



Application Note/Nota de Aplicación

Química forense industrial: Investigación sobre el origen de un precipitado en un producto de limpieza

5 Luis Bartolomé*.

*Servicio Central de Análisis de Bizkaia (SCAB). Servicios Generales de Investigación (SGIker), UPV/EHU.

ABSTRACT

10 *It is well known the relevance of the quality control (QC) in the production processes. The aim of this QC is not only to monitor the conditions to get the best product under our well defined standards but also to discover the source of any external and punctual trouble. This work shows the steps taken following a forensic study when a particulate material appears in a cleaning product. The combination of multiple analysis techniques (GC/MS and Py-GC/MS) as well as the minimization of the sample treatment made possible to know the source.*

15

RESUMEN

20 *Es conocida la importancia del control de calidad en los procesos de producción industrial. Este control de calidad no está dirigido únicamente a controlar las condiciones para obtener un producto bajo nuestros estándares, sino también en conocer la causa ante la aparición de cualquier problema puntual externo. En este trabajo se muestran los pasos que han sido tomados ante la aparición de un material particulado en un producto de limpieza siguiendo las pautas de un análisis forense. La combinación de varias técnicas de análisis junto con la optimización del tratamiento de muestra, permitió conocer la fuente.*

25

1. INTRODUCCIÓN

La calidad es un factor imprescindible de las empresas en los mercados cada vez más competitivos. En el concepto de calidad se incluye la satisfacción del cliente
30 y se aplica tanto al producto como a la organización. El control de calidad como proceso moderno, conlleva la participación activa de todos los trabajadores de una empresa en la mejora del desarrollo, diseño y fabricación del producto. Dichos procesos consisten
35 en la implantación de programas, mecanismos, herramientas y/o técnicas en la empresa para la mejora en la calidad de sus productos. Muchas de estas herramientas son análisis químicos que nos permiten obtener información fiable.

40 Antes de explicar cómo se da el proceso de control de calidad en las industrias, es importante aclarar qué es el control de calidad. Este se define como un conjunto de herramientas, acciones y mecanismos que son llevados a cabo por un personal especializado, con el fin de
45 encontrar diversos errores en distintos sistemas industriales. El control de calidad se encarga principalmente de asegurar que los servicios y productos tengan los requisitos mínimos de calidad que se establecen previamente. Este funciona como una
50 organización de servicio que permite conocer en

profundidad las especificaciones que tiene un producto. El grado de calidad será "el indicador de las propiedades y características de aquellos productos / servicios que se destinan a una misma utilización y para los que se
55 mantiene una relación entre prestaciones y coste".

Cuando se realiza el control de calidad en los procesos de producción se persigue un doble objetivo:

- Comprobar la conformidad del producto con respecto a las especificaciones de diseño del mismo.
- Identificar las causas de la variabilidad para establecer métodos de corrección y de prevención, y para lograr que los productos fabricados respondan a las especificaciones de diseño.

65 El Departamento de Calidad de una empresa es el encargado de controlar y asegurar la calidad de los productos finales de una organización a través de los procesos de producción de la misma mediante pruebas de muestreo e inspecciones [1].

70 Como hemos comentado, el análisis químico es una herramienta muy presente dentro del control de calidad. Son completamente necesarios tanto para
75 comprobar la conformidad del producto, como para

identificar las causas de la variabilidad.

Para comprobar la conformidad de un producto, las empresas tienen analíticas rutinarias, como pueden ser medidas de pH, de conductividad o de turbidez, por ejemplo, son métodos que están bien establecidos y que, una vez calibrados y validados, no requieren de más desarrollo. Sin embargo, tras la aparición de un problema en la calidad del producto, se deben buscar métodos más específicos, más concretos y más complejos. Este tipo de métodos están basados en el conocimiento del producto, de la cadena de producción así como de los procesos químicos que pueden darse. Su finalidad última es obtener la máxima información del proceso que puede generar el defecto.

Además del conocimiento del producto y del proceso, la elección del mejor método de análisis requiere de un gran conocimiento en el área de la Química Analítica, desde la toma de muestra y su tratamiento hasta los distintos instrumentos de medida.

Las pautas para la puesta a punto de un método de análisis químico en el ámbito del control de calidad ante la aparición de este tipo de problemas, son similares a los empleados en la ciencia forense, ya que es un campo multidisciplinario que involucra entre otras ciencias a la química.

Se habla de ciencia forense en muchos ámbitos, principalmente en el ámbito criminal, pero también puede hablarse en el ámbito industrial. En este caso, se enfoca en el manejo de muestras recogidas en un lugar preciso dentro de la cadena de producción industrial en el que aparece un problema. Posteriormente se debe extraer información de forma rápida y precisa de estas muestras que ayudará a tomar las decisiones oportunas.

