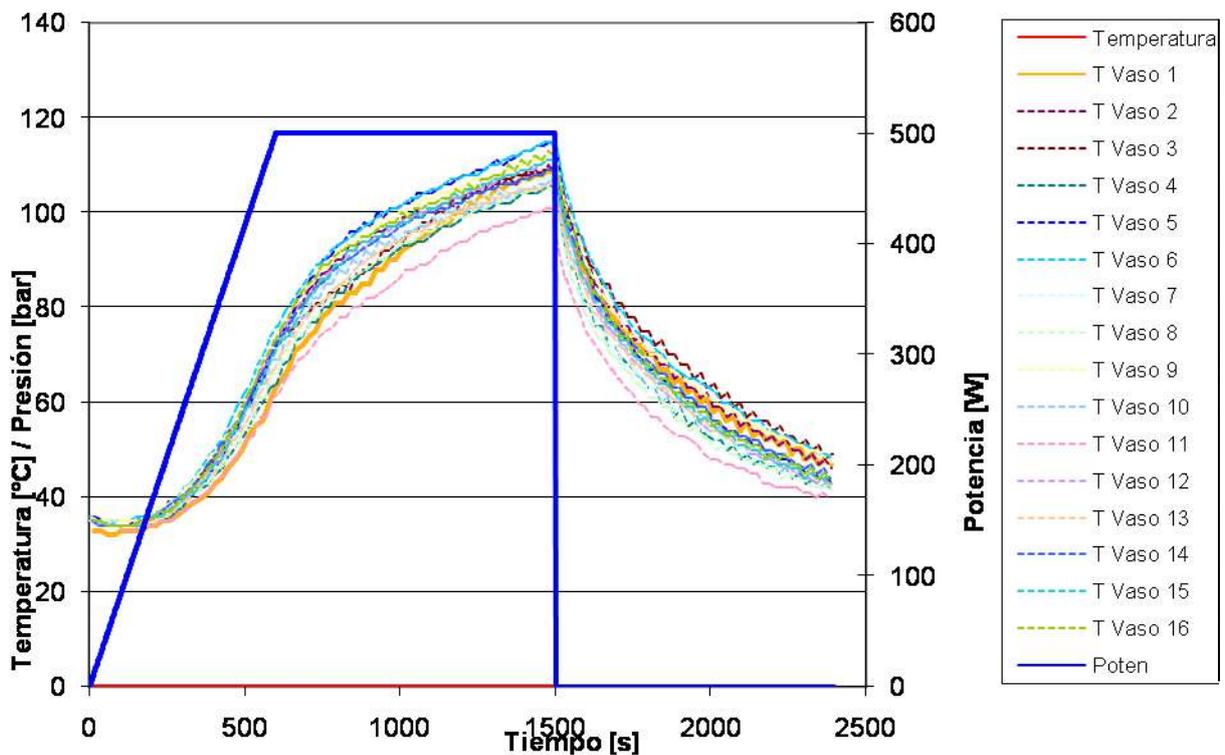


Figura 18: Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.

Esto se debe a que con el agregado de reactivos a la muestra se desarrolla un aumento de la temperatura y una producción elevada de gases que tienen que ser liberados al medio. Por lo tanto se esperaron 15 minutos antes de colocar los vasos en el carrusel del digestor. Es un detalle muy importante a tener en cuenta porque ayuda a que durante la digestión, estos gases no contribuyan al aumento de presión y si se sobrepasa la presión de la válvula de alivio de cada cabeza de vaso, se pierden todos los reactivos y se deseca la muestra, dejando un residuo carbonoso restos sin digerir

Los resultados obtenidos fueron levemente mejores pero, sin embargo, no se obtuvo una mineralización límpida.

### 4.1.3 Digestión 3

En este proceso de digestión se utilizó la misma proporción de mezcla de reactivos que en las dos digestiones anteriores y el mismo programa de potencia que en la digestión 2 (**Figura 19**). Sin embargo, para aumentar la capacidad oxidante del medio, se utilizó un agua oxigenada de 100 volúmenes. La mineralización obtenida fue más límpida que en los casos anteriores y se observó menos sedimento; sin embargo, se generó una importante liberación de cloro gaseoso.

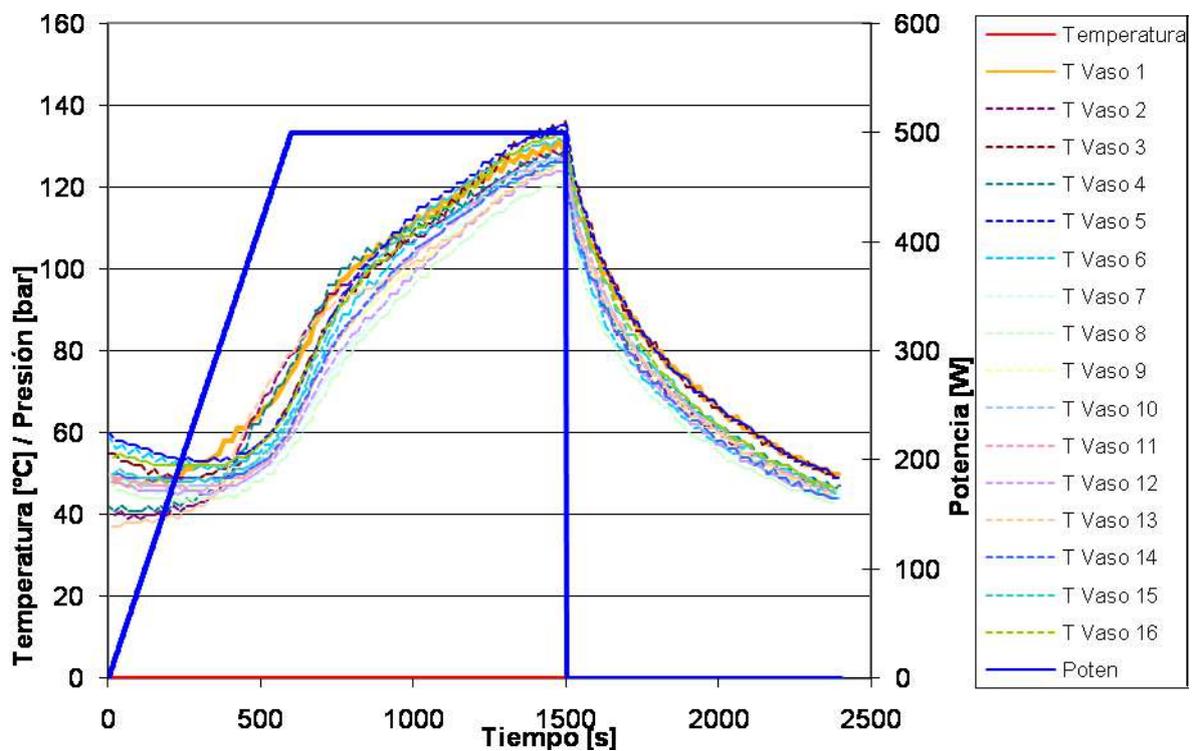


Figura 19. Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.

#### 4.1.4 Digestión 4

Se cambió la relación de oxidantes para tratar de obtener un líquido sin turbiedad, por lo tanto se aumentó la cantidad de ácido nítrico hasta 4 mL y se disminuyó la de agua oxigenada a 2 mL sin variar la cantidad de ácido clorhídrico (**Figura 20**). En este proceso los resultados no fueron satisfactorios y se obtuvo material sin mineralizar con una gran cantidad de dióxidos de nitrógeno en solución.

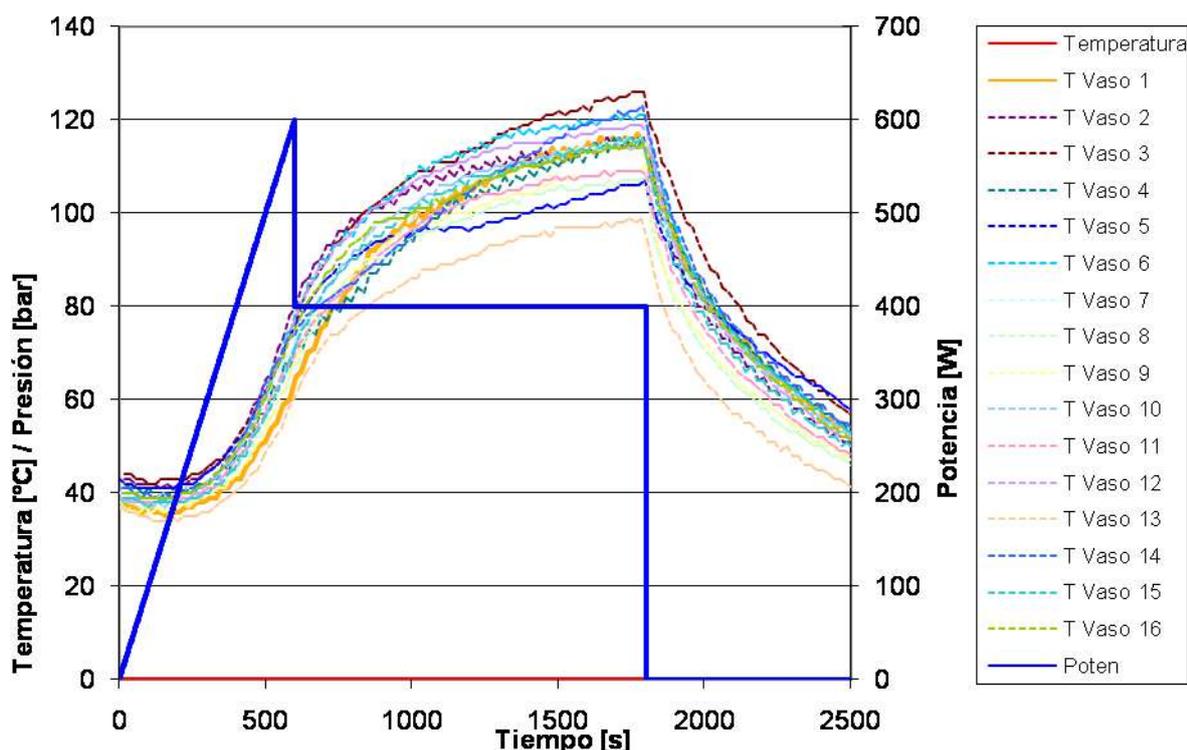


Figura 20: Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.

