

ACTIVIDADES DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD COMO SOPORTE EN LAS MEDICIONES DE POLÍMEROS

N.González, A.M. Lora, J. Sáinz, E. Castro, Y. Mitani
Centro Nacional de Metrología

Km. 4,5 carr. a Los Cues, El Marqués, Qro.

42 11-05-00 al 05 ext. 3930, 42 11-05-61, ecastro, alora, gsainz y ymitani@cenam.mx

Resumen: La falta de materiales de referencia en diferentes áreas de análisis a nivel mundial y las necesidades de la industria Mexicana en aspectos de metrología, fue uno de los motivos para el desarrollo de materiales de referencia poliméricos, los cuales sirven como referencia para evaluar la calidad de las materias primas y los productos terminados. Estas necesidades han hecho que el Área de Metrología de Materiales del CENAM participe activamente en la elaboración de diferentes tipos de materiales de referencia. A través del uso de materiales de referencia se ha evaluado y mejorado la calidad de los productos de algunas empresas con las que ha colaborado esta Área, haciendo que esas industrias sean más productivas y eficientes. El uso de los materiales de referencia certificados contribuirá a que los resultados provenientes de diferentes laboratorios que llevan a cabo mediciones químicas, sean comparables, confiables y que tengan trazabilidad para poder evaluar la exactitud de sus mediciones. El aseguramiento de calidad de las mediciones analíticas se fortalece ayudando a mejorar la competitividad de la industria nacional mediante el desarrollo y certificación de materiales de referencia.

INTRODUCCIÓN

La demanda global de resinas plásticas se ha incrementado debido al uso intensivo de estos materiales en la vida diaria, reemplazando a aquellos materiales tales como vidrio, madera, metal y cartón. La industria del plástico representa una oportunidad de exportación y de mercado, debido al recurso natural que poseemos (petróleo) y a la gran cantidad de industrias que utilizan productos de plástico en nuestro País (alrededor de 24000). En México la industria del empaque es la más importante con un consumo de alrededor de 42% del total del plástico, sobre todo en industrias como la farmacéutica, alimentos y de cosméticos. Las resinas plásticas más utilizadas son polietileno, PVC (Cloruro de polivinilo), polipropileno, poliestireno y PET (polietilentereftalato).

La globalización de la industria del plástico en la cual algunos productores con oficinas matrices en Norte América y Europa y que elaboran resinas en México, han tenido la necesidad de adoptar normas de calidad que son reconocidas y aceptadas a nivel mundial. Hoy, cualquier productor o procesador de compuestos de resinas que requieren hacer negocios en mercados globales, deben adoptar normas de calidad reconocidas en todos los mercados en los que realicen los negocios. Este acuerdo es tipificado por la aceptación a nivel mundial de las series de normas ISO 9000 de aseguramiento de calidad. Consecuentemente, el reforzamiento de nuestro sistema metrológico nacional para apoyar a este sector industrial en México, es fundamental.

Como iniciativa del CENAM se han llevado a cabo reuniones sectoriales desde 1994, en las cuales se identificaron las necesidades básicas metrológicas de

la industria de los polímeros. Derivado de estas reuniones se encontró que el control de calidad en el análisis de aditivos en matriz polimérica era una de las necesidades a cubrir y que podía ser atendida a mediano plazo. La escasez de MRC y de metodología analítica validada en este campo fue considerada crítica, ya que las mediciones realizadas sobre bases, mediciones inexactas o datos de calidad desconocidos podrían conducir a resultados erróneos, cuyas consecuencias afectarían directa y significativamente a la salud y a la economía. Las mediciones de los aditivos fue uno de los puntos críticos señalados sobre el control de calidad de los plásticos, en el sector de los polímeros.

Una vez identificada esta necesidad se propuso un proyecto para el desarrollo y la certificación de materiales de referencia, así como la validación de métodos analíticos para cuantificar aditivos en polímeros. Se seleccionaron tres tipos de aditivos: antioxidantes (Irganox), estabilizadores de luz (tinuvin) y plastificantes (ftalatos), debido a que éstos, son los más utilizados en la industria de los polímeros. Este programa inició en 1998 con el apoyo de la Organización de Estados Americanos (OEA) y con la colaboración del NIST (National Institute of Standards and Technology) de Estados Unidos de Norte América, NIMC (National Institute of Materials and Chemical Research) de Japón y del INTEC (Corporación de Investigación Tecnológica) de Chile. La participación de la industria nacional, fue pieza clave en la realización de este proyecto, al proporcionar el poliestireno para la preparación del lote y de los aditivos para evaluar su pureza.

