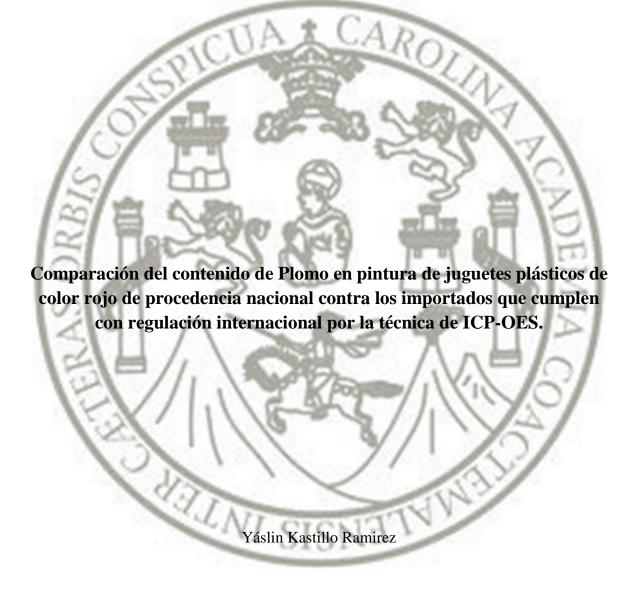
# UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA



Maestria en Gestión de la Calidad con Especialidad en Inocuidad de Alimentos

# UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

Comparación del contenido de Plomo en pintura de juguetes plásticos de color rojo de procedencia nacional contra los importados que cumplen con regulación internacional por la técnica de ICP-OES.

Trabajo de Graduación presentado por Yáslin Kastillo Ramirez

Para optar al grado de Maestra en Artes

Maestría en Gestión de la Calidad con Especialidad en Inocuidad de Alimentos

Guatemala, Mayo 2014

# JUNTA DIRECTIVA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

ÓSCAR MANUEL CÓBAR PINTO, Ph.D DECANO

PABLO ERNESTO OLIVA SOTO, M.A. SECRETARIO

LICDA. LILIANA VIDES DE URIZAR VOCAL I

SERGIO ALEJANDRO MELGAR VALLADARES, Ph.D. VOCAL II

LIC. RODRIGO JOSÉ VARGAS ROSALES VOCAL III

BR. LOURDES VIRGINIA NUÑEZ PORTALES VOCAL IV

BR. JULIO ALBERTO RAMOS PAZ VOCAL V

# CONSEJO ACADEMICO ESCUELA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

ÓSCAR MANUEL CÓBAR PINTO, Ph.D.

VIVIAN MATTA DE GARCIA Ph.D

ROBERTO FLORES ARZÙ, Ph.D.

JORGE ERWIN LÓPEZ GUTIÉRREZ, Ph.D.

MSc. FÉLIX RICARDO VÉLIZ FUENTES

# **ACTO QUE DEDICO A:**

Dios y la Virgen Mária: Por su Providencia tanto intelectual, econômica y afectiva

que me han permitido alcanzar este grado acadêmico.

Mi Esposo Oscar David Morales, por ser el compañero de mi vida,

motivador de mis logros y la razón de querer ser cada dia

mejor persona. Te amo.

A mis Hijos José David, Maria José y Oscarito; porque a pesar de ser

madre, esposa, trabajadora, taxista, psicóloga y enfermera exclusiva de ustedes tambíen he sido estudiante... se dice fácil; pero creanme que requiere fortaleza en la voluntad, fé en el corazón y tener los objetivos claros ... recuerden que todo se puede alcanzar en la vida solo hay que intentarlo y ser constante. Tomen este logro como ejemplo en sus vidas. Los

amo.

A mi Familia Padres, Hermanos y Sobrinos, con cariño a ustedes que son,

los cronistas de mi vida.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Muy en especial a Intertek de Guatemala S.A por el apoyo y el financiamento brindado para la realización de los análisis de sustancia restringidas bajo protocolos intenacionales.

#### **RESUMEN EJECUTIVO**

El Plomo es un metal pesado muy usado en la industria presente en casi todo, por lo que puede estar presente en nuestro organismo ya sea por ingesta, inhalación o por absorción cutánea, su eliminación es muy lenta o casi nula una vez ingerido.

Al estar expuesto al plomo de forma crónica; toman relevancia las alteraciones neuroconductuales en niños como la hiperactividad, disminución del juego, alteraciones del comportamiento y mal rendimiento escolar. La neuropatía periférica se caracteriza por presentar exclusivamente manifestaciones motoras y debilidad muscular que puede llegar a la plejia. Los grupos musculares más afectados son los extensores de antebrazo, puño y dedos, así como la musculatura extra ocular.

En la infancia debido al crecimiento acelerado y a los hábitos de los infantes de chupar todos lo que encuentran, la absorción de plomo por ingesta es la causa de mayor riesgo. Debe tomarse en cuenta que el uso del plástico cada vez es mayor y que este requiere para su proceso de teñido o coloreado utilizar plomo como medio fijante del colorante, y es ahí donde países desarrollados como la Unión Europea, Estados Unidos Canadá y México han decidido regular el uso de plomo en la tintura.

En Guatemala no se han realizado estudios para determinar el grado de contaminación que tienen los artículos plásticos que utilizan con frecuencia los infantes y la absorción diaria de concentraciones aproximadamente de 1-2 mg de Pb produce saturnismo en pocos meses, como consecuencia principal.

Debido a lo anterior expuesto se propuso realizar este estudio de "Comparación del contenido de Plomo en pintura de juguetes plásticos de color rojo de procedencia nacional contra los importados que cumplen con regulación internacional por la técnica de ICP-OES."

Con el propósito de determinar el grado de toxicidad que tienen los juguetes plásticos de procedencia nacional, y determinar su desviación contra la regulación internacional.

Primero se determinó si los estándares nacionales de producción de juguetes populares contienen este contaminante y si los niveles del mismo son aceptables, ya que en países desarrollados existe regulación tanto de producción como de importación de juguetes para eliminar la contaminación de los infantes y niños por el uso frecuente de juguetes que puedan poseer niveles elevados de Plomo en la pintura.

La metodología que se utilizó fue un estudio de campo y un estudio analítico por técnicas de ICP-OES, el que se realizó en un laboratorio certificado bajo la norma "ISO 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración" para dar credibilidad y veracidad al estudio.

Este estudio demuestra que juguetes plásticos nacionales de color rojo si están contaminados con el agente tóxico Plomo en valores muy por encima de la regulación internacional, con un valor promedio de 1127 ppm. Los juguetes importado de regiones con regulación vigente, poseen un valor promedio de contenido de Plomo de 42.7 ppm, valor que si se encuentra entre los parámetros de aceptación internacional. Por ello se recomienda fomentar una legislación para controlar los contenidos de plomo en artículos para niños ya que estos son el sector más vulnerables ante el contaminante.

# **INDICE**

| I.   | INT | RODUCCIÓN  | . 1 |
|------|-----|--|-----|
| II.  | AN  | TECEDENTES   | . 2 |
| A    | . Г | Patos Generales del Plomo  | . 2 |
| В    | . R | Reseña Histórica de uso de Plomo por la humanidad                  | . 4 |
| C    | . E | Efectos Tóxicos del Plomo en la salud                              | . 5 |
|      | 1   | l Fuentes de exposición  | . 5 |
| D    | . Ç | Química del Plomo en el ser humano                                 | . 6 |
|      | 1   | Absorción en el Cuerpo Humano                                      | . 6 |
|      | 2   | 2 Eliminación  | . 8 |
|      | 3   | 3 Fisiopatología   | . 8 |
|      | ۷   | 4 Manifestaciones Clínicas   | . 9 |
| Е    | . Г | Diagnóstico  | 11  |
| F    | . L | as Pinturas  | 12  |
|      | 1   | 1 Componentes  | 13  |
|      | 2   | 2. Proceso De Fabricación De Pinturas.                             | 18  |
| G    | . A | Aplicaciones del Plomo   | 19  |
|      | 1   | Utilización del Plomo en Pinturas                                  | 19  |
|      | 2   | 2 Pinturas para Vivienda.  | 20  |
|      | 3   | 3 Uso Industrial de las Pinturas con base de Plomo                 | 21  |
|      | ۷   | 4 Uso de Pinturas en Juguetes.                                     | 21  |
| Н    | . R | Regulación de Plomo a nivel Mundial                                | 23  |
| I.   | Г   | Determinación de Plomo en pinturas                                 | 23  |
|      | 1   | I ICP-MS (Espectrómetro de Masas con Inducción de Plasma Acoplada) | 24  |
|      | 2   | 2 Método de Rayos X  | 27  |
|      | 3   | 3. Espectrofotometría de absorción atómica (AA).                   | 31  |
| III. | JUS | STIFICACIÓN  | 34  |
| IV.  | OB. | JETIVOS  | 35  |

| A. GENERAL  | 35 |
|---|----|
| B. ESPECÍFICOS  | 35 |
| V. HIPÓTESIS  | 36 |
| VI. METODOLOGÍA   | 37 |
| A.Tipo de Estudio   | 37 |
| B.Estudio de Campo  | 37 |
| C.Estudio Analítico:  | 37 |
| 1 Universo de Trabajo:  | 37 |
| 2 Muestra:  | 37 |
| 3 Análisis de determinación de Plomo en las muestras tomadas: | 38 |
| 4 Diseño Estadístico  | 38 |
| VII. RESULTADOS   | 40 |
| VIII.DISCUSION DE RESULTADOS                                  | 50 |
| IX. CONCLUSIONES  | 54 |
| X. RECOMENDACIONES  | 55 |
| XI. BIBLIOGRAFIA  | 56 |
| XII. ANEXOS   | 58 |
| A.Anexo 1. Encuesta   | 58 |
| B.Anexo 2. Resultados proporcionados por el laboratorio       | 59 |

# INDICE DE TABLAS, IMAGENES Y GRÁFICOS

| Tablas:  | Página |  |  |
|--|--------|--|--|
| Tabla 1: Longitudes de onda recomendada y límites de detección instrumental requeridos para la técnica de determinación de Plomo por ICP |        |  |  |
| Tabla 2. Cantidad de proveedores de productos plásticos.   |        |  |  |
| Tabla 3. Comercializan juguetes en su punto de venta   |        |  |  |
| Tabla 4. Tipos de juguetes de mayor venta  |        |  |  |
| Tabla 5. Colores de Juguetes más vendidos  |        |  |  |
| Tabla 6. Otros artículos plásticos en contacto con alimentos   |        |  |  |
| Tabla 7. Resultados de contenido de Plomo en ppm de las muestras colectadas en los diferentes mercados y los juguetes importados         |        |  |  |
| Tabla 8. Variables estadísticas para el contenido de plomo de las muestras seleccionadas en ppm.   |        |  |  |
| Figuras:   |        |  |  |
| Imagen 1: Plasma   |        |  |  |
| Imagen 2: ICP Moderno  |        |  |  |
| Imagen 3: Sistema interno de ICP   |        |  |  |
| Imagen 4: Fotómetro de llama   |        |  |  |
| Imagen 5: Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica   |        |  |  |
| Gráficos:  |        |  |  |
| Grafica 1. Cantidad de proveedores de productos plásticos por punto de venta   | 40     |  |  |
| Grafico 2. Comercializan juguetes en su punto de venta   |        |  |  |
| Grafico 3. Tipos de juguetes de mayor venta.   |        |  |  |
| Gráfico 4. Colores de juguetes más vendidos  |        |  |  |
| Gráfico 5. Otros artículos plásticos en contacto con Alimentos   |        |  |  |
| Gráfico 6. Resultados de Plomo en ppm de muestras de juguetes locales en comparación con los juguetes importados                         |        |  |  |

# I. INTRODUCCIÓN

El Plomo es un metal pesado que no juega ningún papel en la fisiología humana, por lo que el nivel detectado en seres humanos idealmente debería ser cero; pero en la actualidad es prácticamente imposible encontrar alguna persona en la que no se detecten niveles de Plomo en sangre.