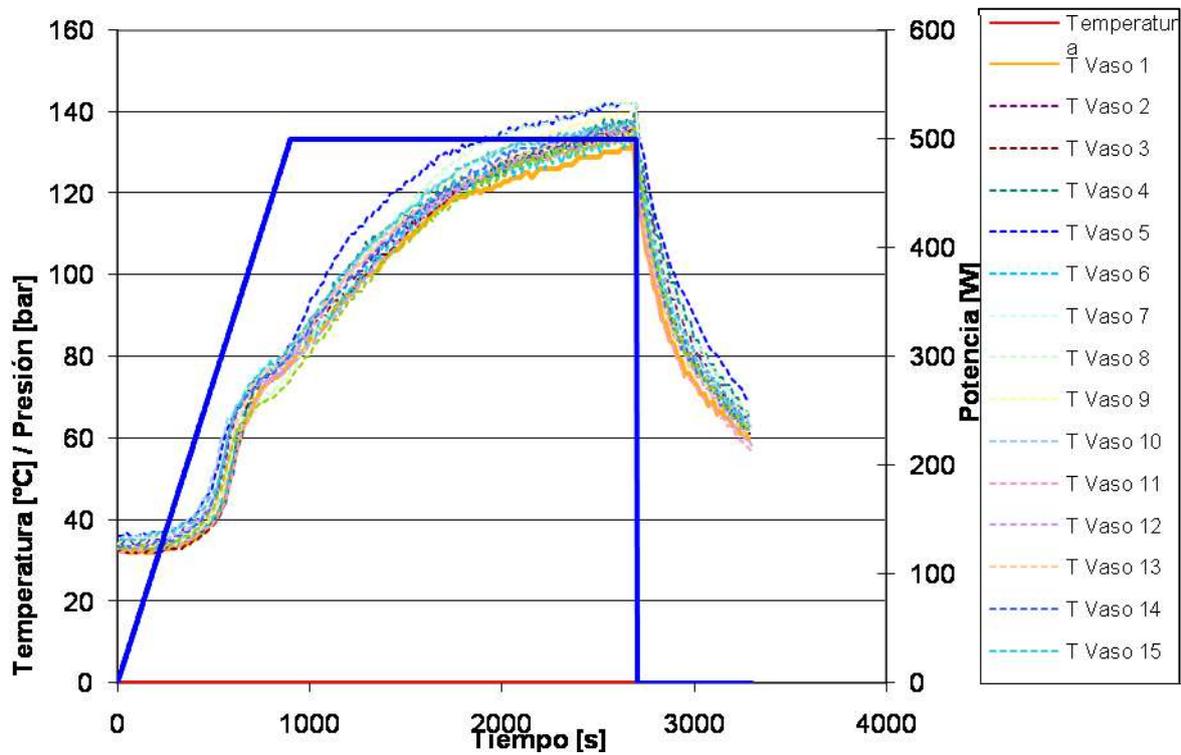
#### 4.1.5 Digestión 5

Como el fabricante del digestor por microondas recomienda la relación 3:3:1 ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ ), y cuando se probó con mayor proporción de ácido y menos agua oxigenada no se logró mejorar el proceso de digestión, se decidió no modificar la relación de reactivos. A partir de este punto solo se ensayó en modificar la potencia y los tiempos de digestión.

Se aplicó una rampa de 15 minutos hasta 500 W, seguida de 20 minutos de mantenimiento a 500W y por último 15 minutos de enfriamiento.

Las muestras presentaron mejor aspecto que en los procesos anteriores, casi no se observaba material en suspensión, y por lo tanto, aparentemente un factor determinante es el tiempo de mantenimiento en una potencia de 500 W.

En la **Figura 21** se pueden observar las rampas de potencia y los perfiles de temperatura en cada uno de los vasos, mostrando una alta homogeneidad entre ellos.



*Figura 21: Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.*

#### 4.1.6 Digestión 6

En este proceso se aplicaron casi las mismas condiciones que en la digestión 5 con la única diferencia en mantener la potencia en 500 W en la etapa de mantenimiento. Se aumentó en 10 minutos el tiempo de mantenimiento de la misma hasta llegar a los 30 minutos y luego se procedió a 15 minutos de enfriamiento a 0 W y ventilación 3 como todos los tratamientos.

Se lograron muestras bien mineralizadas, pudiéndose observar también en **Figura 22**, una distribución homogénea de las temperaturas en todos los vasos. Por lo tanto se adoptó este programa de digestión para el tratamiento de todas las muestras de té.

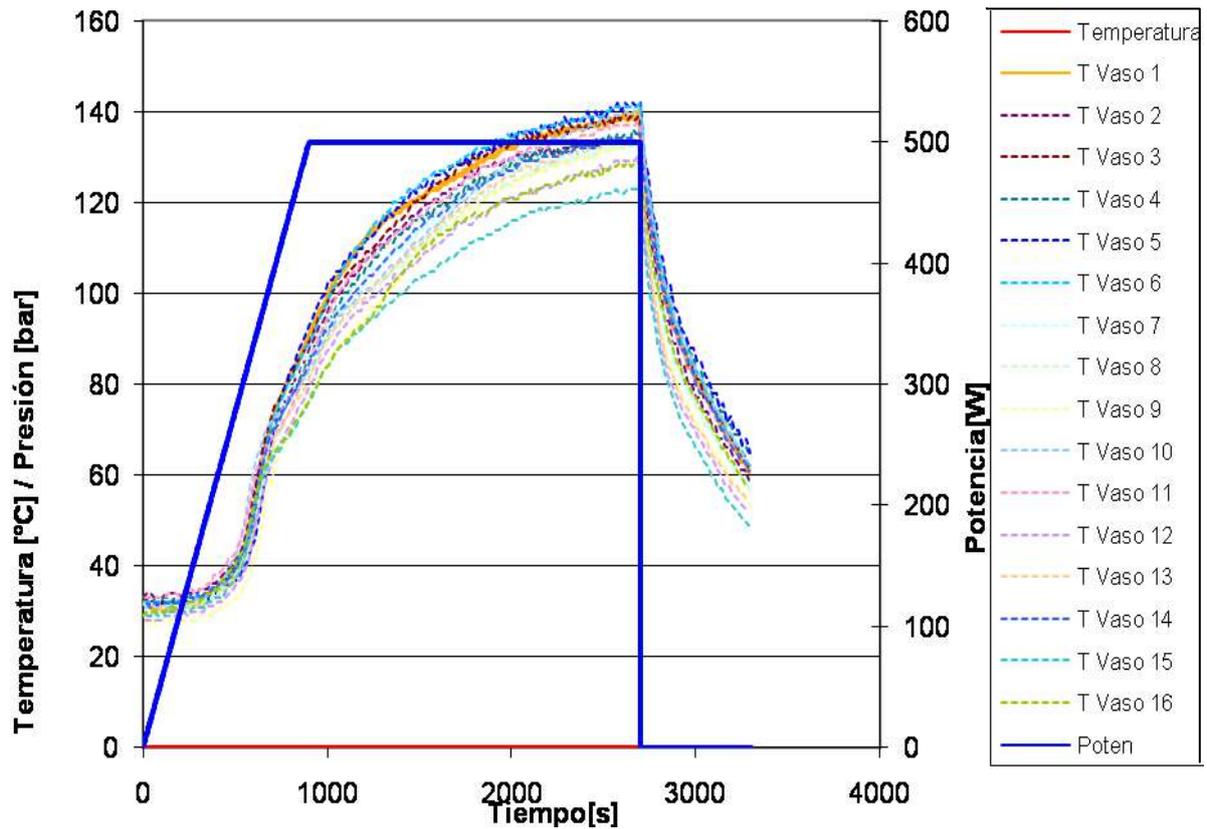


Figura 22: Rampas de potencia aplicada y perfil de temperatura en cada vaso de digestión.

## 4.2 Composición de mezclas de infusiones

En **Tabla 5** se detalla la composición herbácea de cada uno de los té de hierbas aromáticas y naturales. En las tres marcas de té analizadas encontramos manzanilla y cedrón, no conociéndose los porcentajes de cada hierba en la mezcla.

Marca Comercial.	Nombre comercial.	Hierbas en la composición.
<b>Saint Gottard.</b>	Dulces sueños con hierbas aromáticas.	Melisa, cedrón, manzanilla y tilo.
<b>La Virginia.</b>	Hierbas aromáticas.	Menta, manzanilla, boldo, carqueja y cedrón.
<b>Jumalá</b>	Mezcla de hierbas naturales	Manzanilla, coriando, menta peperina, incayuyo, hinojo y cedrón.

Tabla 5: Composición de los té de hierbas naturales y aromáticas.

## 4.3 Muestras

Las muestras fueron adquiridas en el mercado local. La **Tabla 6** compila el total de muestras adquiridas, incluyendo tipo de té, origen y fabricante.