DESARROLLO DE MATERIALES DE REFERENCIA

Certificación de pureza de aditivos

El desarrollo de los materiales de referencia se llevó a cabo en dos etapas:

1. La certificación de los aditivos puros (tabla 1)
2. La certificación de los aditivos en la matriz polimérica.

Estos materiales fueron suministrados por Resirene, S.A. de C.V., industria Mexicana que produce poliestireno.

El lote de cada uno de los MR puros se homogeneizó, envasó y posteriormente se llevó a cabo un sub-muestreo aleatorio estratificado; para realizar las pruebas de homogeneidad y la certificación de cada uno de ellos. En la tabla 1 se presentan los aditivos certificados en pureza.

Para determinar la pureza se utilizaron las técnicas de Cromatografía de Gases con detector de Ionización de Flama (CG/DIF), Espectrometría de Masas y Calorimetría Diferencial de Barrido. En el caso de CG/DIF, la cuantificación de la pureza se realizó empleando el método de normalización de áreas, la cual es la división del área de la señal mayoritaria sobre la suma de las áreas de todas las demás señales presentes en el cromatograma, multiplicado esto por 100.

Tabla 1. Materiales de referencia de aditivos certificados en pureza

Código	Nombre	Pureza (%)*
DMR-67 ^a	2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT)	99,96 ± 0,01
DMR-68 ^a	2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol (Tinuvin)	99,78 ± 0,03
DMR-69 ^a	Benzofenona	99,88 ± 0,03
DMR-80 ^a	Octadecil, 3-(3,5-di-t-butil 4-hidroxifenil) propionato (Irganox)	99,03 ± 0,03

* La incertidumbre expresada fue estimada a un nivel de confianza del 95%, basados en la "Guide to the expression of Uncertainty in Measurements, 1993".

Los aditivos puros fueron empleados para el proceso de cuantificación de los mismos en matriz polimérica.

Materiales de referencia de materia prima de polímeros

Otro parámetro crítico en polímeros, es la calidad de la materia prima antes de la polimerización. Un monómero con concentraciones altas de impurezas y un polímero con altas concentraciones de residuos

de monómeros pueden disminuir la eficiencia del proceso, lo que puede llegar a ser un problema, especialmente en el polímero que va a ser utilizado como empaque de alimentos.

Se desarrollaron y certificaron 2 materiales de referencia para estireno, ver detalles tabla 2. Los materiales de referencia se identificaron como DMR-45a y DMR-46a, los cuales se envasaron en ampollitas ámbar bajo atmósfera inerte y fueron almacenados a 4 °C. Para evaluar la pureza de todos los constituyentes se utilizó CG/DIF y CG/DCT con diferentes columnas de distintas polaridades. La certificación de éstos involucró el uso de CG/EM (Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas) para su identificación.

Estos materiales de referencia son preparados gravimétricamente y certificados de acuerdo con las técnicas mencionadas, la estimación de incertidumbre se basó en la "Guide to the expression of Uncertainty in Measurements, 1993"

Tabla 2. Materiales de referencia para materias primas.

Código	Descripción	Analito certificado	Concentración certificada µg/g
DMR-45a	Compuestos orgánicos en <i>n</i> -pentano	Ciclohexano	446,9 ± 12,9
		Acetona	871,5 ± 23,6
		2-Butanona	898,1 ± 15,5
		Benceno	1391,2 ± 34,9
		Tolueno	1280,8 ± 34,9
		Etilbenceno	1803,7 ± 46,7
		<i>m</i> -xileno	2268,5 ± 56,0
		Cumeno	877,9 ± 21,9
		α-metil-estireno	4367,4 ± 105,0
		Benzaldehido	1947,8 ± 47,9
DMR-46a	Impurezas en estireno	Óxido de estireno	1421,0 ± 34,4
		Ciclohexano	158,4 ± 19,3
		Acetona	327,5 ± 14,5
		2-Butanona	319,2 ± 19,3
		Benceno	424,0 ± 53,8
		Tolueno	584,1 ± 53,6
		Etilbenceno	828,6 ± 78,4
		<i>m</i> -xileno	828,4 ± 101,0
		Cumeno	530,4 ± 46,3
		α-metil-estireno	1692,8 ± 186,9
Benzaldehido	833,1 ± 66,4		
Óxido de estireno	602,1 ± 53,4		