La exposición al Plomo produce trastornos metabólicos en relación directa a su concentración. Las alteraciones pueden llevar a la muerte y en grados variables a deterioro de la capacidad intelectual, cambios en el comportamiento, sordera, toxicidad renal, entre otras. Dichas alteraciones son más perjudiciales en los niños ya que afectan mayormente a organismos en pleno desarrollo, por eso la importancia de la regulación de este tóxico en artículos que son de uso frecuente en ellos.

La intoxicación con Plomo constituye un grave problema de salud pública, ya que afecta a la población más vulnerable: niños, trabajadores y personas de bajo nivel socioeconómico, por tal razón países en desarrollo han empezado a regular el contenido de este toxico en artículos de uso común, como las pinturas de juguetes, artículos plásticos, combustibles entre otros.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define como intoxicación los valores de plombemia de más de 10 µg/dl (Piomelli, 1998).

Actualmente en Guatemala no existe regulación para el uso de Plomo en pinturas; pero si hay regulación de Plomo en gasolinas en donde se prohíbe la comercialización de gasolinas con Plomo, según el acuerdo OM-051-91 del 9 de abril de 1991.

Los efectos tóxicos, su aplicación en pinturas, la regulación a nivel internacional y los métodos de detección son los temas que se ha tratado abarcar en este estudio al igual que se desea determinar el contenido de Plomo en juguetes plásticos color rojo producidos nacionalmente y distribuidos en cinco mercados cantonales de la ciudad capital por técnicas de ICP-OES.

#### II. ANTECEDENTES

## A. Datos Generales del Plomo

Elemento químico, Pb, número atómico 82 y peso atómico 207.19. El Plomo es un metal pesado (densidad relativa, o gravedad específica, de 11.4 s 16°C (61°F)), de color azuloso,

que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico, se funde con facilidad, se funde a 327.4°C (621.3°F) y hierve a 1725°C (3164°F). Las valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico. El Plomo es anfótero, ya que forma sales de Plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. El Plomo forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. (Lenntech, 2013)

El Plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, el mineral más común es el sulfuro, la galeana, los otros minerales de importancia comercial son el carbonato, cerusita, y el sulfato, anglesita, que son mucho más raros. También se encuentra Plomo en varios minerales de uranio y de torio, ya que proviene directamente de la desintegración radiactiva (decaimiento radiactivo). Los minerales comerciales pueden contener tan poco Plomo como el 3%, pero lo más común es un contenido de poco más o menos el 10%. Los minerales se concentran hasta alcanzar un contenido de Plomo de 40% o más antes de fundirse.

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de Plomo y el tetraetilo de Plomo. El Plomo forma aleaciones con muchos metales y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones. Todas las aleaciones formadas con Estaño, Cobre, Arsénico, Antimonio, Bismuto, Cadmio y Sodio tienen importancia industrial. (Lenntech, 2013)

El uso más amplio del Plomo, como tal, se encuentra en la fabricación de acumuladores. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tetraetilplomo, forros para cables, elementos de construcción, pigmentos para pinturas, soldadura suave y municiones. Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones como son la de catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, tóxicos para las pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos, preservadores para el algodón contra la descomposición y el moho, agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes reductores del desgaste en los lubricantes e inhibidores de la corrosión para el acero. (Lenntech, 2013)

Merced a su excelente resistencia a la corrosión, el Plomo encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química. Es resistente al ataque por parte de muchos ácidos, porque forma su propio revestimiento protector de óxido. Como consecuencia de esta característica ventajosa, el Plomo se utiliza mucho en la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico.

Durante mucho tiempo se ha empleado el Plomo como pantalla protectora para las máquinas de rayos X. En virtud de las aplicaciones cada vez más amplias de la energía atómica, se han vuelto cada vez más importantes las aplicaciones del Plomo como blindaje contra la radiación.

Su utilización como forro para cables de teléfono y de televisión sigue siendo una forma de empleo adecuada para el Plomo. La ductilidad única del Plomo lo hace particularmente apropiado para esta aplicación, porque puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos. (Lenntech, 2013)

El uso del Plomo en pigmentos ha sido muy importante, pero está decreciendo en volumen. El pigmento que se utiliza más, en que interviene este elemento, es el blanco de Plomo 2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>; otros pigmentos importantes son el sulfato básico de Plomo y los cromatos de Plomo.

Se utilizan una gran variedad e compuestos de Plomo, como los silicatos, los carbonatos y sales de ácidos orgánicos, como estabilizadores contra el calor y la luz para los plásticos de

cloruro de polivinilo. Se usan silicatos de Plomo para la fabricación de fritas de vidrio y de cerámica, las que resultan útiles para introducir Plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica. El azuro de Plomo, Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, es el detonador estándar par los explosivos. Los arsenatos de Plomo se emplean en grandes cantidades como insecticidas para la protección de los cultivos. El litargirio (óxido de Plomo) se emplea mucho para mejorar las propiedades magnéticas de los imanes de cerámica de ferrita de bario.

Asimismo, una mezcla calcinada de zirconato de Plomo y de titanato de Plomo, conocida como PZT, está ampliando su mercado como un material piezoeléctrico. (Lenntech, 2013)

# B. Reseña Histórica de uso de Plomo por la humanidad

El Plomo es un metal que ha sido uno de los primeros en ser usados por el hombre. Evidencia hay que ya era conocido en Asia Menor oriental allá por el año 4000 AC. Hipócrates de Cos (370 AC) primero en describir síntomas en trabajadores con Pb. Nicanor, en el siglo II AC, relacionó directamente estreñimiento, cólico, palidez, parálisis y perturbaciones de la visión con la exposición al Plomo. (Piomelli, 1998)

Se reporta la existencia de una mina en Turquía en el año 6500 AC. El uso en la industria ha sido progresivo, lo cual se puede corroborar al comparar el contenido de Plomo en los huesos de ancianos de nuestro tiempo, que contienen 500 veces más que los huesos de los ancianos egipcios. La caída del Imperio Romano pudo deberse a la intoxicación por Plomo, ya que utilizaban dicho metal para la construcción de los acueductos y de los utensilios de cocina contaminando el agua y los alimentos. También se adicionaba al vino ya que le proporcionaba color, sabor y consistencia, lo que causaba una gran absorción de Plomo (Piomelli, 1998 y Henretig, 1994).

En Brisbane, Australia, se describió hace 100 años la intoxicación en niños por la ingestión de pinturas de las paredes de las casas (Shannon, 1998). Entre los años 1950 y 1960 en varias zonas de EE.UU. la intoxicación era endémica (Piomelli, 1998 y Shannon, 1998).

La encefalopatía aguda era la única manifestación de intoxicación por Plomo a la que se le daba importancia en el diagnóstico clínico, encontrándose niveles de Plomo en sangre entre 60 a 80 µg/dl. En los últimos años los valores mínimos aceptados han disminuido, siendo desde el año 1991 de 10 µg/dl (Shannon, 1998 y Kobus, et al, 1991).

#### C. Efectos Tóxicos del Plomo en la salud

En nuestro país no existen datos de la prevalencia de la intoxicación por Plomo en la población en general. En los EE.UU. datos de el NHANES III (The National Health and Nutrition Examination Surveys), indican que 1.7 millones de niños (alrededor del 9%) están intoxicados por Plomo. Desde 1976 las cifras de niños con niveles altos de Plomo se redujeron en un 80% (Shannon, 1998 y Brody, et al, 1994).

Las fuentes de exposición son el aire, el suelo, el agua y la comida. En niños, la principal fuente de exposición es la ingestión de pintura y de polvo que contenga Plomo (Piomelli, 1998; Ellenhorn, 1988; Henretig, 1994; y Kobus, et al, 1991).

#### 1 Fuentes de exposición

Las fuentes de exposición de dividen en:

#### 1.1 Industrial

La fabricación de baterías es la principal fuente de consumo de Plomo. En nuestro país existe una industria paralela de recuperación y de fundición de piezas de baterías que no siguen las reglas de control ambiental. Esto se agrava ya que dicho reciclaje se realiza en el propio domicilio, estando expuestos al Plomo todo el grupo familiar y las familias cercanas a la casa. Otras fuentes son: la industria del cable, del plástico, del vidrio, del cristal, de cañerías.

#### 1.2 Ambiental

La fundición de Plomo y de otros metales es considerada como fuente importante de exposición, al igual que la emisión de Plomo de la combustión de la nafta. Se calcula que un automóvil libera a la atmósfera alrededor de 2,5 kilogramos de Plomo al año (Laborde, 1992).

#### 1.3 Doméstica

La ingestión de pintura en los niños, por chupar objetos o artículos con pintura a base de Plomo, era la principal causa de intoxicación en los EE.UU., por lo que desde 1978 se prohibió la adición de Plomo en la pintura (Shannon, 1998).

Los alimentos ácidos, jugos de frutas y vegetales en vinagre liberan bióxido de Plomo de los esmaltes de recipientes de cerámica mal terminados.

El empleo de cañerías con Plomo contamina el agua potable a través de la corrosión y de la puesta a tierra de los aparatos eléctricos.

La preparación de las leches modificadas para la alimentación de los niños es otra fuente de importancia en países donde el Plomo se encuentra en altas concentraciones en el agua potable (Shannon, 1998).

# D. Química del Plomo en el ser humano.

# 1 Absorción en el Cuerpo Humano

La absorción de Plomo se produce principalmente por dos vías:

1.1 Vía gastrointestinal depende de la edad, la dieta y deficiencias nutricionales. En el adulto, se estima que de 5 a 10 % se absorbe a nivel gastrointestinal. En cambio en el niño es de 40 a 50 % debido a que los niños acostumbran a introducirse objetos a la boca. Con respecto a las deficiencias nutricionales, las dietas pobres en hierro y calcio y ricas en lípidos favorecen la absorción.

1.2 Vía respiratoria es la principal en el ambiente laboral. El Plomo del aire se absorbe aproximadamente en 90%. Esta vía tiene gran importancia en las ciudades con gran concentración de automóviles y en la proximidad a fábricas de fundición de metales.

La distribución se produce en dos compartimientos: el primero es el sistema esquelético, que contiene 80 a 95% de la carga corporal de Plomo, siendo la vida media en el hueso de 20 a 30 años. En los niños se deposita en la metáfisis de los huesos largos, formando depósitos radio-opacos.

El segundo compartimiento está en los tejidos blandos como el riñón, cerebro e hígado, siendo en éstos la vida media de 20 a 30 días. En la sangre se encuentra en los eritrocitos, siendo éste el principal compartimiento responsable de la toxicidad por Plomo. Un dato destacable es que el Plomo atraviesa la placenta, conteniendo la sangre fetal 80 a 100% de la plombemia materna (Henretig, 1994 y Shannon, 1998).

Tomando en cuenta las fuentes de exposición se deduce que el Plomo está presente en grado variable en el aire, el agua y el suelo. El principal factor de riesgo de la intoxicación por Plomo es la edad. Comienza al año de vida y tiene un pico de mayor riesgo entre los 18 meses y los 24 meses, decreciendo gradualmente hasta la adolescencia (Ellenhorn, 1988; Henretig, 1994; y Shannon, 1998).

Ese pico de mayor riesgo se debe a que los niños respiran más aire, beben más agua y comen más alimento en relación a su peso corporal, a lo que se suma la normal actividad del niño de llevarse todo a la boca y de permanecer más tiempo cerca del suelo. (Ellenhorn, 1988; Henretig, 1994; Schoen, 1993; Kobus, et al, 1991)

#### 2 Eliminación

Las principales vías de eliminación son la biliar y la urinaria. De menor importancia son el sudor y la saliva.

#### 3 Fisiopatología

La toxicidad del Plomo es consecuencia de la afinidad que tiene éste por el grupo sulfihidrilo (SH) de las proteínas, uniéndose en forma irreversible y alterando completamente su función (Kobus, et al, 1991).

En el sistema nervioso central, el Plomo atraviesa la barrera hematoencefálica más fácilmente en niños que en adultos (Ellenhorn, 1988 y Shannon, 1998).

La exposición es crítica en los dos primeros años de la vida, ya que es el período de mayor desarrollo del sistema nervioso central. El Plomo causa alteraciones permanentes en la arquitectura cerebral, dado que inhibe las enzimas que favorecen la arborización dendrítica, lo que lleva a disminución del número de sinapsis y de la liberación de neurotransmisores (Shannon, 1998).