Marca comercial	Tipo	Elaborador	Origen
Sait Gottard	Dulces sueños con hierbas aromáticas	Laboratorios Pharmamerican	Argentina
Virgin Islands	Clásico	Virgin Islands	Argentina
Patagonia	Arándano	Timos S.A.	Argentina
Green Hills	Clásico	J. Llorente y Cia. S.A.	Argentina
La Morenita	Manzanilla	J.G. Padilla y Cia. S.A.	Argentina
La Morenita	Clásico	J.G. Padilla y Cia. S.A.	Argentina
Taragüi	Clásico	Establecimiento Las Marías	Argentina
Taragüi	Boldo	Establecimiento Las Marías	Argentina
Taragüi	Manzanilla	Establecimiento Las Marías	Argentina
Taragüi	Tilo	Establecimiento Las Marías	Argentina
Reina Mora	Tilo	Tostadero Manisur S.R.L	Argentina
Carrefour	Boldo	-----	Argentina
La Virginia	Cedrón	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Tilo con manzanilla y cedrón	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Rojo Pu-erh	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Frutas tropicales	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Manzanilla	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Manzanilla con anís	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Blanco	Cafés La Virginia S.A.	China
La Virginia	Verde	Cafés La Virginia S.A.	China
La Virginia	Con sabor a limón	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Menta peperina	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
La Virginia	Mezcla de hierbas naturales	Cafés La Virginia S.A.	Argentina
Cooperativa	Boldo	SANESA	Argentina
Crysf	Tilo	Glader S.A.	Argentina
Crysf	Clásico	Glader S.A.	Argentina
Jumalá	Hierbas aromáticas	Jumalá S.A.	Argentina

Tabla 6. Listado de tés adquiridos

#### 4.4 Elementos cuantificados de las muestras

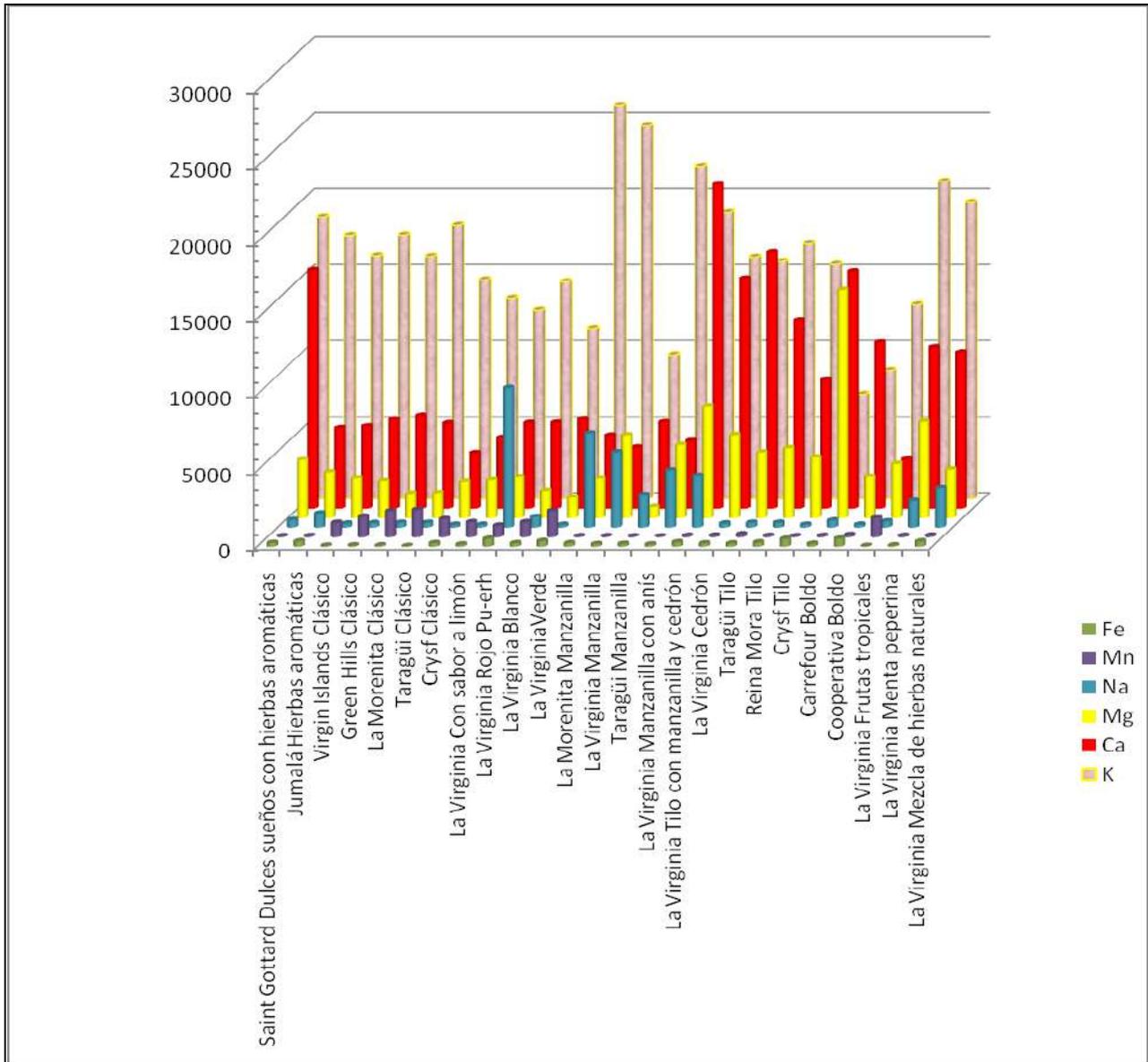
Se cuantificaron seis metales presentes en las muestras de tés. La elección de los elementos a analizar se realizó en función de las concentraciones posibles de encontrar. Según la bibliografía, muchos elementos como Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, entre otros, se hallan en concentraciones tan bajas que con el tratamiento de digestión utilizado no es posible detectarlos con el instrumental que se dispone en el laboratorio.

Marca	Tipo	Metal					
		Ca	Mg	Fe	Mn	Na	K
		mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
Saint Gottard	Dulces sueños con hierbas aromáticas	15678	3828	233	59	492	18554
Jumalá	Hierbas aromáticas	5272	3012	344	63	922	17333
Virgin Islands	Clásico	5388	2595	55	929	246	16000
Green Hills	Clásico	5858	2404	75	1335	285	17361
La Morenita	Clásico	6108	1593	75	1694	307	15955
Taragüi	Clásico	5597	1630	33	1784	302	17989
Crysf	Clásico	3641	2358	221	1176	170	14425
La Virginia	Con sabor a limón	4647	2468	135	971	172	13224
La Virginia	Rojo Pu-erh	5615	2686	508	746	9179	12419
La Virginia	Blanco	5633	1780	214	973	689	14292
La Virginia	Verde	5886	1342	363	1717	172	11191
La Morenita	Manzanilla	4791	2593	218	49	6182	25865
La Virginia	Manzanilla	4016	5442	157	54	4944	24534
Taragüi	Manzanilla	5659	730	172	46	2140	9476
La Virginia	Manzanilla con anís	4448	4807	136	39	3753	21838
La Virginia	Tilo con manzanilla y cedrón	21314	7319	283	80	3397	18851
La Virginia	Cedrón	15113	5455	208	97	257	15908
Taragüi	Tilo	16846	4315	200	181	306	15620
Reina Mora	Tilo	12381	4594	273	79	308	16779
Crysf	Tilo	8460	3983	506	57	179	15430
Carrefour	Boldo	15582	14994	183	79	459	6888
Cooperativa	Boldo	10899	2708	519	135	184	8448
La Virginia	Frutas tropicales	3261	3555	44	1254	399	12770
La Virginia	Menta peperina	10583	6309	73	81	1740	20881
La Virginia	Mezcla de hierbas naturales	10247	3196	337	96	2590	19512

*Tabla 7: Los resultados corresponden a muestra sólida de té secada.*

Por lo tanto se determinaron los elementos Ca, Mg, Fe, Mn, Na y K. Los cuatro primeros por espectroscopía de absorción atómica, y sodio y potasio por fotometría de emisión atómica de llama.

En **Tabla 7** se observan las concentraciones encontradas de los elementos en cada una de las muestras de té comerciales analizadas. En **Figura 23** se observa la representación gráfica de las cantidades encontradas de cada metal cuantificado en las muestras de té.



*Figura 23: Gráfico de concentraciones de todos los elementos analizados en cada muestra (mg/kg).*

#### 4.4.1 Calcio

La **Figura 24** muestra la recta de regresión lineal ajustada para Ca obtenida con los resultados del análisis de los patrones.

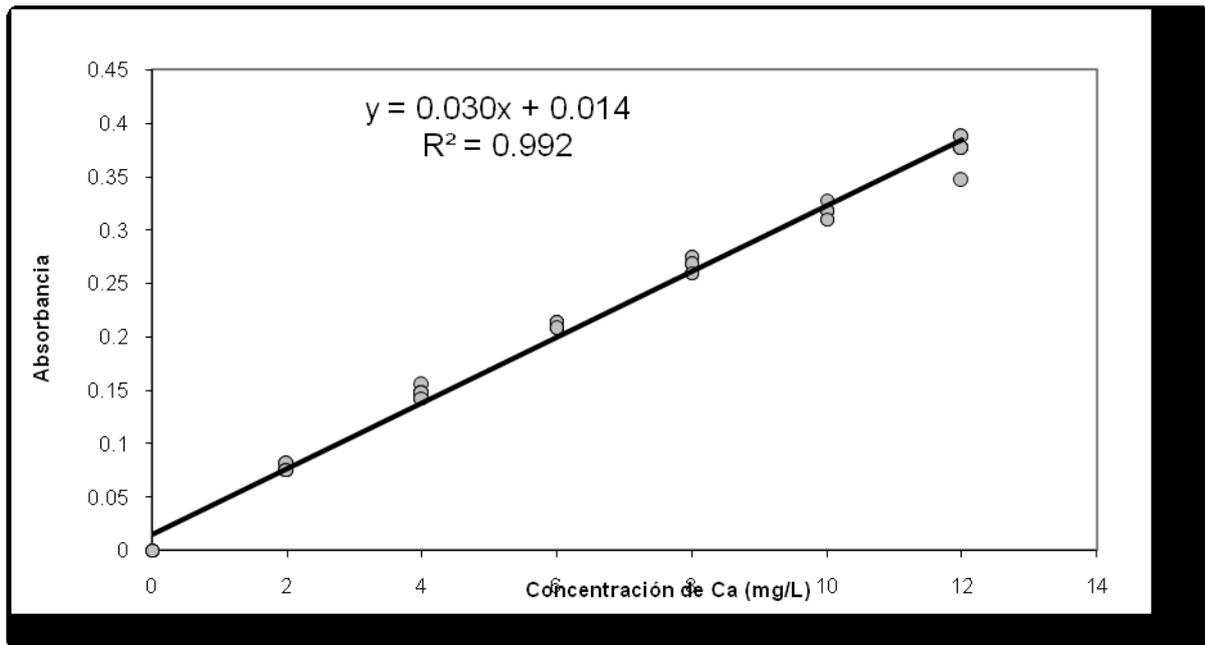


Figura 24: Recta de calibración de Ca.