Certificación de aditivos en poliestireno

El desarrollo de poliestireno con 2 aditivos: 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol (Tinuvín) y Octadecil, 3-(3,5-di-t-butil 4-hidroxifenil) propionato (Irganox) como candidato a material de referencia certificado (DMR-77a), se realizó bajo el acuerdo de colaboración con la empresa Resirene S.A. de C.V.. El material fue preparado por dicha empresa, con un proceso controlado en donde se adicionaron el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol y el Octadecil, 3-(3,5-di-t-butil 4-hidroxifenil) propionato al poliestireno. Para evaluar este candidato a MR, se utilizaron tres métodos de extracción y dos métodos analíticos de medición. Como métodos convencionales de extracción se utilizaron los métodos de reprecipitación, Soxhlet y como método de extracción opcional, el extractor de disolvente acelerado (ASE). Este último método requiere menos tiempo, trabajo y disolventes para llevar a cabo las extracciones, que lo que requieren los métodos convencionales. Con relación a los métodos de determinación se utilizaron los métodos de Cromatografía de gases (GC/FID) y Cromatografía de líquidos (HPLC) con arreglo de diodos. La mayoría de los laboratorios que realizan análisis de aditivos en polímeros usan el método de extracción convencional y principalmente el método analítico de cromatografía de líquidos. Las mediciones que se llevan a cabo en el proceso de certificación se realizan usando estándares para la calibración analítica, que son los aditivos certificados para pureza preparados en solución.

La cuantificación se llevó a cabo utilizando curvas de calibración preparadas utilizando los aditivos puros; cabe señalar que se detectó que la calibración es una fuente importante de variabilidad en mediciones de aditivos al realizar la certificación de aditivos en la matriz polimérica.

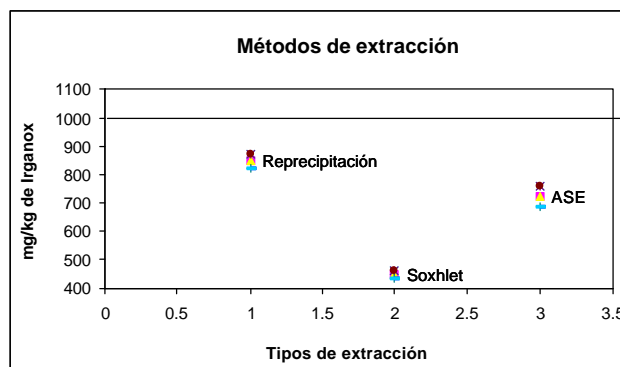
En la gráfica 1 se aprecia que el valor de preparación para el irganox fue de 1000 mg/kg, utilizando el método de extracción de reprecipitación pudimos obtener el contenido de aditivo en poliestireno más cercano a dicho valor, seguido por el método de extracción ASE y finalmente por el Soxhlet.

En la gráfica 2 el valor de preparación para el tinuvín fue de 1500 mg/kg, utilizando el método de extracción de reprecipitación, se pudo obtener el resultado más cercano a dicho valor, seguido por el ASE y por último por el Soxhlet.

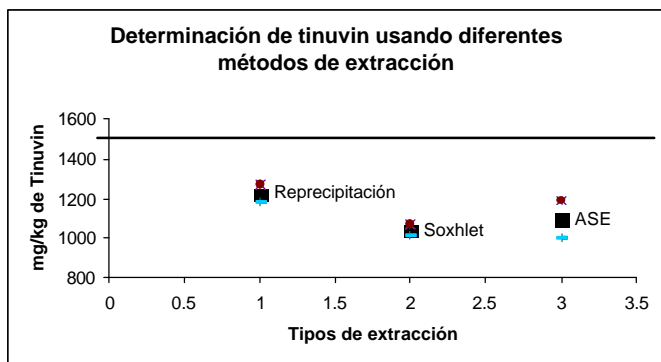
Tabla 3. Resultados de los aditivos en poliestireno analizados por CG/DIF.

Métodos de extracción	Conc. Irganox mg/kg	Conc. Tinuvín mg/kg	% Rec. Irganox	% Rec. Tinuvín
Reprecipitación	848,44 ± *25,06	1225,84 ± *43,39	92,46	89,90
Soxhlet	445,36 ± *14,17	1041,02 ± *27,59	71,83	99,45
ASE	722,45 ± *34,61	1098,11 ± *94,72	93,03	96,15

*Incertidumbre calculada en base a "Guide to the expression of Uncertainty in Measurements, 1993"



Gráfica 1.- Certificación de Irganox usando tres diferentes métodos de extracción.



Gráfica 2.- Certificación de Tinuvin usando tres diferentes métodos de extracción.

Métodos de extracción

ASE (Accelerated Solvent Extraction)

Es una técnica empleada para extraer compuestos orgánicos de muestras sólidas y semisólidas utilizando disolventes líquidos a temperaturas (hasta 200 °C) y presiones elevadas (hasta 20 MPa ó 3000 psi), que incrementan la eficiencia del proceso de extracción. A altas temperaturas se acelera la cinética de extracción, mientras que a altas presiones se mantiene el disolvente por debajo de su punto de ebullición, así, se obtienen extracciones a tiempos cortos, seguras y rápidas. Después de calentar la muestra mediante una cámara, el extracto es empujado utilizando una bomba y es recolectado en un vial, el que es analizado posteriormente ya sea por Cromatografía de Gases o por Cromatografía de líquidos, en este caso.