Las consecuencias de la neurotoxicidad van desde retardo mental, alteraciones del comportamiento, déficit intelectual, hiperactividad y retardo escolar (Cerda, 1997).

Múltiples estudios demuestran los efectos perjudiciales sobre el comportamiento y la inteligencia en los niños expuestos. Se realizaron dos meta-análisis, los cuales concluyeron que niveles de Plomo desde 10 μg/ml a 20 μg/ml determinan una disminución del coeficiente intelectual (Piomelli, 1998).

En el Bellevue Hospital de Nueva York se realizó un estudio prospectivo, doble ciego y randomizado para determinar si los bajos niveles de Plomo afectan el comportamiento de los niños. Se utilizó el Behavoir Rating Scale (BRS) donde bajos puntajes en el score

reflejan mayores problemas del comportamiento; los niños expuestos al Plomo (41) presentaban 15,8 puntos más bajos que los no expuestos (31) (Mendelson et al, 1998).

Cabe destacar que los niños con mayor probabilidad de intoxicación están sometidos a otros factores de riesgo neurológico, como la pobreza, la desorganización familiar, bajo nivel de educación de los padres y la malnutrición, en particular la anemia (Henretig, 1994 y Kobus, et al).

Un estudio prospectivo demostró que los niños y adolescentes jóvenes presentaban luego de 13 años de la exposición un síndrome de Fanconi parcial (Loghman, 1998).

Al atravesar la placenta, la sangre fetal contiene de 80 a 100% de la plombemia materna. La intoxicación materna puede determinar abortos espontáneos y prematuridad, lo que causa aumento de la mortalidad perinatal (Henretig, 1994 y Shannon, 1998). Se han investigado los efectos sobre el desarrollo neurológico de los niños de madres intoxicadas por Plomo. La aparición de los síntomas y signos dependerá del tiempo de exposición, de los niveles sanguíneos alcanzados y de la edad del paciente. (Cousillas, 1996).

#### 4 Manifestaciones Clínicas

La aparición de los síntomas y signos dependerá del tiempo de exposición, de los niveles sanguíneos alcanzados y de la edad del paciente. La forma de presentación de los síntomas puede ser aguda o crónica

# 4.1 Aguda

La intoxicación aguda es una presentación infrecuente y puede deberse a ingestión de alimentos contaminados o a inhalación masiva de vapores de Plomo.

En niños la forma más frecuente de presentación es la encefalopatía aguda, que puede aparecer sin pródromos o estar precedida de cólicos abdominales o alteraciones de conducta. Se manifiesta por vómitos persistentes, ataxia, convulsiones intratables, alteración de la conciencia y coma. La mortalidad es aproximadamente del 25% y los niños

que sobreviven quedan con secuelas neurológicas como epilepsia, retardo mental, distonías, atrofia óptica y sordera.

A nivel renal se produce una insuficiencia aguda por daño tubular y en ocasiones se presenta como un síndrome de Fanconi.

A nivel gastrointestinal puede presentarse con dolor abdominal y vómitos intensos, que pueden llevar al "shock". (Cousillas, 1996).

#### 4.2 Crónica o Saturnismo

Es la forma más frecuente de presentación tanto en niños como en adultos. Los síntomas son inespecíficos afectando principalmente al sistema nervioso, gastrointestinal, renal, hematopoyético y neuromuscular. (Cousillas, 1996).

#### 4.2.1 Sistema nervioso

En la forma crónica toman relevancia las alteraciones neuroconductuales como la hiperactividad, disminución del juego, alteraciones del comportamiento, mal rendimiento escolar. Si existe una intoxicación aguda puede presentarse como encefalopatía aguda.

La neuropatía periférica se caracteriza por presentar exclusivamente manifestaciones motoras. La debilidad muscular puede llegar a la plejia. Los grupos musculares más afectados son los extensores de antebrazo, puño y dedos, así como la musculatura extra ocular.

#### 4.2.2 Gastrointestinal

Las manifestaciones clínicas a nivel del aparato digestivo son: náuseas, dispepsia, anorexia y especialmente estreñimiento. Los cólicos abdominales al inicio son leves o moderados, en algunas ocasiones se presenta el cólico saturnino que se expresa por dolor intenso, de inicio paroxístico, localizado a nivel periumbilical acompañado de síntomas neurovegetativos como vómitos, palidez y sudoración. (Cousillas, 1996).

#### **4.2.3** Renal

A nivel renal puede existir un síndrome de Fanconi con una aminoaciduria, glucosuria, hipofosfaturia e hipofosfatemia provocadas por lesión tubular renal. También se puede producir una insuficiencia renal aguda. (Cousillas, 1996).

# 4.2.4 Hematológico

La alteración en la síntesis del grupo hem es la reacción más sensible a la presencia de Plomo. La anemia de tipo microcítico e hipocrómica es una manifestación frecuente. En la lámina de sangre periférica se puede evidenciar un punteado basófilo en los eritrocitos aunque no se considera patognomónico de intoxicación por Plomo. (Cousillas, 1996).

Síntomas generales como astenia, mialgias, anorexia, adelgazamiento y palidez cutánea son frecuentes.

El piqueteado lineal gris azulado a nivel de las encías llamado ribete de Burton, es poco frecuente de encontrar en la actualidad ya que desaparece con una buena higiene dental.

En las radiografías de huesos largos los depósitos de Plomo se pueden observar como líneas metafisarias. De igual manera se puede observar material radio-opaco en la radiografía de abdomen en la ingestión de Plomo.

Destacamos nuevamente que los síntomas de la intoxicación en niños son generalmente inespecíficos, por lo que en presencia de cólico abdominal, trastornos de conducta, hiperactividad, falta de atención o retardo sin una causa evidente se debe sospechar la intoxicación por Plomo. Por lo tanto es importante investigar a través del interrogatorio minucioso, las posibles fuentes de exposición del niño. (Cousillas, 1996).

# E. Diagnóstico

En la anamnesis se debe interrogar orientado a la búsqueda de las posibles fuentes de exposición por lo que se debe realizar una correcta historia ambiental.

Las casas que contengan pinturas producidas antes de 1998, el hábito de pica en los niños, los antecedentes alimentarios, el lugar donde juega, la actividad laboral de los padres, la proximidad de una fábrica de fundición, la zona de la ciudad en la que viven, pueden orientarnos a las posibles fuentes de exposición.

La presencia de convulsiones en animales domésticos puede indicar intoxicación por Plomo (Cousillas, 1996).

En todo niño que presenta cólico abdominal, trastornos de conducta, hiperactividad y retraso neurológico inexplicable se debe sospechar la intoxicación por Plomo. Para confirmar el diagnóstico se debe conocer la plombemia en sangre total, ya que el Plomo está unido al eritrocito en un 95%.

Para evidenciar los efectos biológicos perjudiciales de la exposición se solicita la investigación de protoporfirina libre eritrocitaria en sangre y el ácido aminolevulínico en orina. Otros exámenes incluyen: hemograma con lámina, metabolismo del hierro, examen de orina, función renal y radiografía de huesos largos. (Cousillas, 1996).

#### F. Las Pinturas

Con el nombre genérico de pintura se engloban una serie de productos de distinta naturaleza, y cada uno de ellos con objetivos muy particulares, cuya misión principal es la de *proteger* un substrato de los agentes agresivos que la rodean y al mismo tiempo *decorar*. Estas dos funciones ya eran pretendidas por nuestros antepasados desde hace miles de años, aún en su forma más primitiva y rudimentaria.

Como muestra tenemos el ejemplo de las pinturas rupestres, donde ya se pone de manifiesto que la pintura es fundamentalmente un arte, pero requiere también ciencia y técnica. (Guadice & Pereyra, 2009)

Con los primeros intentos de calafatear barcos y, posteriormente, con las pinturas al fresco (colores diluidos en agua y aplicados sobre estuco de cal que, al fraguar, adquieren dureza cristalina) es cuando empieza a tenerse un concepto de pintura como protección.

Al mismo tiempo se empiezan a utilizar pigmentos naturales y algunos artificiales. Vehículos como colas, vegetales, animales, etc., hasta llegar al aceite de linaza, con cuya cocción se consigue el primer vehículo con características de resistencia, cubrición y decoración.

Sin la participación de la pintura no se explicaría hoy el vertiginoso desarrollo de industrias tales como el transporte, la petroquímica, la cibernética, la astronaútica, maquinaria, armamento, envasado y otras muchas de mayor o menor importancia; pero de cualquier modo, fundamentales en nuestra sociedad. En todos estos campos la pintura ha jugado un papel indiscutible y de suma importancia.

Desde comienzos de la Revolución Industrial, a mediados del siglo XIX, y con la aparición del hierro y el acero en la vida del hombre, empieza un desarrollo importante de la pintura, donde no se sabe muy bien si es la siderurgia la que obliga a descubrir nuevas técnicas en recubrimientos y protección, o son éstas las que hacen posible el desarrollo de aquélla. (Guadice & Pereyra, 2009)

Se puede concluir que, la pintura contribuye muy decisivamente a prolongar la vida del elemento pintado, al mismo tiempo que lo embellece.

# 1 Componentes

Básicamente se pueden definir como componentes los siguientes grupos :

- Vehículos
- Pigmentos
- Cargas
- Diluyentes; y
- o Aditivos.

#### 1.1 Vehículo

Normalmente es un polímero o conjunto de polímeros, producto de síntesis o naturales, que pueden ser utilizados puros, en solución o dispersos.

El vehículo es el encargado de formar la película protectora durante los procesos de aplicación y curado. Al mismo tiempo, es el soporte del pigmento y de las cargas, así como de los aditivos que se mantienen inmersos en él, mientras la pintura se encuentra en estado líquido. El vehículo es el que nos da, en película seca, las siguientes propiedades: (Guadice & Pereyra, 2009)

- o Resistencia,
- o Elasticidad,
- o Dureza E
- o Impermeabilidad.

En la pintura en estado líquido nos dará estas y otras características :

- o Viscosidad,
- o Concentración,
- Tixotropía Y
- o Fluidez.

Considerando estas características nos damos cuenta que el vehículo es el componente principal por lo que la formulación de la pintura deberá ser estudiada según los siguientes tipos de vehículos:

#### 1.1.1 De condensación.

A este tipo pertenecen los siguientes polímeros como las resinas alquídicas o gliceroflácticas, de celulosa o sus derivados, epoxídicas y sus ésteres, de isocianato y derivados, de urea o melamina y amidas, fenólicas, de silicona y derivados, de caucho clorado o ciclado.

#### 1.1.2 De adición.

Actúan mediante radicales libres, activados por catalizadores, con etapas de iniciación, propagación y terminación, propias de este tipo de polímeros. La polimerización se puede realizar en bloque, suspensión y emulsión, dependiendo del tipo de polímero que se

pretende conseguir. En este grupo tenemos las resinas acrílicas, vinílicas, poliésteres no saturados, policloruro de vinilo, emulsión de acetato de polivinilo, emulsión de estireno butadieno, etc.

#### 1.1.3 Naturales:

- Aceites, bitúmenes, latex, hidrocarburos y algunos polialcoholes pesados. (Guadice & Pereyra, 2009)

# 1.2 Pigmentos

Su principal misión es la de dar color y opacidad a la pintura. Suelen ser substancias de naturaleza inorgánica, insolubles en cualquier medio, orgánico o no, y algunas de naturaleza orgánica, pero insolubles en medios orgánicos, que quedan repartidos a modo de gránulos ocupando intersticios reticulares y ligados a las macromoléculas por enlaces de naturaleza física y electromecánica. (Guadice & Pereyra, 2009)

Como es sabido, el poder cubriente de un pigmento se determina por su índice de refracción. Cuanto mayor sea la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y la del ligante, tanto más intenso será el poder cubriente de un pigmento, en húmedo y en seco.

Conocido el CPV (concentración de pigmento en volumen) de una pintura, y sabiendo el índice de refracción de los pigmentos, conseguiremos una pintura con la cubrición y tonalidad deseadas.

Como ejemplo indicaremos que el índice de refracción del bióxido de titanio, rutilo, es de 2,7 ; y el de un carbonato cálcico es de 1,55-1,65.