En la **Figura 25** se observan las concentraciones de calcio obtenidas expresadas en (mg/kg). Los valores encontrados de este elemento en los tés clásicos, verde, rojo, blanco y el saborizado con frutas tropicales son, en promedio, de aproximadamente 5100,0 mg/kg muy superior a los 3494,0 mg/kg reportado en trabajos realizados en China, Ceylán y África (Moreda-Piñeiro, Fisherb, & Hill, 2003) (Mokgalaka, McCrindle, & Botha, 2004).

Se observa también que las concentraciones de Ca en los tés de hierbas son muy variables. Por ejemplo, los tés de manzanillas en sus distintas marcas poseen aproximadamente la misma concentración de Ca que los tés clásicos y saborizados. Los tés de cedrón y tilo contienen, en general, altos contenidos de Ca a excepción del té Crysfl. Los dos tés de boldo analizados contienen concentraciones bastantes diferentes entre sí. Esto es posible debido a la diversidad de especies de tés, como así también de su origen geográfico. Por último, el te mezcla La Virginia mostró un muy elevado contenido de Ca (2,13% ó 21.300 mg/kg), mientras que el té Frutas tropicales acusa la menor concentración de Ca (3.261 mg/kg)

Para los tés de mezclas de hierbas, el contenido de Ca depende de la proporción relativa de cada una de ellas en la mezcla. Para el té Jumalá de hierbas aromáticas la baja concentración de Ca estaría indicando que no posee cedrón en su composición, como indica el fabricante, porque la concentración encontrada es semejante a la que posee un té de manzanilla.

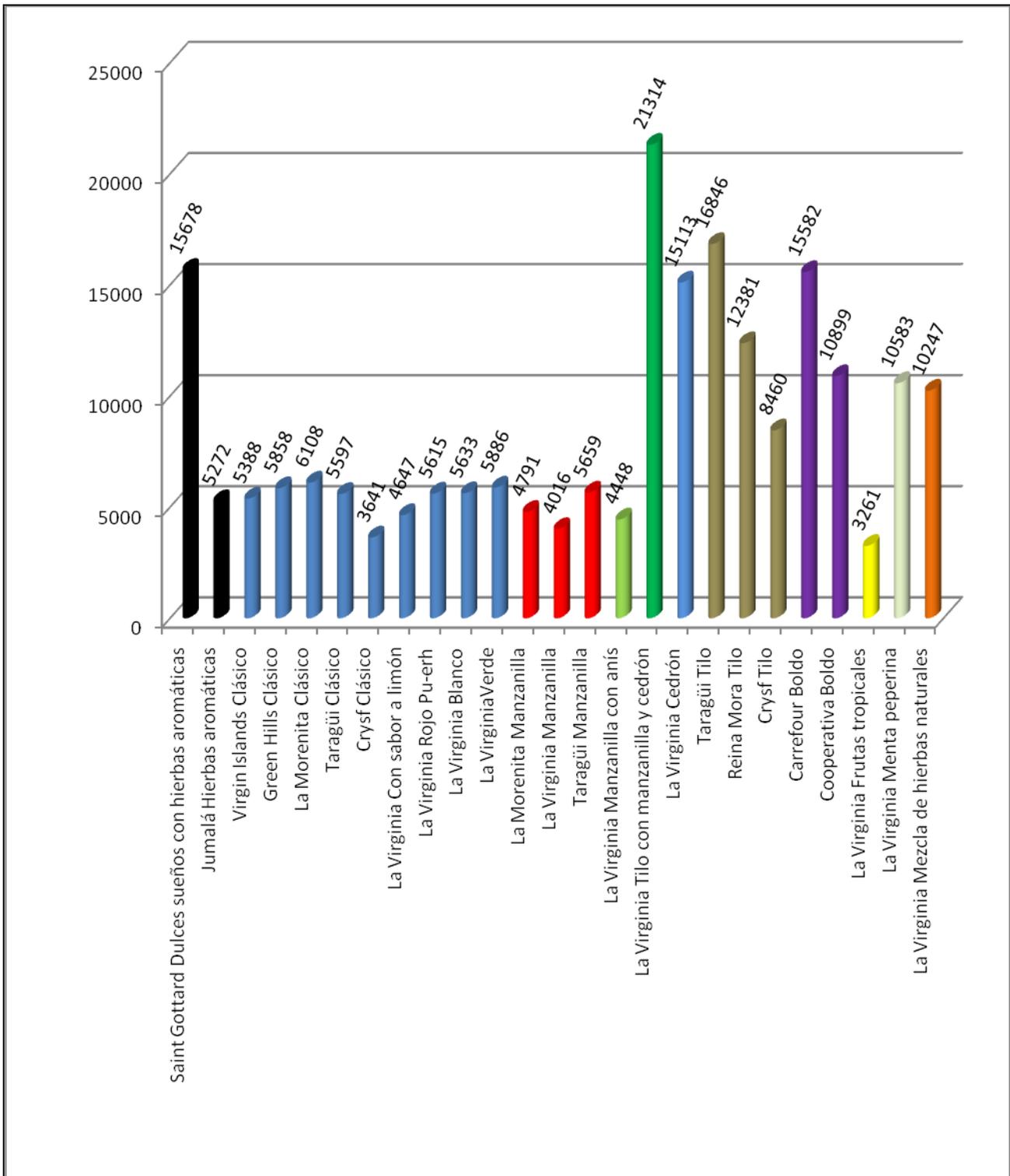
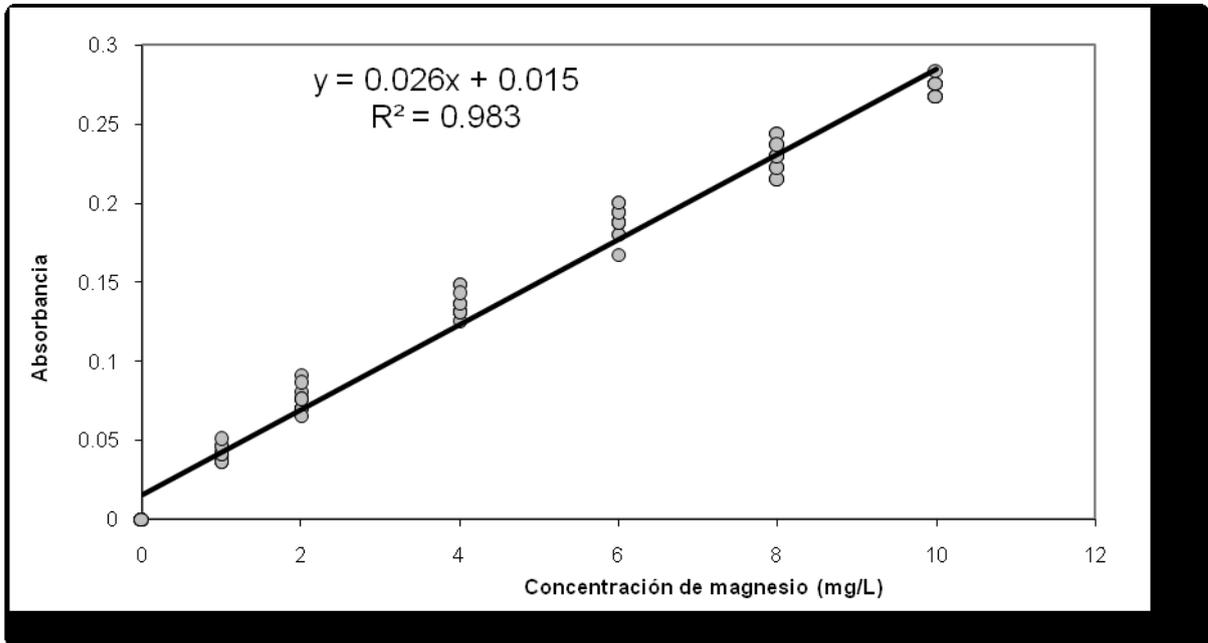


Figura 25: Calcio: concentraciones por marca y tipo de tés (mg/kg).

#### 4.4.2 Magnesio

En **Figura 26** se muestra la recta de regresión lineal ajustada de Mg obtenida con los resultados del análisis de los patrones.



*Figura 26: Recta de calibración de Mg.*

En **Figura 27** se observan las concentraciones de magnesio obtenidas expresadas en mg/kg. Los valores encontrados de este elemento en los téis clásicos, verde, rojo, blanco y el saborizado con frutas tropicales son, en promedio, de aproximadamente 2095,0 mg/kg un poco más elevados de los 1338,0 mg/kg reportado en trabajos realizados en China, Asia, Ceylán y África (Moreda-Piñeiro, Fisherb, & Hill, 2003) (Wrobel, Wrobel, & Colunga Clrbina, 2000).