Método de reprecipitación

También conocido como de disolución total, en el que la muestra se disuelve por completo a través del uso de un disolvente que tenga la facilidad de disolver a ambos constituyentes (tanto al aditivo como al poliestireno). Posteriormente el polímero se precipita usando otro disolvente (en este caso metanol), se filtra la solución restante, se evapora y finalmente se analiza por algún método de análisis como es el caso de la Cromatografía de Gases o la Cromatografía de líquidos, en este caso..

Método Soxhlet

Es una técnica convencional empleada para la extracción de compuestos a partir de reflujo de la muestra mediante un disolvente. Las características más comunes de este método son:

1. Altos niveles de contaminación ambiental y toxicidad
2. Tiempos de extracción largos
3. Parámetros a considerar: tiempo y temperatura
4. El disolvente empleado en la extracción puede formar precipitación de la muestra.
5. Puede existir contaminación a través del disolvente.

En la tabla 4 se muestra el comparativo de los tres métodos empleando diferentes disolventes y el tiempo que se requiere para su extracción.

Tabla 4. Comparativo de los tres métodos de extracción.

Método de extracción	Disolvente por muestra (promedio)	Tiempo por muestra (promedio)
Soxhlet	150 mL	4-48 h
ASE	15-60 mL	12-25 min
Reprecipitación	120 mL	2,5 h

DISCUSIÓN

Después de evaluar los resultados obtenidos de los métodos de extracción utilizados en este estudio, se considera al método de reprecipitación con el menor sesgo, mientras que al método ASE con el porcentaje de recuperación mayor para irganox y al método Soxhlet con el porcentaje de recuperación para el Tinuvin. Para el método ASE los valores de concentración obtenidos presentaron un sesgo mayor, sin embargo este método presenta valores que pueden ser comparables al de reprecipitación por lo que este método, el ASE, puede ser uno de los métodos modernos más eficientes y con incertidumbres comparables al de reprecipitación.

CONCLUSIONES

El primer grupo de materiales de referencia de polímeros ha sido aceptado por la industria mexicana y se pretende que ayude a satisfacer parte de las necesidades metrológicas nacionales en la industria

química. Algunas industrias han empezado a incluir el uso de materiales de referencia en sus programas de aseguramiento de calidad y han creado conciencia de utilizarlos en todas sus actividades de medición, con el propósito, entre otros aspectos, de cumplir con regulaciones de calidad tanto nacionales como internacionales. Otros productores de polímeros así como centros de investigación, están interesados en participar en estas actividades y cubrir poco a poco este campo tan amplio. En un futuro serán preparados otros materiales de referencia de aditivos puros y en matrices como polipropileno y PVC.

Por otra parte, nuevos métodos de extracción y analíticos se establecerán para analizar aditivos en polímeros los cuales reducirán el tiempo y costo de análisis.

El uso de los materiales de referencia certificados y de métodos validados contribuirán a que los resultados provenientes de diferentes laboratorios sean comparables y confiables, puesto que los laboratorios estarán utilizando materiales de referencia y técnicas de extracción validadas. El aseguramiento de calidad de las mediciones en este campo se fortalecerá y con ello se ayudará a la competitividad de la industria nacional.

AGRADECIMIENTOS

A la Organización de los Estados Americanos (OEA) por el apoyo económico que nos brindó para la realización del proyecto.

A la empresa Resirene S.A. de C.V. , por la donación de las materias primas y la preparación del Material de Referencia (aditivos en poliestireno) en sus instalaciones.

Al Dr. Yarita, Dr. Nomura y al Dr. Kinugasa del NIMC de Japón por el apoyo recibido en: asesorías técnicas, capacitación y entrenamiento en sus laboratorios.

Al QFB. Mauricio Maldonado Torres por su participación en el desarrollo del método de extracción ASE.

REFERENCIAS

[1] Bancomext, 1999.

[2] Subgerencia del sector químico y plástico, negocios Internacionales, 69, diciembre 1997; 12-15

[3] H. Pasch, B. Trathnigg, HPLC for polymers, Springer-Verlag, Berlin, (1998).

[4] J. Novak, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, 41, Marcel Dekker, (1988).

[5] S. Schiller, Statistical aspects of the certification of chemical batch SRMs, NIST, 260-125, (1996).

[6] F. Settle, Handbook of instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall PTR, NJ, (1997).

[7] www.dionex.com