En un pigmento tenemos que valorar las siguientes características : estabilidad a la luz y a la intemperie, cubrición, tonalidad, peso específico, tamaño de la partícula, resistencia al agua, a los disolventes, ácidos y álcalis, absorción al aceite, estabilidad al calor, punto de fluidez, etc.

Nombrar cada uno de los pigmentos de que dispone un fabricante sería una tarea ardua, pero se puede resumir de la siguiente manera:

o Blancos: bióxidos de titanio, sulfuro y óxido de cinc, blanco de Plomo, etc.

o Amarillos: cromatos de cinc, Plomo y bario.

o Rojos: molibdeno, toluidina, óxido de hierro.

o Naranjas : minio de Plomo, cromo, molibdeno.

o Azules: ftalocianina, ultramar, prusia.

Verdes : ftalocianina, óxidos de cromo.

o Negros : óxidos de hierro, negro de humo, de carbón.

Estos son los pigmentos más conocidos y utilizados, pero la gama completa es muy amplia, siendo muchos antioxidantes y pasivantes a su vez. (Guadice & Pereyra, 2009).

# 1.3 Cargas

Las cargas o extendedores son productos inorgánicos insolubles, generalmente cristalinos que, convenientemente dispersos junto con los pigmentos, no alteran el peso específico resultante, matizan por lo general la película, no comunican color alguno, o lo hacen muy débilmente, y en la mayoría de los casos por un efecto de opalescencia. Actúan como agentes de relleno o extendedores.

Generalmente son compuestos de bario, calcio o magnesio, en forma de carbonatos, sulfatos, silicatos, óxidos, etc.

#### 1.4 Disolventes

El agua es, sin duda, el primer disolvente utilizado, y la tendencia es fabricar cada día más pinturas con este medio, entre otras razones por su menor toxicidad y menor contaminación.

En la práctica, con el nombre de disolventes designamos a unos líquidos, orgánicos o no, obtenidos por procedimientos de destilación fraccionada o de síntesis, definidos por su

curva de dilatación, densidad, índice de refracción, temperatura de inflamación, tensión superficial, calor latente de vaporización y constante dieléctrica.

La misión de un disolvente en una pintura es hacerla manejable. Por otra parte, la rapidez o lentitud en el secado de las pinturas aplicadas depende, en buena medida, de los disolventes, en relación directa a su velocidad de evaporación.

Algunos de los más utilizados son:

Alcoholes (propanol, butanol), cetonas (acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, etc), ésteres (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo e isómeros), glicoéteres (etilenglicol monometileter), hidrocarburos (naftas alifáticas, naftas aromáticas, tolueno, xileno, etc). (Guadice & Pereyra, 2009)

#### 1.5 Aditivos

Abarcan un numeroso grupo de productos que normalmente se añaden a las pinturas con fines específicos. Son productos que se adicionan en cantidades mínimas para provocar o conseguir determinados efectos, que no se lograrían sólo con el vehículo, los pigmentos y los disolventes. Entre estos aditivos tenemos :

- o Dispersantes y humectantes
- Antifloculantes de pigmentos
- Modificadores de la velocidad
- Niveladores
- Aceleradores del curado
- Antipieles
- Conservantes
- o Mateantes, etc.

#### 2. Proceso De Fabricación De Pinturas.

En un principio, la pintura se preparaba con sencillas herramientas. Más tarde, se mecanizaron estos procedimientos sencillos manuales con amasadoras, mezcladoras, molinos de muelas, etc. Después, aparecieron los molinos de cilindros construidos de diversos materiales, como granito y, posteriormente, acero.

La aparición de los agitadores de alta velocidad marca el punto a partir del cual se empiezan a conseguir las capacidades de producción que existen en la actualidad. (Guadice & Pereyra, 2009)

El proceso de fabricación de una pintura se puede dividir en las siguientes fases:

- o Mezcla
- Dispersion
- Molienda
- o Ajustes
- Filtrado Y Envasado

# 2.1.Mezcla

Consiste en poner en contacto los elementos de la pintura, vehículo, pigmentos y cargas, consiguiendo un buen humectado o mojado de todos ellos. Debido a los modernos agitadores, el proceso de mezcla y dispersión se consigue en poco tiempo.

# 2.2.Dispersión

Una vez conseguida una mezcla homogénea de los componentes de la pintura, se procede a una fuerte agitación para poder separar los aglomerados de los pigmentos y cargas, consiguiéndose una pasta llamada pasta de molienda.

# 2.3. Molienda

En este proceso se consigue una mayor finura de la *pasta de molienda* por medio de los llamados molinos de bolas o tricilíndricos. Actualmente, dado su rendimiento, este proceso se suele hacer con los molinos de microelementos en continuo, recipientes cerrados a presión conteniendo una gran cantidad de microesferas de cerámica o vidrio y agitados a

gran velocidad. Estos modernos molinos permiten controlar tanto la finura, como la temperatura de la pasta de molienda.

# 2.4. Ajustes

Se completa en esta fase tanto el resto de vehículo como el ajuste de viscosidad y colorido, agregando los disolventes, concentrado de colorantes y restos de aditivos, que van a darle a la pintura las características finales deseadas.

•

# 2.5. Filtrado y Envasado.

Estas dos últimas operaciones se suelen hacer en continuo, resultando el filtrado más o menos intenso según el tipo de pintura que se trate. El envasado tiene una gran importancia, ya que un buen envase, un buen cierre y una perfecta identificación, dan el resultado de una pintura en correctas condiciones. (Guadice & Pereyra, 2009).

# G. Aplicaciones del Plomo.

#### 1 Utilización del Plomo en Pinturas.

Pintura a base de Plomo es definida en la Ley de Reducción de Peligros de la Pintura a Base de Plomo para Viviendas (conocida también como Título X, EE.UU.) como "pintura, barniz, laca u otro revestimiento de superficies que contenga 1.0 mg/cm2 o más de Plomo ó 0.5 por ciento o más de Plomo por peso." (United States Environmental Protection Agency, 1992)

El Plomo era usado en las pinturas para mejorar el color y la durabilidad. Al añadirle Plomo a la pintura, esta resistía mejor el desgaste por uso normal y las variaciones atmosféricas. Además, el Plomo aceleraba el proceso de secado de las pinturas. (United States Environmental Protection Agency, 1992)

En muchos sentidos, la pintura a base de Plomo era un producto ideal. Sin embargo, a medida que la pintura a base de Plomo envejece o se daña, comienza a descascarillarse y a crear polvo y pedazos o astillas.

El polvo de Plomo contamina el aire, la tierra, el polvo casero y cualquier superficie donde se deposita o acumula. Contamina los pisos, los mostradores, los muebles, los juguetes, las repisas, los libros, las mascotas y la gente. Se adhiere a las manos de los niños cuando juegan en el piso. Cuando la pintura a base de Plomo envejece o se daña, produce polvo y pedazos de Plomo. El polvo de Plomo puede representar un peligro latente para la salud humana. Muchos de los niños envenenados por Plomo han estado expuestos al polvo de Plomo, lo cual ha causado la intoxicación por el mismo. Aun cuando el piso luce limpio, pueden tener cantidades nocivas de polvo de Plomo.

El polvo de Plomo puede ser llevado al interior de la casa en los zapatos donde se convierten en otra fuente de exposición para los niños. Es normal que los niños se metan las manos y los juguetes a la boca y luego traguen el polvo de Plomo. La acción denominada "contacto de mano a boca" es la manera más común de que los niños ingieran Plomo. (United States Environmental Protection Agency, 1992)

#### 2 Pinturas para Vivienda.

La pintura a base de Plomo la mayor fuente de intoxicación por Plomo en niños y adultos. Las casas construidas antes 1978 pueden contener pintura con base de Plomo. Las casas construidas antes de 1950 tienen muchas más probabilidades de contener niveles más altos de Plomo, porque fue después de esa década que el uso de las pinturas de látex se hizo más popular.

La pintura a base de Plomo era usada en el interior de las casas en piezas de madera, paredes, pisos, ventanas, puertas y escaleras, porque resistía el desgaste por uso normal. También se usaba en el exterior de las casas, porches, ventanas y puertas por ser resistente a las variaciones atmosféricas extremas.

La pintura a base de Plomo retarda el crecimiento de los mohos. Y debido a que éstos por lo general se desarrollan en zonas muy húmedas, frecuentemente se utilizaba pintura a base de Plomo en lugares más expuestos a la humedad (tal como en las paredes de la cocina, el baño, en las ventanas, puertas y en áreas de exteriores de las viviendas). (United States Environmental Protection Agency, 1992)

#### 3 Uso Industrial de las Pinturas con base de Plomo

Actualmente todavía se utiliza pintura a base de Plomo en los puentes y en estructuras de acero para impedir la herrumbre (aparición de óxido) y la corrosión. No existen limitaciones en cuanto a su uso en aplicaciones industriales.

En los Estados Unidos hay aproximadamente 90,000 puentes pintados con pintura a base de Plomo. El limpiado con chorro de arena o el esmerilado de la pintura a base de Plomo de las estructuras de acero, e incluso la ejecución de reparaciones corrientes, crea cantidades enormes de polvo de Plomo. Este tipo de trabajo puede ser dañino para los obreros y el entorno. El polvo de Plomo contamina el aire y la tierra, las plantas y el agua de la cercanía. (United States Environmental Protection Agency, 1992)

# 4 Uso de Pinturas en Juguetes.

Los juguetes contaminados con Plomo frecuentemente terminan en la boca de los niños. La Comisión de Seguridad de Productos de Consumo inspecciona cuidadosamente todos los juguetes fabricados en los EE.UU., para limitar los niveles de Plomo en éstos. Pero aún hoy, algunos juguetes importados son una amenaza hasta su reconocimiento. Desafortunadamente algunos juguetes, como soldaditos de Plomo y crayones importados de China, están contaminados con Plomo.

La cuestión de los 'juguetes tóxicos' en verdad expuso fallas en los procedimientos de ensayos de seguridad. La Consumer Product Safety Commision (CPSC) tiene responsabilidad sobre más de quince mil productos, pero no tiene suficiente financiamiento, ni suficiente personal, y depende de pruebas voluntarias en la industria. La industria de

juguetes es altamente competitiva; los consumidores esperan bajos precios, lo que obliga a los fabricantes a buscar materiales de bajo costo. (Schmidt, 1998)

Hace años, la mayoría de los juguetes vendidos en los Estados Unidos eran producidos en el país. Según el informe de la organización Public Citizen *Santa's Sweatshop: "Made in D.C." with Bad Trade Policy*, emitido en diciembre de 2007, el 87% de los juguetes vendidos en los EEUU se produce en el extranjero; y, de ésos, el 74% se fabrica en China, donde la pintura con Plomo se utiliza frecuentemente. Un estudio dirigido por Scott Clark, de la Universidad de Cincinnati, encontró que el 50% de la pintura vendida en China, India y Malasia tenía concentraciones de Plomo 30 veces superiores a los estándares de la CPSC, lo cual fue publicado en *Environmental Research* en septiembre de 2006. (Schmidt, 1998)

Las investigaciones del centro Ecology Center, un grupo ambiental sin fines de lucro, han demostrado que los juguetes que contienen Plomo proceden de numerosos países además de China, entre ellos Canadá, México, Tailandia y los Estados Unidos. El Ecology Center ha completado recientemente el análisis de riesgos químicos en los juguetes de mayor alcance hasta ahora, encontrando Plomo en un 35% de los 1.200 productos para niños sometidos a prueba. Un número menor de juguetes, inferior al 5% del total evaluado, también contenía trazas de cadmio. El sitio alberga ahora, lo que el centro declara, la más completa base de datos pública sobre riesgos tóxicos en los juguetes en existencia, que incluye tanto sus propios resultados como los de otros investigadores. (United States Environmental Protection Agency, 1992)

Según la CPSC, se ordenará el retiro de un juguete de vinilo del mercado sólo si se encuentra que los niños interactúan con él de una manera que podría dar lugar a una dosis oral de Plomo de al menos 175 μg/día, cantidad que, según las investigaciones de la agencia, podrían causar que los niveles en la sangre superen los 10 μg/dL, el nivel al que se aconseja la intervención médica. Sin embargo, dado que los niños no suelen masticar el vinilo, es poco probable que los juguetes aumenten los niveles sanguíneos hasta tales concentraciones. El Plomo puede filtrarse del vinilo bajo condiciones que incluyen temperaturas altas y bajo pH. (Schmidt, 1998).