Las concentraciones de Mg encontradas en los téis de manzanilla son muy dispares, según las marcas comerciales, desde 730,0 mg/kg hasta 5442,0 mg/kg, en comparación con los 1171,0 mg/kg informado en la bibliografía.

Analizando el té de boldo se encontró en una de las marcas 14.994,0 mg/kg (Carrefour) y en la otra 2708,0 mg/kg (Cooperativa).

Las tres marcas estudiadas de té de tilo contienen en promedio 4297,0 mg/kg.

Con respecto al contenido de Mg en los téis de mezclas de hierbas no poseen demasiado porcentaje de cedrón en su composición porque se obtuvieron valores de 3.345,0 mg/kg cuando un té de cedrón contiene 5.455,0 mg/kg. La concentración de metal encontrado es relativa porque depende siempre de la proporción de cada hierba en la mezcla, así como de factores geográficos y genéticos.

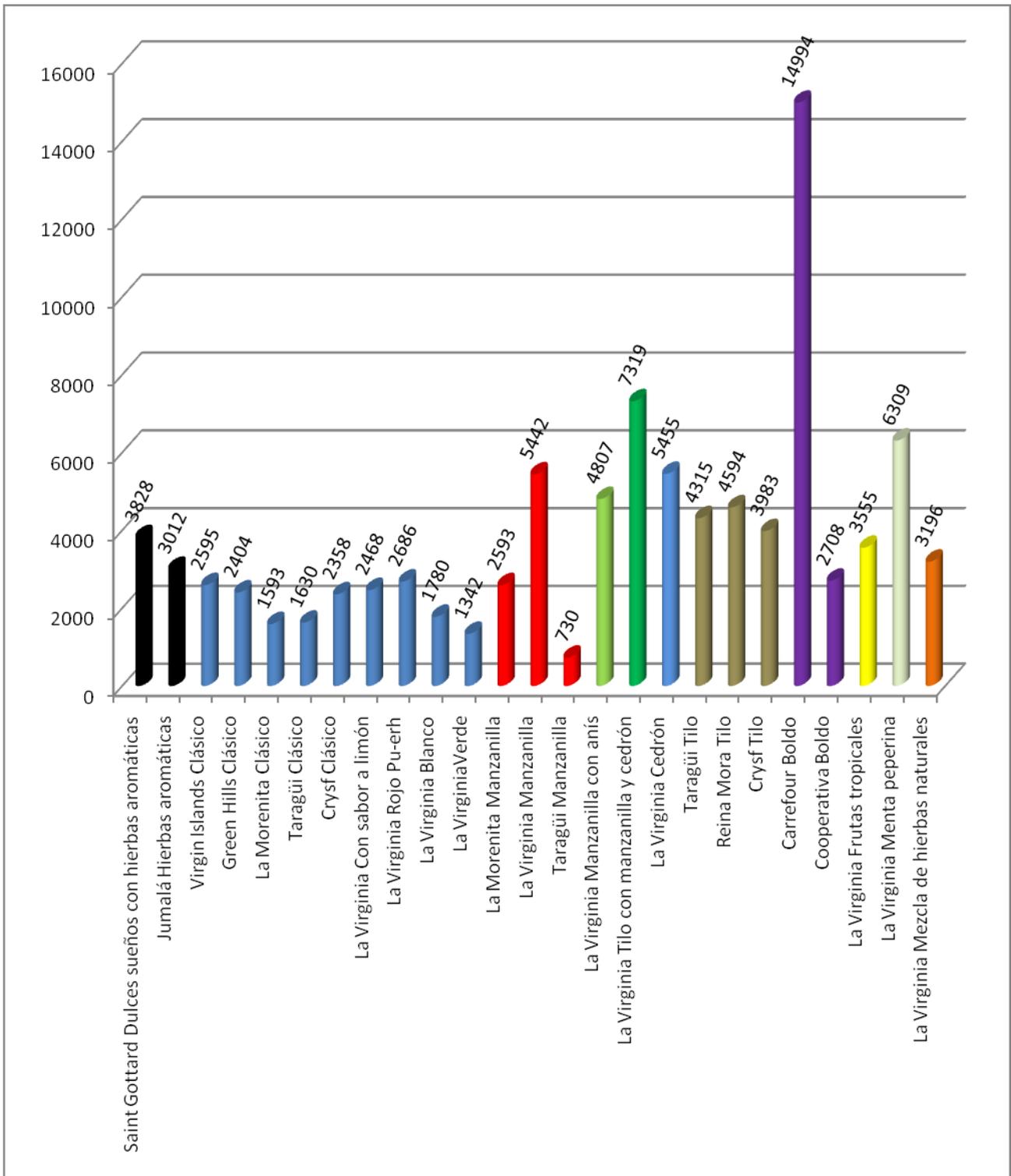
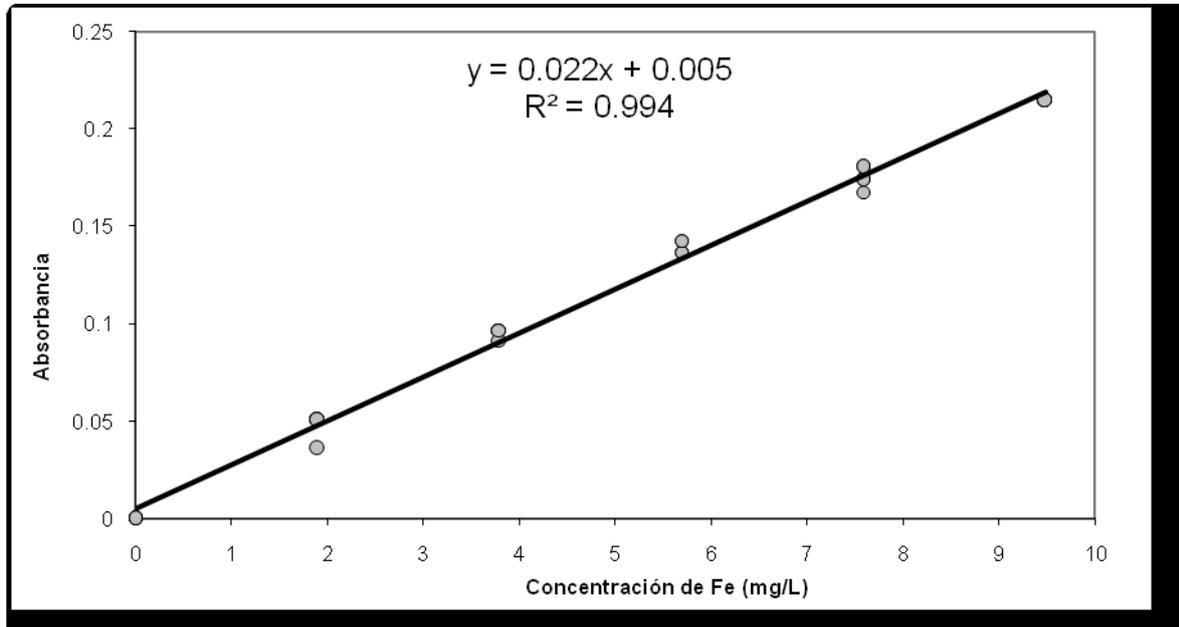


Figura 27: Magnesio: concentracione por marcas y tipo de té (mg/kg).

#### 4.4.3 Hierro

En **Figura 28** se muestra la recta de regresión lineal ajustada de Fe obtenida con los resultados del análisis de los patrones.



*Figura 28: Recta de calibración de Fe.*

En **Figura 29** se muestran las concentraciones de hierro expresadas en mg/kg. Los valores encontrados de este elemento en los tés clásicos y el saborizado con frutas tropicales son en promedio la mitad del valor reportado en bibliografía de 178,73 mg/kg correspondiente a tés analizados de China, Asia, Ceylán y África (Wrobel, Wrobel, & Colunga Cirbina, 2000) (Hazer, Kartal, & Tokalioglu, 2009).

En las muestras donde se encontró la mayor concentración de Fe fue en el té rojo Pu-erh, en el de tilo marca Crysfi, y en el de boldo Cooperativa, con concentraciones que superan los 500,0 mg/kg. En ninguno de los tés mezclas de hierbas se obtuvieron valores tan elevados, no superando los 360,0 mg/kg.

En promedio los restantes tés de tilo contienen 236,5 mg/kg, y los de mezclas de hierbas aromáticas 304,7 mg/kg. En los tés de manzanilla la concentración promedio de Fe es semejante a los valores encontrados en la bibliografía de 160,0 mg/kg. En el té de menta peperina el valor cuantificado de Fe es tres veces menor a los reportados en la bibliografía que indica 230,0 mg/kg.