# H. Regulación de Plomo a nivel Mundial

En la Unión Europea existe regulación sobre la seguridad de los juguetes en la directiva 88/378/CEE del consejo de las comunidades Europeas. Tomando como normativa de evaluación la ISO BS EN71-31, *Part 3: Migration of certain elements*, que incluye al Plomo, teniendo como limite máximo de aceptación 0.7 μg/kg (ISO, 2003)

En Estados Unidos de América, la *Consumer Product Safety Commission* (CPSC) es quien regula la seguridad de los juguetes, y en el *Consumer Product Safety Improvement Act* (CPSIA) del 2008, está declarada la ley seguridad de los productos al consumidor y los productos para niños, en la cual se hace referencia a la 16 CFR 1303.2 donde se declaran los límites de aceptación del Plomo en pinturas de recubrimiento y en la *American Society Testing and Materials* (ASTM) F963-92 el método de determinación de Plomo en pinturas. Según la regulación es aceptable en juguetes con 90 ppm de Plomo. (Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA), 2008)

En México, la Secretaria de Salud, salud ambiental, juguetes y artículos escolares, da los límites de biodisponibilidad de metales pesados (incluyendo al Plomo), y dando especificaciones químicas y métodos de prueba en la NOM-252-SSA1-2011, se determina como máximo permitido 90 ppm de Plomo. (Norma Oficial Mexicana de Salud, 2011)

En Guatemala no existe regulación sobre el control de uso de metales pesados en aplicaciones de pintura, según se consultó con la Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR) en el año 2013. (Pineda, 2013).

# I. Determinación de Plomo en pinturas

El Plomo se puede determinar por medio de los siguientes métodos analíticos:

- o ICP-MS
- Espectrofotometría ultravioleta visible
- o Fluorescencia por rayos X
- Microscopía electrónica de barrido
- Polarografía
- o Espectrometría atómica
- Fotocolorimetría.

# 1 ICP-MS (Espectrómetro de Masas con Inducción de Plasma Acoplada)

El método analítico de Inducción de Plasma Acoplada - ICP- es una técnica usada para detectar las trazas de metales en muestras provenientes del medio ambiente. La meta del ICP es hacer que los elementos emitan su onda específica de luz la cual puede ser medida. (Ubilos Limo, 2003)

La tecnología para el método ICP fue empleada por primera vez en 1960 con la intención de mejorar el estudio de crecimiento de cristales. Desde ese entonces, el ICP se ha ido perfeccionando y se ha utilizado en conjunto de otros procedimientos para el análisis cuantitativo. (Ubilus Limo, 2003)

El hardware del ICP está diseñado para generar plasma, el cual es un gas en el que hay átomos presentes en estado ionizado. La alineación básica del ICP consiste en 3 tubos concéntricos, hechos de sílice. En estos tubos, el *loop* externo, el *loop* intermedio y el *loop* intermo, forman la antorcha del ICP. La antorcha está situada entre una bobina, enfriada con agua, y un generador de frecuencias de radio. A medida de que los gases son introducidos en la antorcha, su campo de ondas de radio se activa y el gas en la región del embobinado se hace eléctricamente conductor. La secuencia de dichos eventos forma el "Plasma" (Ubilus Limo, 2003).

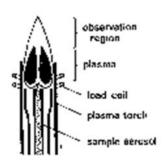




Imagen 1. plasma <a href="http://www.xtec.cat/~gjimene2">http://www.xtec.cat/~gjimene2</a>

Imagen 2. ICP moderno. http://servicio.us.es/sgiaus/Nuevo-Sia/fotoicp.htm

Esta formación es dependiente de la fuerza de un campo magnético adecuado, y el patrón característico de las corrientes de gas que llevan y forman un patón rotacional simétrico. El plasma se mantiene gracias al calor inductivo de los gases a corriente. La inducción del campo magnético genera una gran frecuencia eléctrica. El conductor es calentado por una resistencia óhmica. (Ubilus Limo, 2003)

Para prevenir un corto circuito así como una fundición, el plasma debe estar separado del resto del equipo. Esta separación se logra con el flujo en contra corriente de los gases en el sistema. Son tres los gases que fluyen en este sistema: el exterior, interior y el *carrier*. El exterior es frecuentemente argón o nitrógeno, que sirve para dar mantenimiento al plasma, para estabilizar su posición y para separarla térmicamente del tubo exterior. El argón se utiliza como el gas intermedio y como el gas *carrier*. (Ubilus Limo, 2003)

# El sistema incluye:

- O Un nebulizador, que sirve para introducir la muestra a analizar.
- La antorcha ICP.
- Generador de alta frecuencia.
- Ópticas de transferencia y un espectrómetro.
- o Una interfase de computadora.

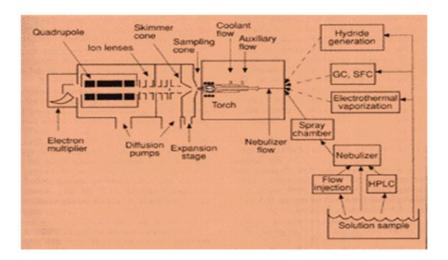


Imagen 3. Sistema interno del ICP. http://www.xtec.cat/~gjimene2

El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en solución, debido a que si la muestra está sólida puede obstruir el equipo. Es preferible que sea una solución acuosa, ya que las soluciones orgánicas necesitan una preparación especial extra antes de ser inyectadas dentro del ICP. (Ubilus Limo, 2003)

El nebulizador transforma la solución acuosa en aerosol. La luz emitida por los átomos de algún elemento en el ICP deben ser convertidos a señales eléctricas las cuales puedan ser medidas cuantitativamente. Esto se logra al separar la luz en su radiación componente por difracción. Luego se mide la intensidad de la luz con un tubo fotomultímetro al largo de onda de cada elemento. La luz emitida por los iones o los átomos en el ICP es convertida a señales eléctricas por el fotomultímetro en el espectrómetro. La intensidad de la señal del electrón es luego comparada con intensidades medidas previamente de una concentración conocida del elemento. Cada elemento puede tener muchas ondas en el espectro, pero la selección de la mejor línea de aplicación analítica requiere de experiencia en las ondas del ICP. (Ubilus Limo, 2003)

# 1.1 Ventajas y Desventajas:

Entre las ventajas del método están: la capacidad de identificar y cuantificar todos los elementos sin contar el argón, ya que hay muchas ondas de variada sensibilidad disponibles para la determinación de cualquier elemento. El método ICP es conveniente para todas las

concentraciones incluyendo niveles de ultra trazas a mayores componentes. Los límites de detección son generalmente muy bajos para la mayoría de los elementos con un rango de 1 a 100 g/Litro. Probablemente, la mayor ventaja de usar el ICP al necesitar un análisis cuantitativo radica en el hecho de que se puede hacer un análisis de una muestra y determinar todos los elementos que ésta contiene, en un corto espacio de tiempo: un análisis multielemental puede ser completado en un período de menos de 30 segundos, y consumiéndose menos de 5 ml de solución. Las desventajas son que algunos elementos muy poco estables requieren facilidades especiales para tratar con el plasma radioactivo. . El ICP también tiene dificultades al tratar con lo halógenos, y se necesitan ópticas especiales para analizar las pequeñísimas ondas (Ubilus Limo, 2003).

Tabla 1.- Longitudes de onda recomendada y límites de detección instrumental requeridos para la técnica de determinación de Plomo por ICP

|          | Longitud de onda | Límite de detección |
|----------|------------------|---------------------|
| Elemento | (nm)             | (μg/L)              |
| Plomo    | 220.353          | 42                  |

Fuente: Norma ASTM F963-92.

# 2 Método de Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente 10-5 Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å. (Gomis Yagües, 2008)

Cuando una radiación X o un chorro de electrones interacciona con la materia se producen una serie de procesos muchos de los cuales tienen aplicación en el análisis químico. Excepto en la difracción de rayos X las líneas horizontales representan los niveles energéticos de los electrones del átomo sobre el que incide la radiación X o el haz de electrones. (Gomis Yagües, 2008)

# 2.1. Espectroscopia de emisión de Rayos X (XES)

El haz electrónico primario induce la salida de electrones de los niveles electrónicos internos, emitiendo radiación X secundaria en la medida que los electrones de niveles más externos caen en los niveles internos vacantes. (Gomis Yagües, 2008)

## 2.2. Absorción de rayos X

La intensidad de la radiación X disminuye a medida que pasan a través de un material; las discontinuidades en las absorciones aparecen cuando la radiación X posee suficiente energía para extraer electrones. (Gomis Yagües, 2008)

# 2.3. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XFS):

La radiación primaria promueve la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos; a medida que los electrones de niveles más externos caen a los niveles internos vacantes se emite radiación X secundaria. (Gomis Yagües, 2008)

#### 2.4.Fluorescencia de rayos X:

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que pueden volver a su estado fundamental mediante transiciones que implican a los electrones de los niveles de energía más altos. Así, cuando el Plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que 0.14 A se produce un ion excitado con una capa vacante K. Después de un breve período, el ion vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultan de la excitación producida por bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre algo mayores que la longitud de onda correspondiente a una discontinuidad de absorción, ya que la absorción requiere la expulsión completa del electrón (ionización), mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo.

# 2.5. Métodos de Fluorescencia de rayos X:

A pesar que es factible excitar un espectro de emisión de rayos X situando la muestra en el área del blanco de un tubo de rayos X, la incomodidad de esta técnica suele disuadir de su aplicación. En cambio, la excitación se produce normalmente por irradiación de la muestra con el haz de un tubo de rayos X o una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra son excitados por absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Este método se denomina método de fluorescencia o emisión de rayos X. La fluorescencia de rayos X es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la identificación cualitativa de elementos de número atómico mayor que el oxígeno (Z=8); además, también se suele utilizar para análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo. (Gomis Yagües, 2008).

Instrumentos: Diversas combinaciones de los componentes de los instrumentos conducen a varios modelos de instrumentos fluorescentes de rayos X. Los tipos básicos son los dispersivos de longitud de onda y los dispersivos de energía.

- 2.5.1 Instrumentos dispersivos de longitudes de onda: este tipo de instrumento siempre utiliza tubos como fuente debido a las grandes pérdidas de energía sufridas cuando el haz de rayos X es colimado y dispersado dando sus longitudes de onda componentes. Los instrumentos dispersivos de longitudes de onda son de dos tipos, de un solo canal o secuencial, y multicanal o simultáneo. (Gomis Yagües, 2008).
- 2.5.2 Instrumentos dispersivos de energías: para algunas muestras que contienen muy pocos elementos y sus líneas de rayos X se encuentran muy separadas en longitud de onda se puede eliminar el cristal analizador y utilizar en su lugar detectores dispersivos de energía con discriminadores de amplitud de impulsos. Este tipo de instrumento consta de una fuente policromática (que puede ser un tubo de rayos X o un material radiactivo), un soporte para la muestra, un detector semiconductor, y diversos componentes electrónicos necesarios para discriminar la energía. Una ventaja de estos sistemas es la simplicidad y la ausencia de partes móviles en los componentes de

excitación y detección del espectrómetro. Además, la ausencia de colimadores y del cristal difractor así como la proximidad del detector y la muestra da lugar a un aumento de la energía que llega al detector. Debido a esto se permite el uso de fuentes débiles tales como los materiales radiactivos o tubos de rayos X de baja potencia. Sin embargo, estos equipos cuestan cuatro o cinco veces más que un sistema dispersivo de longitudes de onda. (Gomis Yagües, 2008).

La fluorescencia de rayos X permite determinar los elementos químicos de número atómico mayor que el del oxígeno de una muestra. El análisis por fluorescencia de rayos X es aplicable tanto a sólidos como a líquidos. Las muestras pulverizadas se convierten en pastillas con el uso de una prensa o en soluciones sólidas mediante fusión con bórax. También es posible manejarlas como líquidos. En este caso su profundidad debe ser lo suficientemente grande para que el haz de rayos X primarios no la atraviese, lo cual corresponde a cerca de 5 mm para soluciones acuosas. El disolvente no debe contener átomos pesados, por lo que el ácido nítrico y el agua son mejores disolventes que el sulfúrico o el clorhídrico. (Gomis Yagües, 2008).

## 2.5.3 Aplicaciones cuantitativas:

Los instrumentos modernos de fluorescencia pueden proporcionar análisis cuantitativos de mayor precisión que métodos por vía húmeda; sin embargo, para alcanzar este nivel de precisión es necesario disponer de estándares de calibrado que se aproximen lo más posible a las muestras tanto en composición química como física o bien de métodos adecuados para considerar los efectos de matriz. Por otra parte, es difícil detectar un elemento que se halle presente en menos de una parte en 10000. A fin de evitar la absorción del aire de elementos cuyo número atómico es inferior a 21, la presión de operación debe ser de 0.1 torr o inferior; de esta manera, el método se ha hecho extensivo hasta el boro. En términos absolutos, el límite mínimo de aplicación de la fluorescencia de rayos X es alrededor de 10-8 g. (Gomis Yagües, 2008).

# 3. Espectrofotometría de absorción atómica (AA).

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica. La cantidad de radiación absorbida aumenta al hacerlo el número de átomos del elemento presentes en el camino óptico, utilizándose esto con fines analíticos cuantitativos. La técnica permite la determinación de, al menos, unos 70 elementos en cantidades tan bajas como  $10^{-14}$  g con razonable selectividad, pequeña manipulación y mínimo tamaño de muestra. Aunque inicialmente se utilizó solo para la determinación de elementos metálicos, se han desarrollado métodos indirectos que permiten la cuantificación de una gran variedad de aniones y de compuestos orgánicos. (Walton, Reyes, 1983).



Imagen 4: Fotómetro de llama http://www.gisiberica.com/

Las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres, proceso denominado atomización. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el analito. En muchas ocasiones el proceso de atomización se consigue mediante una llama, por lo que en la figura 5 se muestra un esquema tipico de un espectrometro de absorción atomica con llama (Walton, Reyes, 1983)

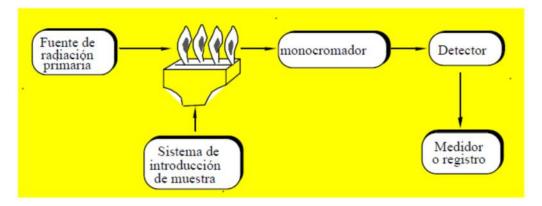


Imagen 5: Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atomica.

http://members.tripod.com/alexis\_oramas/prog/aas1.html

Los componentes básicos de un espectrómetro de absorción atómica, mostrados en la figura 5, son:

- o Una fuente de radiación que emita la línea espectral del elemento de interés.
- Un sistema de atomización, que suministre energía suficiente para la disociación del analito y la formación de átomos libres.
- o Un monocromador para aislar la línea espectral medida.
- o Un detector acoplado con un sistema medidor o de registro de los datos obtenidos.

Sus campos de aplicación son muy diversos. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, Plomo, níquel, entre otros. Se emplea en el análisis de aguas, de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, alimenticia, petroquímica, etc. (Walton, Reyes, 1983)

En metalurgia, la Absorción Atómica es una técnica muy útil ya que permite determinar diversos elementos en un amplio rango de concentraciones. Las mayores dificultades radican en la puesta en solución de aleaciones, la que se efectúa por ataque con ácidos fuertes, por ejemplo el ácido nítrico, clorhídrico y perclórico. Se determinan normalmente hierro, Plomo, níquel, cromo, manganeso, cobalto, antimonio, etc. en rangos que van desde

los 0.003% hasta 30%, en aleaciones con base cobre, zinc, aluminio, hierro y estaño (Walton, Reyes, 1983).

Actualmente, las tecnologías de espectroscopia atómica están tendiendo a migrar de la "absorción" AA a la "emisión". Esta tecnología es llamada Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente ó ICP, por sus siglas en inglés.

# III. JUSTIFICACIÓN

La exposición al Plomo (Pb) es una amenaza seria para la salud humana, ampliamente distribuida en prácticamente todos los países del mundo. Por ello es necesario identificar las fuentes de exposición, así como sus consecuencias en la salud, para poder diseñar, implementar y evaluar actividades preventivas y de control.

En Guatemala existen industrias que producen y/o manipulan pinturas, las cuales utilizan cantidades considerables de Plomo. La absorción diaria de concentraciones aproximadamente de 1-2 mg de Pb produce saturnismo en pocos meses, como consecuencia principal.

La exposición al Plomo produce trastornos metabólicos en relación directa a su concentración. Las alteraciones pueden llevar a la muerte y en grados variables a deterioro de la capacidad intelectual, cambios en el comportamiento, bloqueo de la hematopoyesis, toxicidad renal y neuropatía periférica. Dichas alteraciones son más perjudiciales en los niños ya que afectan a organismos en pleno desarrollo neuropsíquico.

La presencia de metales pesados afecta directamente la salud humana; concentraciones elevadas de estos metales puede causar afecciones severas, no obstante la flora y la fauna también se ven afectadas.

Actualmente en Guatemala no existe regulación para el uso de Plomo en pinturas; pero si hay regulación de Plomo en gasolinas en donde se prohíbe la comercialización de gasolinas con Plomo según el acuerdo OM-051-91 del 9 de abril de 1991, por lo que estudio podría apoyar en la determinación de Plomo de uso industrial en pinturas destinadas para juguetes en el país.

Se ha seleccionado el color rojo debido a que los juguetes infantiles se diseñan basándose en los colores primarios y el rojo es uno de ellos; que por su neutralidad al género es mayormente seleccionado en la decisión de adquisición.

# IV. OBJETIVOS

## A. GENERAL

Comparar el contenido de Plomo entre juguetes nacionales de color rojo distribuidos en cinco mercados cantonales de la ciudad capital contra juguetes importados de países en donde existe regulación vigente para contaminantes como el Plomo.

# B. ESPECÍFICOS

- 1- Determinar cuál es el juguete plástico de color rojo acorde a género de mayor consumo distribuido en cinco mercados cantonales de la ciudad capital.
- 2.- Establecer si los juguetes plásticos color rojo producidos nacionalmente y distribuidos en cinco mercados cantonales de la ciudad capital por técnicas de ICP-OES están contaminados con Plomo.

# V. HIPÓTESIS

La pintura de Juguetes plásticos de color rojo de procedencia Nacional distribuidos en cinco mercados cantonales de la ciudad Capital para infantes, poseen un contenido de Plomo superior a lo que establece la regulación internacional.

# VI. METODOLOGÍA

# A. Tipo de Estudio

El presente trabajo se basa en un estudio comparativo de los análisis de contenido de plomo entre juguetes de procedencia nacional contra juguetes de procedencia internacional donde si existe regulación para este tóxico.

# B. Estudio de Campo

- O Visita a mercados cantonales para determinar existencia de puntos de venta
- Encuestas a Puntos de venta para determinar cúal es el juguete rojo más vendido.
- Adquisición de juguetes importados de la misma linea de venta en mercados cantonales y color.
- o Toma de muestras en puntos de venta.
- Análisis estadístico de las encuestas.

## C. Estudio Analítico:

# 1 Universo de Trabajo:

Pintura de color rojo de juguetes infantiles elaborados nacionalmente y de juguetes importados de procedencia de países con regulación obtenidos con distribuidores nacionales.

#### 2 Muestra:

Muestra de pintura color rojo de juguetes infantiles de elaboración nacional de 5 mercados cantonales y de juguetes infantiles importados colectados de distribuidores nacionales.

## 3 Análisis de determinación de Plomo en las muestras tomadas:

Por técnicas de ICP-OES se determinó el contenido de plomo en las muestras de pintura roja de juguetes de procedencia nacional como los importados.

#### Reactivos

Ácido nítrico al 95%

# **Equipos**

- o ICP-OES.
- Digestor de Microhondas
- Pipetas Automáticas de volumen variable (10-100μl y 100-1000μl).

#### **Materiales**

- Guantes de látex
- o Papel mayordomo
- o Tubos
- Vial ambar
- Beacker
- Marcadores indelebles
- o Desecante (Sílica gel)
- o Papel Bond tamaño carta 80grs
- Sobres de papel manila
- o Computadora.

## 4 Diseño Estadístico

# Tipo de estudio:

Comparativo con nuestras de cinco mercados cantonales contra muestras importadas de países con regulación.

## Diseño de muestreo:

- Se colectó de cinco mercados cantonales de la ciudad capital que posean distribuidores de juguetes plásticos de procedencia nacional al menos un juguete de cinco distribuidores distintos.
- Se colectó tres muestras de juguetes plásticos de al menos 3 paises diferentes que posean regulación para el contenido de plomo en pintura de juguete para infantes.

## Análisis de resultados:

- o Estadística descriptiva de la muestra.
- o Prueba T para dos muestras.

# VII. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se dividen en 2 grupos acorde a las fases de investigación, primero los resultados a partir de la encuestas y segundo los resultados analíticos de las muestras tomadas.

Los resultados de las encuestas fueron:

A partir de las encuestas realizadas en cinco mercados cantonales de la ciudad capital, siendo estos:

- o Mercado Roosevelt en zona 11
- o Mercado La Reformita en zona 12
- o Mercado La Villa en zona 10
- o Mercado Central en zona 1 y
- o Mercado San José en zona 7.

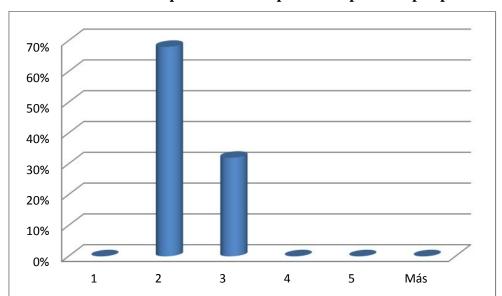
Debido a que en el Mercado La Villa en zona 10 no posee puestos de venta de artículos plásticos se decidió tomar en cuenta el Mercado Meta Terminal en la Zona 4 de Mixco.

La encuesta se puede ver en el anexo 1. Y los datos obtenidos a partir de esta son:

1. Los distribuidores de juguetes plásticos en mercados cantonales poseen entre 2 y 3 proveedores de juguetes nacionales.

Tabla 2. Cantidad de proveedores de productos plásticos por punto de venta.

| Cantidad de Proveedores | Respuestas | Porcentaje |
|-------------------------|------------|------------|
| 1                       | 0          | 0%         |
| 2                       | 17         | 68%        |
| 3                       | 8          | 32%        |
| 4                       | 0          | 0%         |
| 5                       | 0          | 0%         |
| Más de 5                | 0          | 0%         |
| Totales                 | 25         | 100%       |



Gráfica 1. Cantidad de proveedores de productos plásticos por punto de venta.

2. En la Tabla 3 y Gráfico 2, se presentan la cantidad de vendedores que en sus puntos de venta si comercializan juguetes. El 76% de los encuestados indican que si comercializan juguetes y el restante 24% indica que no venden más que artículos para limpieza y cocina.

Tabla 3. Comercialización de juguetes en su punto de venta.

| Comercializan juguetes en su punto de venta | Respuestas | Porcentaje |
|---|------------|------------|
| Si  | 19         | 76%        |
| No  | 6          | 24%        |
| Totales                                     | 25         | 100%       |

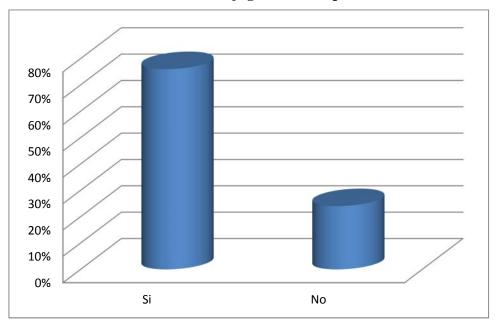


Gráfico 2. Comercialización de juguetes en su punto de venta.