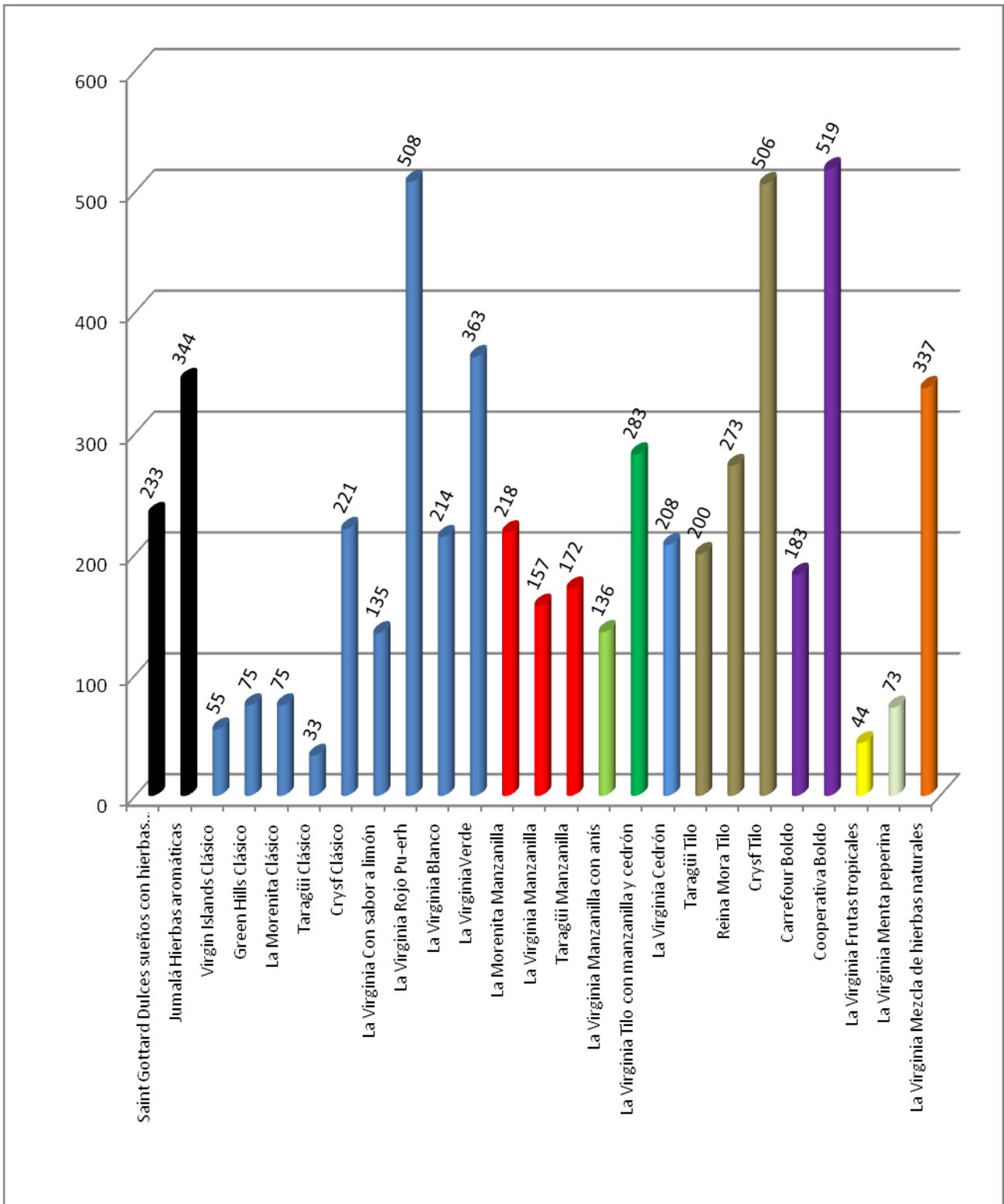
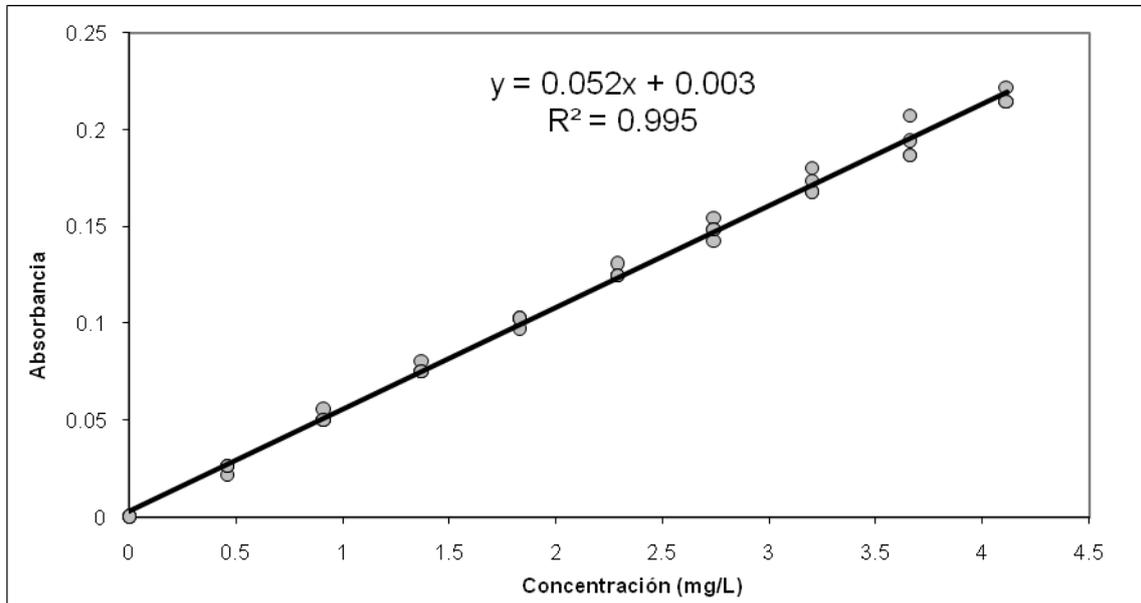


Figura 29: Hierro: concentraciones por marcas y tipo de té (mg/kg).

#### 4.4.4 Manganeso

En la **Figura 30** se muestra la recta de regresión lineal ajustada de Mn obtenida con los resultados del análisis de los patrones.



*Figura 30: Recta de calibración de Mn.*

En la **Figura 31** se observan en los perfiles de concentración de Mn dos grupos, por un lado los tés clásicos, verde, rojo, blanco y saborizado que contienen alto contenido de Mn en comparación con las demás hierbas y mezclas que contienen valores muy inferiores, en promedio 79,7 mg/kg. El té de frutas tropicales que contiene 1.254,0 mg/kg de Mn confirma que es un té clásico saborizado con esencias.

En los tés clásicos la concentración de Mn encontrada es muy variable, desde 929,0 mg/kg en el Virgin Islands hasta 1784,0 mg/kg en el Taragüi. Estos valores superan ampliamente los datos registrados en bibliografía que informan un valor promedio de 623,4 mg/kg. El té verde también contiene una alta concentración de Mn, de 1717,0 mg/kg, no así el té rojo que solo contiene 746,0 mg/kg.

Con respecto al té de manzanilla el Mn cuantificado es de aproximadamente 50,0 mg/kg, siendo el doble de los valores reportados en la bibliografía que indican 21,4 mg/kg.

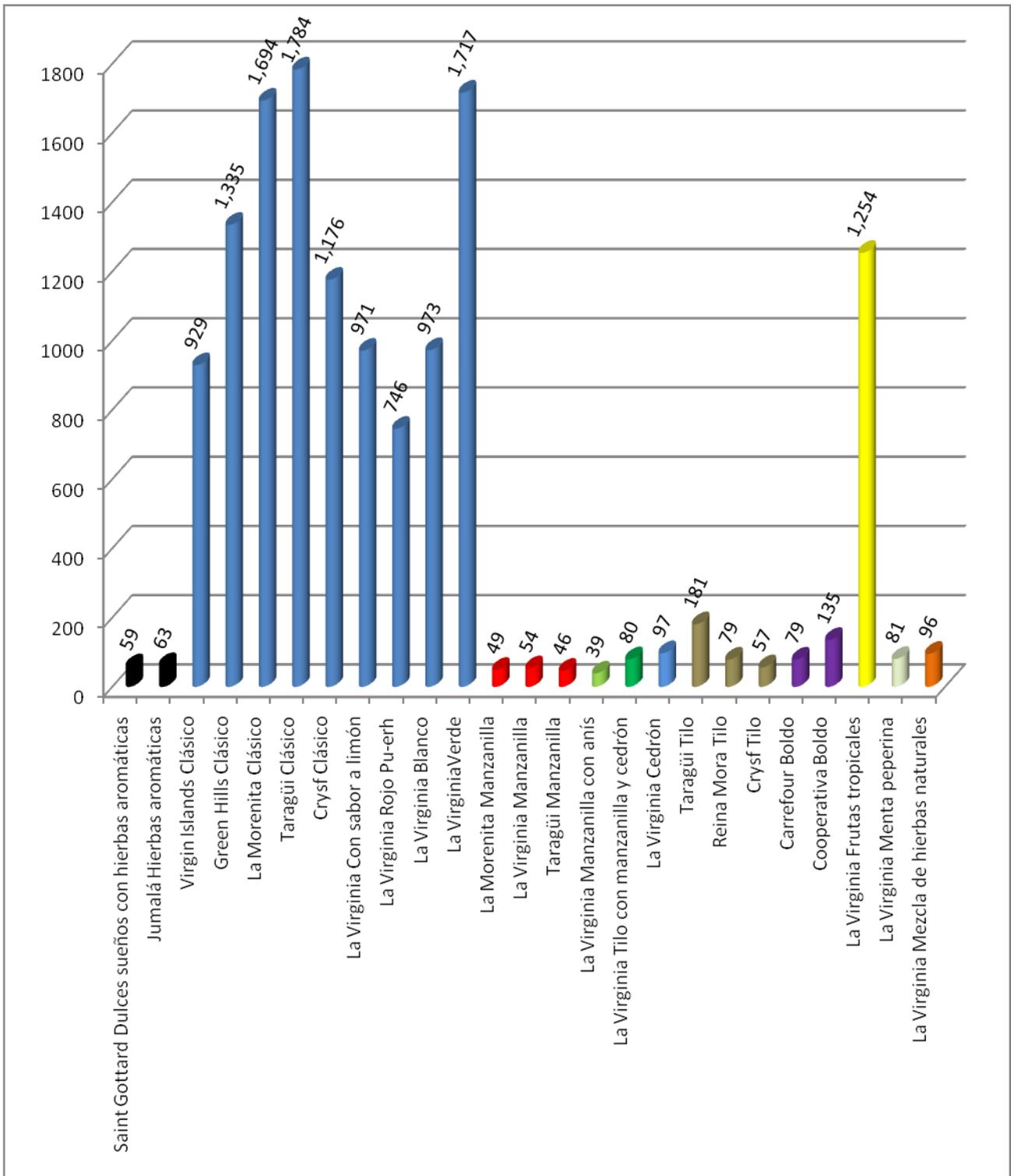


Figura 31. Manganeso: concentraciones por marcas y por tipo de té (mg/kg).