3. En la Tabla 6 y Gráfico 4, se presenta la frecuencia de venta de los juguetes, siendo los más vendidos los carritos plásticos (36%), los traste de cocina(28%), las pelotas plásticas (8%) y entre otros se encuentran incluidos las figura de animalitos, juegos de armar, cubos plásticos, etc. (28%).

Tabla 4. Tipos de juguetes de mayor venta.

| Tipos de Juguetes que<br>Distribuyen | Respuestas | Porcentaje |  |
|--------------------------------------|------------|------------|--|
| Carritos Platicos                    | 9          | 36%        |  |
| Traste de juguete                    | 7          | 28%        |  |
| Otros                                | 7          | 28%        |  |
| Pelotas                              | 2          | 8%         |  |
| Totales                              | 25         | 100%       |  |

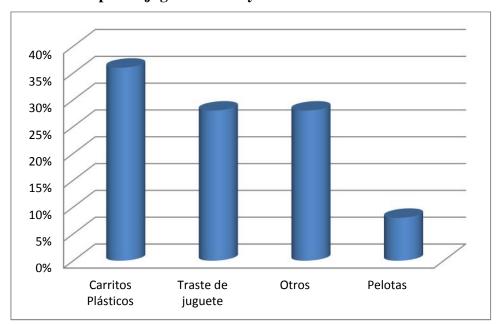


Gráfico 3. Tipos de juguetes de mayor venta.

4. Entre los colores los más frecuentes son el azul (23%) y el rojo (20%) su distribución se presentan en la Tabla 5 y Gráfico 4.

Tabla 5. Colores de Juguetes más vendidos.

| Colores más vendidos | Respuestas | Porcentaje |  |
|----------------------|------------|------------|--|
| De muchos colores    | 11         | 28%        |  |
| Azul                 | 9          | 23%        |  |
| Rojo                 | 8          | 20%        |  |
| Rosado               | 5          | 13%        |  |
| Amarillo             | 4          | 10%        |  |
| Verde                | 3          | 8%         |  |
| Totales              | 40         | 100%       |  |

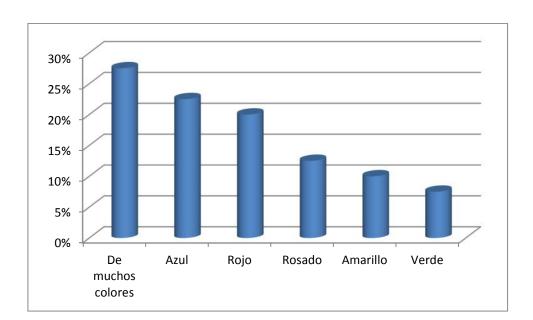


Gráfico 4. Colores de juguetes más vendidos.

5. Se evaluó también los artículos plásticos que se encuentran en contacto con alimentos, encontrando que el 36% son vasos y tasas no desechables, el 28% son platos plásticos no desechables, el 20% son herméticos y el 16% son dispensadores de agua. (Tabla 6 y Gráfico 5)

Tabla 6. Otros artículos plásticos en contacto con alimentos.

| Otros artículos<br>plásticos en contacto<br>con alimentos | Respuestas | Porcentaje |
|---|------------|------------|
| Vasos   | 9          | 36%        |
| Platos  | 7          | 28%        |
| Herméticos  | 5          | 20%        |
| Dispensadores de agua                                     | 4          | 16%        |
| Totales   | 25         | 100%       |

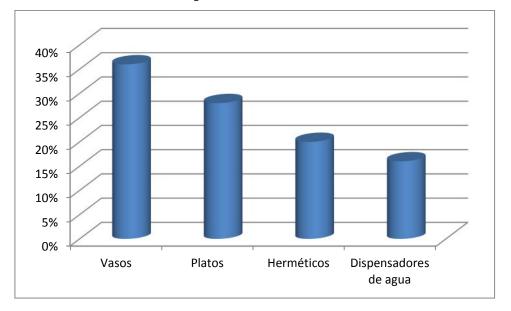


Gráfico 5. Otros artículos plásticos en contacto con Alimentos.

De cada mercado se recolectó 5 muestras de juguetes, los que se analizaron para determinar su contenido de Plomo, los resultados analíticos se observan en la Tabla 7 y Gráfico 6.

Tabla 7. Resultados de contenido de Plomo en ppm de las muestras colectadas en los diferentes mercados y de los juguetes importados.

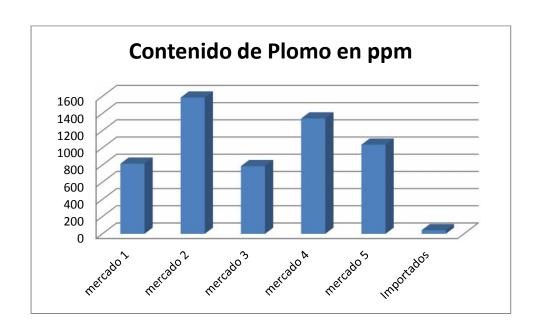
| Muestra  | Mercado 1 | Mercado 2 | Mercado 3 | Mercado 4 | Mercado 5 | Juguetes   |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 1        | 840       | 233.3     | 450       | 314       | 415       | Importados |
| 2        | 463.4     | 2348      | 155.3     | 309.1     | 1312      |            |
| 3        | 1907      | 1668      | 1178      | 124.5     | 900       | 60         |
| 4        | 407.3     | 1623      | 548.4     | 3103      | 1670      | 55         |
| 5        | 462.1     | 2058      | 1607      | 2863      | 1215      | 13         |
| Promedio | 815.96    | 1586.06   | 787.74    | 1342.72   | 1102.4    | 42.7       |

Promedio de todas las muestras

1127.0

42.7

Gráfico 6. Resultados de Plomo en ppm de muestras de juguetes locales en comparación con los juguetes importados.



# A. Prueba Estadística para los datos colectados.

Para determinar si existe o no diferencia significativa entre los contenidos de plomo de dos muestras de pintura roja procedente de juguetes plásticos. Se calculó la desviación estándar y la varianza. (Tabla 8).

Tabla 8. Variables estadísticas para el contenido de plomo de las muestras seleccionadas en ppm.

| Muestras                                  | N  | Grados<br>Libertad | media<br>ppm Pb | S<br>Desviación<br>Standar | S2<br>Varianza |
|---|----|--------------------|-----------------|----------------------------|----------------|
| Pintura roja de procedencia nacional      | 25 | 24                 | 1127            | 863.74                     | 746,047        |
| Pintura roja de procedencia internacional | 3  | 2                  | 42              | 26                         | 676            |

Para determinar si existe o no una diferencia entre las medias de las dos muestras se planteó la siguiente hipótesis:

$$H_0: {\sim_1} - {\sim_2} = 0$$
 Hipótesis Nula

vrs 
$$H_1: {\sim_1} - {\sim_2} \neq 0$$
 Hipótesis alternativa

Las muestras son independientes y las varianzas poblacionales son desconocidas.

Para seleccionar el estadístico primero se tiene que definir si las varianzas entre las dos muestras son iguales o diferentes. Para lo cual se Planteó las siguientes hipótesis:

$$H_0: {\uparrow}_1^{\ 2}={\uparrow}_2^{\ 2}$$
 Vrs 
$$H_1: {\uparrow}_1^{\ 2}\neq {\uparrow}_2^{\ 2}$$

Se usó una distribución de 23 grados de libertad en el numerador y 2 grados de libertad en el denominador. Usando las tablas cuantiles de distribución F, la región de aceptación para un nivel de significación del 5% está delimitada por 0.2330 y 39.46, correspondientes a los cuantiles /2 y (1 - /2) respectivamente.

Se calculó el valor F, acorde a:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \sim F_{(n_1 - 1, n_2 - 1)}$$

Donde:

Como F es igual a 1,103.62, no se encuentra en el intervalo (0.23, 39.5) entonces se rechaza la Ho la hipótesis nula. Se concluye que si hay diferencias entre las varianzas poblaciones. No se cumple con el supuesto de homogeneidad de varianzas.

Como se tienen muestras independientes con varianzas poblacionales no homogéneas y desconocidas. Se usa el siguiente estadístico:

$$T' = \frac{(\overline{X}_1 - \overline{X}_2)}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

De donde se obtiene que T = 6.26

Que tiene distribución de Student con los grados de libertad que se especifican a continuación:

$$v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(S_1^2/n_1\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(S_2^2/n_2\right)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

De donde se obtiene v = 24.38 que es equivalente a 24.

Para un límite de confianza del 95% la región de aceptación para un nivel de significación del 5% y 24 grados de libertad, está delimitada por -2.064 y 2.064. Con este dato se calcularon los límites del intervalo de confianza bilateral, a través de:

$$\left(\overline{x}_{1} - \overline{x}_{2}\right) \pm t_{(1-r/2); \in \sqrt{\left(\frac{s_{1}^{2}}{n_{1}} + \frac{s_{2}^{2}}{n_{2}}\right)}$$

De donde:

Li = 726

Ls = 1442

Como T = 6.26 no cae dentro de los rangos de aceptación del intervalo de confianza del 5% se rechaza la hipótesis nula, por lo que se puede demostrar estadísticamente que las medias de ambas muestras son distintas.

Y con base estadística se puede concluir que el estudio infiere que la pintura color rojo de procedencia nacional está por encima de los valores de aceptación, mientras las muestras de pintura de juguetes importados se encuentran debajo de este límite de aceptación.

# VIII. DISCUSION DE RESULTADOS

En promedio en los mercados cantones se ubican 5 puntos de venta de artículos plásticos, es importante hacer notar que en el mercadito la Villa en zona 10 no hay venta de artículos plásticos. Los artículos plásticos que suelen encontrarse en los diferentes puntos de venta van desde artículos de limpieza (como escobas, cepillos), artículos para el hogar (como macetas, regaderas), artículos de cocina (como platos, vasos, dispensadores de agua) y juguetes plásticos entre estos hay carritos, trastecitos, pelotas, juegos de armar entre otros. Los datos recabados de las encuestas y de observaciones indican que solo el 76% de los vendedores vende juguetes plásticos y el 24% restante no valora como negocio la venta de juguetes, sin embargo el 100% se dedica a vender de los demás productos ya mencionados, siendo los mismo proveedores de juguetes plásticos los proveedores de artículos para el hogar, esto es de suma importancia ya que se puede intuir que los artículos de hogar que están en contacto con alimentos si poseen contaminación con Plomo el cuál puede ser ingerido a través de alimentos (sólidos y líquidos) en contacto con estos artículos.

Partiendo de las encuestas realizadas la información recaudada de los diferentes puntos de venta en los mercados cantonales de la ciudad capital indican que los proveedores de productos plásticos de procedencia nacional son muy escasos siendo 2 y como máximo 3. Estos proveen tanto artículos de limpieza, hogar, cocina como juguetes. Ahora bien el mercado de los juguetes en este punto si es diferente ya que los que si venden juguetes también venden de procedencia mexicana y china siendo estos un 75% y solo el 25% son de producción nacional. Esto es debido a que los juguetes importados poseen diseños modernos y acabados más lustrosos, que son llamativos a los niños, en cambio los juguetes de procedencia nacional son muy clásicos y con acabados más rústicos.

La forma de comercializar los juguetes tanto nacionales como importados es a consumidor final directamente y en paquetes de seis unidades a otros revendedores, esta última es la forma más común.

Al analizar los datos obtenidos en la pregunta 3 de la encuesta, esta indica que los juguetes se venden por género (masculino y femenino) y suelen tener mayor demanda en su venta por género que aquellos que son indiferentes a esto, siendo más vulnerables los niños ya que el 36% de los juguetes nacionales que se venden son carritos y los juguetes para niña como los trastecitos poseen una incidencia del 28%. Estos dos datos direccionaron la toma de muestra para análisis cuantitativo de contenido de plomo ya que se seleccionaron carritos plásticos y trastecitos en igual cantidad para abarcar un 64% de lo que se distribuye en mercados cantonales.