#### 4.4.5 Sodio

Para la cuantificación de sodio en las muestras digestadas de té se utilizó la fotometría de llama por no disponer en el laboratorio de otro equipo adecuado para este análisis. Se aplicó el método directo utilizando como patrón de referencia una solución de NaCl de 0,5 meq/L.

En **Figura 32** se observan los perfiles de concentración de Na. El promedio de Na encontrado en los tés clásicos y el aromatizado con frutos rojos, es de 268,7 mg/kg, que se aproxima al valor hallado en la bibliografía de 240,0 mg/kg. El té rojo contiene una elevada concentración de sodio, con 9179,0 mg/kg (Pu-erh) en comparación con el té blanco con 689,0 mg/kg y el verde con solo 172,0 mg/kg.

En los tés de manzanilla la concentración de Na cuantificado fue muy dispar, desde 2140,0 mg/kg, la marca Taragüi, hasta 6182,0 mg/kg La Morenita que comparados con los datos de la bibliografía de 1900,0 mg/kg, se encuentran muy por encima de los valores medidos. Los de tilo y cedrón contienen concentraciones semejantes a los tés clásicos y el de menta peperina posee casi la mitad de la concentración de Na reportada en la bibliografía.

En los tés mezclas de hierbas naturales y aromáticas es esperable que contengan concentraciones muy distintas de Na entre si ya que depende de la proporción que cada uno posee de las diferentes hierbas que los componen. La baja concentración de Na en el té de hierbas aromáticas Saint Gottard estaría indicando que no contiene manzanilla en su composición.

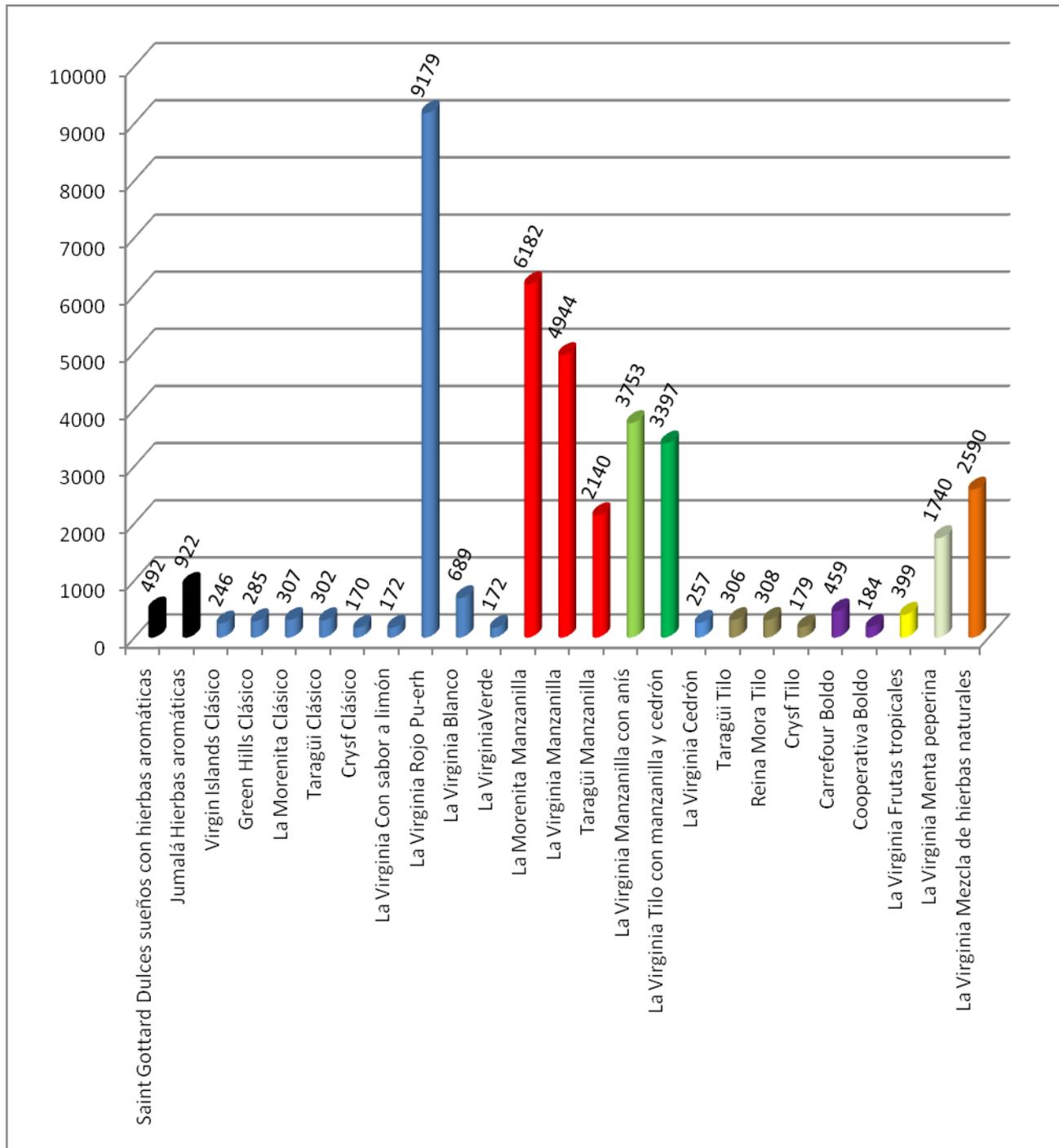


Figura 32: Sodio: gráfico de concentraciones, (mg/kg).

#### 4.4.6 Potasio

En la cuantificación de potasio se utilizó la misma metodología que para el sodio, el método directo. La solución patrón de referencia fue KCl de concentración 0,6 meq/L. En **Figura 33** se pueden observar las concentraciones encontradas de potasio en cada una de las muestras de té. En promedio los téés clásicos y de frutos tropicales contienen 15.389,1 mg/kg valor superior al encontrado en la bibliografía de 12.550,0 mg/kg.

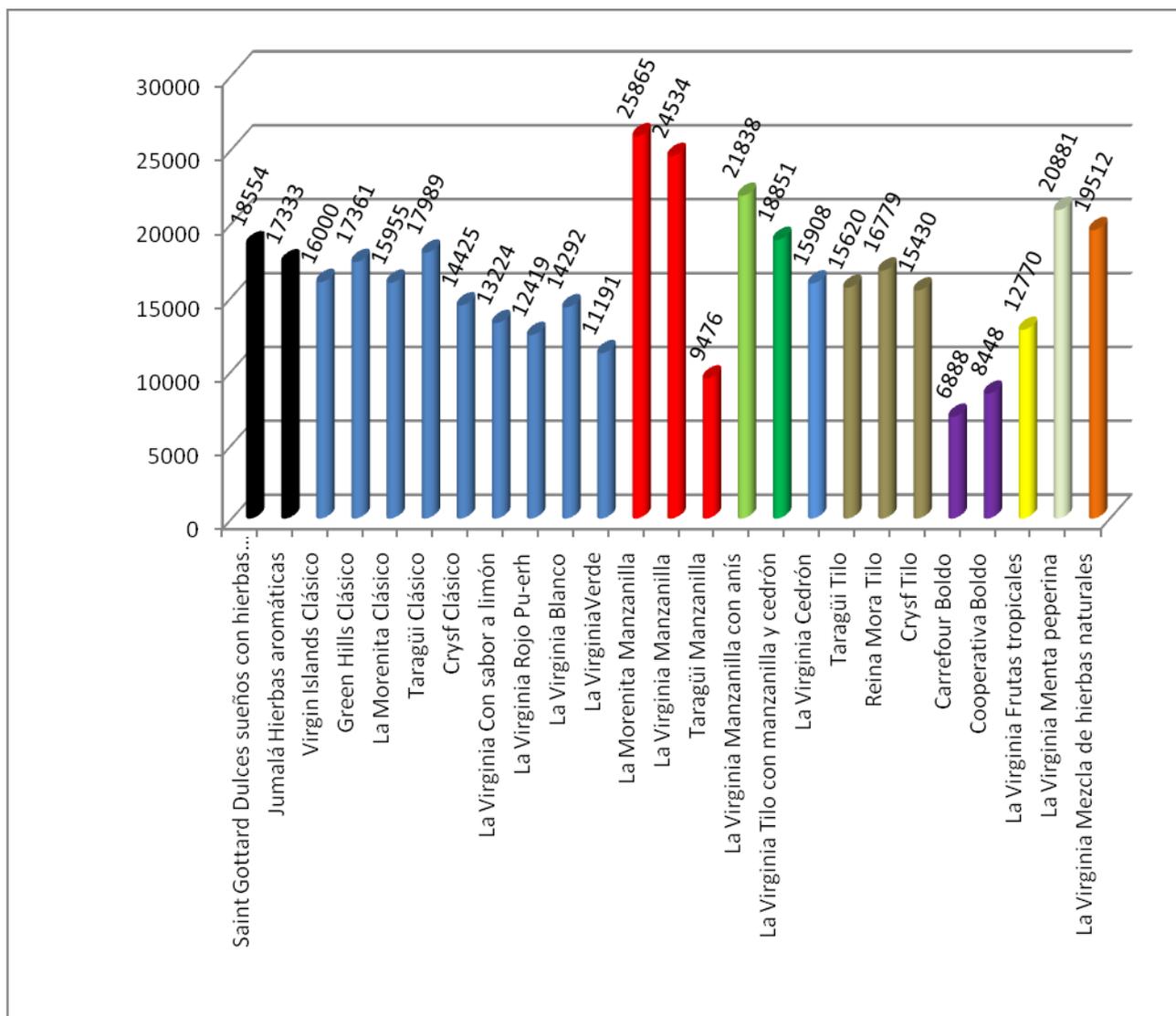


Figura 33: Potasio: concentraciones por marcas y por tipo de té (mg/kg).