Como es bien sabido el contenido de pigmento a partir de plomo en la tintura plástica va variando acorde a la intensidad del color entre más obscuro mayor cantidad de plomo, por eso es muy relevante en este estudio determinar que colores están ofreciendo en el mercado y que colores son los más buscados por el consumidor final, acorde a las encuestas realizadas la preferencia lo posee el color azul y rojo, es importante hacer notar que los colores de los juguetes suelen ser multicolor no van con un solo tono pero la prevalencia de colores acorde a los géneros que van destinados suelen poseer mayor prevalencia acorde a los resultados indicado por las encuestas. El rojo, amarillo y verde suelen utilizarse para ambos géneros. Con mayor incidencia el color rojo que tiene un amplio uso. Para el estudio actual se seleccionaron juguetes multicolores con predominancia en color rojo y la toma de muestra para análisis de plomo se tomó en la sección de color rojo. Tanto en carritos de juguete como en traste de cocina.

En los diferentes puntos de venta y acorde a los datos colectados en la encuesta se pudo determinar que los vendedores distribuyen artículos platicos no desechables muy variados, para el interés de este estudio es importante determinar aquellos artículos que pueden están en contacto con alimentos y a través de estos sufrir una contaminación con plomo, tal vez menos directa que puedan sufrir un niño por la exposición en piel y con la boca por el hábito de chupar los juguetes, pero suele estar expuesto a esta contaminación a través de sus alimentos entre los artículos plásticos que se encuentran en contacto con alimentos el 36% son vasos y tasas no desechables, el 28% son platos

plásticos no desechables, el 20% son herméticos y el 16% son dispensadores de agua, los cuales si son de procedencia nacional, de los mismos proveedores y hasta de los mismo colores, algunos están diseñados para comida caliente y para agua esto es crítico ya que el contaminante puede transferirse al alimento y de este al ser humano.

La Regulación internacional en los Estados Unidos, Unión Europa, Canadá y México se tiene como parámetro de aceptación 90 ppm como máximo. El promedio de las muestras tomadas por mercado varían desde 787.7 ppm hasta 1586.0 ppm, obteniendo un promedio total de 1127 ppm. Esto son valores que superan en un 1252% el valor permitido concluyendo que si están contaminados.

Se tomaron para realizar el estudio comparativo 3 muestras de juguetes importados que en sus empaques indicaran que estaban acorde a regulación y los contenidos de plomo en estos fue de 42.7 ppm por debajo del límite de aceptación.

Las implicaciones de salud por contaminación con plomo en infantes es más crítica debido a que la absorción del contaminante por la vía gastrointestinal es de 40 a 50% debido a que los niños acostumbran a introducirse objetos a la boca y aunando las deficiencias nutricionales, las dietas pobres en hierro y calcio y ricas en lípidos favorecen la absorción y expuesto a cantidades 13 veces mayor a la regulación puede repercutir en depósitos de metafisis en huesos largo en niños, es decir la vida sana de este esqueleto será de 30 a 40 años, entonces una persona adulta en edad productiva tendrá un sistema oseo frágil y envejecido una persona adulta expuesta en su infancia se volverá una carga económica para el seguro social antes de lo previsto generando gastos médicos altos al estado.

Otro de los efectos de estar expuesto en la infancia a este contaminante es el déficit del crecimiento y disminución del correcto desarrollo del sistema nervioso central, lo cual creará adultos con deficiencias y limitaciones severas que le impedirán obtener mejores oportunidades de empleo, y a nivel de país si un alto porcentaje de la población está expuesta limitará el crecimiento económico global debido a mano de obra no calificada por deficiencias de salud irreversibles.

La desventaja más significativa para la salud de la población es que actualmente no hay regulación existente, ni controles específicos por parte del ministerios de salud o del ministerio competente para esto, y se están comercializando productos altamente contaminados, y con una exposición crónica ya que los mismo productores de juguetes producen platos, vasos y otros artículos que se encuentran en contacto con los alimento y son de uso popular.

# IX. CONCLUSIONES

- Al comparar los juguetes de procedencia nacional contra juguetes de procedencia de países con regulación de plomo en pintura se puede concluir que los juguetes nacionales poseen elevados niveles de este contaminante que supera los límites de aceptación.
- El juguete plástico de color rojo de producción nacional más vendido en mercados cantonales de la cuidad capital son los carritos plásticos para niño y los trastes de cocina para niña.
- 3. El contenido de plomo en juguetes nacionales varía desde 124.5 ppm hasta 3103 ppm de Plomo y en promedio el contenido es de 1127 ppm de Plomo, valor muy por encima de los límites de aceptación internacional.

# X. RECOMENDACIONES

- 1. Informar a la población vulnerable sobre los efecto del plomo en la salud para que estos tengan criterio para la selección de sus juguetes y artículos de hogar.
- 2. Realizar estudios del contaminante plomo en artículos plásticos para hogar como platos, vasos y dispensadores de agua para determinar si estos también están contaminados ya que estos están en contacto directo con los alimentos y la población expuesta pueden ser tanto niños como adultos.
- 3. Fomentar una legislación para controlar los contenidos de plomo en artículos para niños ya que estos son el sector más vulnerables ante el contaminante.

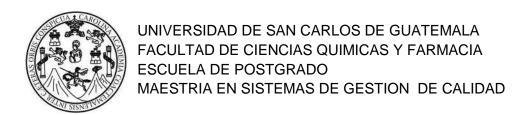
# XI. BIBLIOGRAFIA

- 1. **Brody DJ, Pirkle JL, Kramer RA et al.** (1994) Blood lead levels in the U.S population. The Journal of the American Medical Association. 272(4), 277-291.
- 2. **Cerda M, Paris E**. (1997). Intoxicaciones más frecuentes. In: Meneghello *Pediatría*. (5ta ed.). Buenos Aires: Panamericana. (2) pp. 1723-1724
- 3. **Chisolm, J**. (2001). *The exposure of children to lead*. The Journal of the American Medical Association 344, 1421-1426.
- 4. Cousillas A, Mañay N, Pereira L et al. (1996). Determinación del grado de impregnación plúmbica en niños de un barrio de Montevideo (Malvín Norte). *Acta Farmacológica Bonaerense*. 15(4), 215-224.
- 5. Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA) . (2008). Ley seguridad de los productos al consumidor y los productos para niños. United Estated.
- 6. **Ellenhorn MJ**. (1988). *Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*. New York: Elsevier. pp. 1030-1040.
- 7. **Gomis Yagües, V** (2008). *Espectroscopía de rayos X y electrónica*. España. pp.61-73.
- 8. **Guadice**, **C. A., & Pereyra**, **A. M.** (2009). *Tecnología de Pinturas y Recubrimientos*. Buenos Aires: Universidad Tecnologica Nacional-Argentina
- 9. **Henretig F**. (1994). Lead. In: *Goldfrank's Toxicology Emergencies*. (6th ed.) Stamford: Appleton & Lange. pp. 1277-1309
- 10. **ISO.** (2003). *ISO BS EN71-31, Part 3: Migration of certain elements*, . Inglaterra: British Standard-ISO.
- 11. **ISO ORG**. (09 de 04 de 2013). http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\_tc/catalogue\_detail.htm?csnumber=3 1807. Recuperado el 09 de 04 de 2013.
- 12. **Kobus C, Cuevas C, Coñoman H, Paris E**. (1991). Intoxicación por plomo. *Pediatría al día*. 7(1), 148-152.
- 13. **Laborde A**. (1992). *Toxicología de los Metales. Patología Toxicológica*. Montevideo: Oficina del Libro AEM. pp. 240-249.

- 14. **Lenntech.** (24 de Julio de 2013). : http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm#ixzz2aAcFsXUa. Obtenido de Lentech: www.lenntech.es
- 15. **Loghman AM**. (1998). Aminoaciduria and Plycosuria following severe childhood lead poisoning.
- 16. **Mendelson AL, Dreyer BP, Fierman AH et al** (1998). Low level exposure and behavior in early chilhood. *Pediatrics* 101(3), 464.
- 17. Normas Oficiales Mexicanas de Salud. (2011). Salud ambiental. Juguetes y artículos escolares. Límites de biodisponibilidad de metales pesados NOM-252. Especificaciones químicas y métodos de prueba. Mexico.
- 18. **Piomelli S**. (1998). Intoxicación por plomo. In: *Behrman RE, Kliegman RM, Arvin AM. Nelson Tratado de Pediatría*. (15 ª ed). Madrid: Mc Graw-Hill Interamericana. pp. 2503-2507.
- 19. **Schmidt, C.** (1998). *Cara a cara con la seguridad de los juguetes*. Environmental Health Perspectives. Volumen 116, número 2. pp. A70-A76.
- **20. Schoen EJ.** (1993). Intoxicación por plomo en la infancia: definiciones y prioridades. *Pediatrics*. *35*(2), 73-74.
- 21. **Shannon MW**. (1998). *Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose*. (3<sup>rd</sup> ed). Philadelphia: Sanders. pp. 767-784.
- 22. **Shannon M**. (1998). Lead poisoning from an unexpected source in a 4 month-old infant. *Environmental health perspectives*. *106*(6), 313-316.
- 23. **Ubilus Limo, J.** (2003) Estudio sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talara. Determinación de plomo ambiental. Tesis UNMSM. México. pp. 1-11.
- 24. United States Environmental Protection Agency. (Octubre, 1995) Lead Poisoning and your children. United States Environmental Protection Agency, Office of Population Water and Drinking Water. Document No EPA 747/K/95/001.
- **25.** Walton, H. F, Reyes, J. (1983). Análisis químico e industrial. España: Editorial Reverté, S.A. pp. 243-260.

# XII. ANEXOS

# A. Anexo 1. Encuesta



# ENCUESTA DE RECAUDACION DE DATOS EN PUNTOS DE VENTA EN MERCADOS CANTONALES DE LA CIUDAD CAPITAL

| Mercado:   |
|--|
| INSTRUCCIONES: por favor conteste las preguntas que a continuación se le presentan, marcando en con una X la respuesta que considere correcta. |
| 1 Cuantos proveedores de productos plásticos posee.  |
| 1 2 3 4 5 o más si son más por favor indicar   |
| cuantos  |
| 2. Entre los productos plásticos que distribuye, se encuentras Juguetes Si<br>No   |
| 3. Por favor indique los tres juguetes más solicitados por su clientes.  |
| 4. Indique que colores de juguete son los más solicitados.   |
| 5 Indique que otros productos plásticos que puedan estar en contacto con alimentos son vendidos en su punto de venta.                          |
|  |

# B. Anexo 2. Resultados proporcionados por el laboratorio.

#### Yaslin Kastillo de Morales

From: Ibe Arriola Intertek

Sent: Jueves, 21 de Octubre de 2013 03:15 p.m. To: Yaslin Kastillo Intertek

Cc: Estuardo Diaz Intertek

Subject: Resultado análisis plomo muestras de Yaslin

Importance: High

Buena tarde Yaslin, abajo te envío una tabla con los resultados de contenido de plomo de tus

ppm de contenido de plomo

|         |           | for beautiful and a second | series or bio. |           |           |
|---------|-----------|----------------------------|----------------|-----------|-----------|
| Muestra | Mercado 1 | Mercado 2                  | Mercado 3      | Mercado 4 | Mercado 5 |
| 1       | 840       | 233.3                      | 450            | 314       | 415       |
| 2       | 463.4     | 2348                       | 155.3          | 309.1     | 1312      |
| 3       | 1907      | 1668                       | 1178           | 124.5     | 900       |
| 4       | 407.3     | 1623                       | 548.4          | 3103      | 1670      |
| 5       | 462.1     | 2058                       | 1607           | 2863      | 1215      |

ppm de contenido de plomo

| Muestra | Ph |
|---------|----|
| E1      | 60 |
| E2      | 55 |
| E3      | 13 |

Saludos

Ibe Arriola Díaz

Chemical analytical laboratory coordinator

Intertek de Guatemala - Consumer Goods

20 Calle 26-30 zona 10 Empresarial Pradera | (502) 2201-7101 Ext 5102 | Mobile: (502) 54664470 | www.intertels.com

Please consider the environment before printing this e-mail.

# Yáslin Kastillo Ramirez

# **AUTOR**

MSc. Vivian Matta de García

**DIRECTORA** 

Oscar Manuel Cóbar Pinto, Ph.D.

**DECANO**