También la concentración de K en los tés de manzanilla La Morenita y La Virginia es más del doble del valor de bibliografía de 10.146,0 mg/kg a excepción de la marca Taragüi que posee una concentración semejante a los valores reportados de 10146,0 mg/kg.

En el té de menta peperina la concentración de K es semejante al valor encontrado en trabajos previos de 19.292,0 mg/kg.

## 5 Conclusiones

### 5.1 Del pretratamiento de la muestra

El método de digestión en recipientes cerrados en reactor calentado por microondas, utilizado en el pretratamiento de las muestras, proporcionó una reducción importante de los riesgos de error introducidos en el análisis con respecto cuando las muestras se disuelven por vía húmeda tradicional así como una disminución considerable en los tiempos necesarios para obtener una solución límpida partiendo de una muestra sólida como es el caso de las muestras de té en estudio. En menos de una hora se obtiene la muestra lista para proceder a la cuantificación de los metales, siendo el método indicado junto con las técnicas de detección como absorción atómica, fotometría de llama y plasma inductivamente acoplado. El medio fuertemente ácido de las muestras asegura que los metales permanezcan en solución evitando problemas de hidrólisis y reacciones indeseables.

Por otra parte, se pudo hallar que la programación de potencia óptima para una adecuada mineralización de todas las muestras fue: 500 W en la etapa de mantenimiento durante 30 minutos y una etapa de enfriamiento de 15 minutos.

### 5.2 De la determinación experimental de los metales

Las técnicas instrumentales de espectroscopía de absorción atómica para determinar Ca, Mg, Fe y Mn y la fotometría de llama para Na y K resultaron ser apropiadas para la cuantificación de los mismos, teniendo en cuenta los niveles de concentración en las muestras de té.

La exactitud de los resultados fue evaluada a través de la utilización del método de sobregregado minimizando de esta manera, efectos de exaltación o depresión de la señal analítica.

### 5.3 De la composición de metales en diferentes variedades de té

La comparación del contenido de los diferentes metales, aún dentro de una misma variedad de té resultó dificultosa debido a la gran variabilidad de resultados, aspecto que se condice con la bibliografía, debido a la suma de diferentes efectos (origen geográfico del cultivo, tipo de suelo, agua de riego, variabilidad biológica y genética de la especie de estudio, etc).

De los resultados obtenidos se puede apreciar que en general todas las variedades ofrecen un aporte significativo de K y Ca y moderada de Mg.

Los té clásicos, verde, cedrón, tilo y boldo no aportan niveles significativos de Na por lo tanto estas infusiones serían recomendables para personas hipertensas, no así el de manzanilla y rojo Pu-erh por su elevado contenido en este elemento.

Por último, se debe destacar que la legislación nacional CAA y la legislación internacional (WHO) no contemplan valores límites para los metales estudiados, ya que los límites establecidos por WHO son únicamente para arsénico, plomo, cadmio y cromo, los cuales se encuentran por debajo del límite de detección del método analítico empleado.

## 6 Bibliografía

- Akerele, O. (1993). *Nature's medicinal bounty: don't throw it away*. World Health Organization, Geneva, Switzerland. Consultado en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8185790>
- Anton Paar. (n.d.). *Microwave Digestion System: Multiwave 3000*. Consultado en: [http://www.anton-paar.com/Microwave-Digestion-System-Multiwave-3000/Microwave-Digestion/60\\_Corporate\\_en?product\\_id=98](http://www.anton-paar.com/Microwave-Digestion-System-Multiwave-3000/Microwave-Digestion/60_Corporate_en?product_id=98)
- Berghof. (n.d.). *Técnicas de laboratorio*. Consultado en Mayo 2012, Sistemas cerrados de digestión ácida bajo presión: <http://www.berghof.com/Products/es/Productos/Equipos+de+laboratorio/Digesti%C3%B3n+a+presi%C3%B3n-p-2408.html>
- Bressett, K. (2011). Tea Money of China. *International Primitive Money Society Newsletter*(44).
- Chan, K. (2003). Some aspects of toxic contaminants in herbal medicines. *Chemosphere* 52, 1361–1371.
- Chong Wei Jin, Y. F. (2005). Lead contamination in tea leaves and non-edaphic. (Chemosphere, Ed.) *Chemosphere* 61, 726–732.
- COMMITTEE ON HERBAL MEDICINAL PRODUCTS (HMPC). (n.d.). *European Medicines Agency - Evaluation of Medicines for Human Use* . Consultado en 06 12, 2012, from ASSESSMENT REPORT ON PEUMUS BOLDUS MOLINA, FOLIUM: [http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Herbal\\_-HMPC\\_assessment\\_report/2009/12/WC500018102.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Herbal_-HMPC_assessment_report/2009/12/WC500018102.pdf)
- Derya, K. (2008). Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis. *Food Chemistry*, 114, 347-354.
- Fernández-Cáceres, P. L., Martín, M. J., Pablos, F., & González, G. A. (2001). Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 195-211.
- Hamilton, M. (2001). Anticarcinogenic properties of green tea. *Journal of Medical Microbiology*, 50(4), 299 - 302.
- Harris, D. C. (2007). In *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona, España: Reverté S.A. pp. 494-497.

- Hazer, O., Kartal, S., & Tokalioglu, S. (2009, 09). Spectrophotometric Trace Determination of Iron in Food, Milk, and Tea Samples using a New Bis-azo Dye as Analytical Reagent. *Food Analytical Methods*, 2(3), 221-225.
- INNATIA. (2011). *El Mundo del Té*. Consultado en 04 15, 2012, Cómo preparar un té: <http://te.innatia.com/c-preparar-te/a-como-preparar-te.html>
- INNATIA. (n.d.). *Historia del té desde el año 500 al 1000 d.C.* Consultado en <http://te.innatia.com/c-historia-te/a-historia-te-500-1000.html>
- Inoue, M., Tajima, K., Mizutani, M., Iwata, H., & Miura, S. (2000). Regular consumption of green tea and the risk of breast cancer recurrence: follow-up study from the Hospital-based Epidemiologic Research Program at Aichi Cancer Center. *Cancer Letters*, 167(2), 175-182.
- Ishikawa, T., Suzukawa, M., Yoshida, H., Ayaori, M., Nishiwaki, M., Yonemura, A., . . . Nakamura, H. (1997). *The American Journal of Clinical Nutrition*. Consultado en <http://www.ajcn.org/content/66/2/261.short>
- Miller, P. E., & Denton, M. B. (1986). The Quadrupole Mass Filter: *Basic Operating Concepts*. 63(7), 617-622.
- Ministerio de Relaciones Exteriores y Culto De la República Argentina. (n.d.). *Argentina Trade Net*. Consultado en marzo 03, 2012, <http://www.argentinatradenet.gov.ar/sitio/supermercado/47.htm>
- Miyazawa, T. (2008). Absorption, metabolism and antioxidative effects of tea catechin in humans. *Biofactors*, 13(1-4), 55-59.
- Mokgalaka, N. S., Mc Crindle, R. I., & Botha, B. M. (2004). Multielement analysis of tea leaves by inductively coupled plasma. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1375-1378.
- Moreda-Pineiro, A., Fisher, A., & Hill, S. J. (2003). The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16(2), 195-211.
- Muramatsu, K., Fukuyo, M., & Hara, Y. (1986). Effect of green tea catechins on plasma cholesterol level in cholesterol-fed rats. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 32(6), 613-22.
- Özcan, M., & Akbulut, M. (2007). Estimation of minerals, nitrate and nitrite contents of medicinal. *Analytical, Nutritional and Clinical Methods, Food Chemistry* 106, 852-858.
- Skoog, D. A., Holler, J., & Croach, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* Cengage Learning. pp. 230-249.

- Suminori, K., Koichi, S., Nariaki, I., Fumio, Y., & Koji, I. (1992). Green tea consumption and serum lipid profiles: A cross-sectional study in Northern Kyushu. *Preventive Medicine*, 21(4), 526-531.
- Té verde y de cebada. (n.d.). Consultado en La historia del té: <http://tea-kind.sakura.ne.jp/deha.html>
- The Review of Particle Physics. (2011). Consultado en <http://pdg.lbl.gov/2005/tables/gxxx.pdf>
- UNCTAD - United Nations Conference on Trade and Development. (n.d.). *Información de mercado sobre productos básicos*. Consultado en 03 03, 2012, <http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/te/mercado.htm>
- World Health Organization (WHO). (n.d.). Consultado en 06 25, 2012, from WHO monographs on selected medicinal plants - Volúmen 1: <http://whqlibdoc.who.int/publications/1999/9241545178.pdf>
- Wrobel, K., Wrobel, K., & Colunga Cirbina, E. M. (2000). Determination of Total Aluminum, Chromium, Copper, Iron, Manganese, and Nickel and Their Fractions Leached to the Infusions of Black Tea, Green Tea, Hibiscus sabdariffa, and Ilex paraguariensis (Mate). *Biological Trace Element Research*, 78, 271.
- Xie, M., Von Bohlen, A., Klockenkamper, R., Jian, K., & Günther, K. (1998). Multielement analysis of Chinese tea [*Camellia sinensis*] by total-reflection X-ray fluorescence. *European Food Research and Technology*, 207, 31-38.
- Zhongren, W., & Huiling, Z. (n.d.). *OITIR*. Consultado en Agosto 10, 2012, Universidad de Ciencia y Tecnología del Departamento de Diseño Industrial: <http://ir.oit.edu.tw/bitstream/277380145/589/1/%E8%8C%B6%E6%B9%AF%E9%81%A9%E9%A3%B2%E7%A0%94%E7%A9%B6.pdf>