Dentro de este contexto, es fácil darse cuenta de que hay una diversidad de muestras que varían según la constitución, la diversidad de sus analitos, la problemática que ha surgido y sus características. A menudo son necesarios procesos complejos para poder extraer información de este tipo de muestras industriales. Para lograr esta tarea, es necesario un tratamiento de la muestra, pero debe minimizarse para preservar toda la información analítica potencial requerida para obtener resultados fiables [3].

Los departamentos de calidad están buscando técnicas que impliquen un tratamiento de muestra mínimo o nulo para evitar cambiar la composición nativa, o al menos, tratamientos que produzcan un cambio mínimo en las muestras y preservar cada muestra para reanálisis, si es necesario [4-6]. Parafraseando a Pawliszyn (comunicación personal), *la preparación de muestras es ciencia, no arte, es imperativo que la preparación de muestras se discuta actualmente en términos de su rendimiento y su contribución para obtener resultados precisos y precisos, lo que puede ayudar en muchas áreas, incluidos los análisis forenses.*

Finalmente, indicar que un tratamiento de muestras mínimo debe combinarse con instrumentación

analítica que incluyan detectores que proporcionen información cualitativa y de calidad. Dentro de la instrumentación más utilizada para este fin, se encuentran espectrómetros de masas (MS), ampliamente utilizados en el ámbito forense.

El objetivo de esta nota de aplicación consiste en el desarrollo de una metodología de análisis químico, basándose en la práctica de la ciencia forense, para analizar un compuesto sólido marrón en suspensión originado en un producto de limpieza comercial. El departamento de calidad de esa empresa observó en uno de sus muestreos en la cadena de producción, que la calidad de su producto y sus características principales no habían variado pero consideraban que el sólido en suspensión hacía inviable la venta del producto al consumidor final.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Muestreo y toma de la muestra.

En primer lugar se realizó una observación visual, donde se pudo comprobar que la mayor parte del sólido se concentraba en la parte baja de la solución del producto de limpieza, aunque las partículas más pequeñas estaban se encontraban en suspensión por todo el recipiente.

En segundo lugar, se realizó el muestreo y la toma de muestra de las partículas en suspensión que se encuentran en el producto. Para ello, se eligieron al azar 7 envases distintos del producto de limpieza (en adelante muestra) y se eligió la filtración a vacío con un embudo Büchner como método de toma de muestra.

Se pesaron 2 filtros de fibra de vidrio. La muestra se hizo pasar a través de uno de los filtros. Una vez filtrado se hizo pasar 300 mL de agua destilada a través del filtro, con el objeto de eliminar la mayor parte de producto de limpieza. En este proceso se obtienen por un lado, las partículas en suspensión fijadas en un filtro de fibra de vidrio y por otro lado, 7 L de producto líquido libre de partículas. (ver Figura 1).

El otro filtro se utilizó para realizar la denominada muestra blanco, que resultó de filtrar el líquido libre de partículas. De la misma manera que antes, el filtro fue lavado con 300 mL de agua destilada.

Ambos filtros se dejaron secar al aire en vitrina durante 24 horas. La cantidad de sólido del primer filtro (20 mg aprox) fue hallada mediante pesada constante. Una vez seco, la muestra del sólido filtrado se repartió de forma homogénea para la realización de los distintos análisis.



Figura 1. Obtención del material particulado después del proceso de filtración.

inyección con inserto, filtrándolos previamente mediante un filtro de PTFE de 0.45 μm y se analizaron mediante GC/MS. Se realizó el mismo procedimiento para la muestra blanco de reactivo ambas por triplicado.

En la siguiente tabla se adjuntan los parámetros más importantes del método cromatográfico utilizado. Hay que resaltar que las primeras inyecciones se realizaron en *split* (1:200) y posteriormente se fueron disminuyendo el *split* progresivamente hasta inyectar en *splitless*.

55

Tabla 1. Parámetros utilizados para el análisis mediante GC/MS

Cromatógrafo de gases (GC)
Inyección: Líquida
Modo de inyección: split (1:200) y splitless
Temperatura de inyección: 270° C
Temperatura de línea de transferencia: 315° C
Columna cromatográfica: HP 5 (30 mx25 mmx0.25 μm)
Gas portador: Helio 1.2 mL min ⁻¹
Rampa de temperaturas:
T inicial: 50° C
de 50° C a 320° C a 15° C min ⁻¹
T final: 320° C. durante 10 min
Detector de masas (MS)
Modo SCAN (40-400 m/z)

2.2. Procedimiento Experimental

Viendo la cantidad de sólido recogido, se diseñaron las siguientes analíticas de tratamiento de muestra y análisis químico:

1.Extracción sólido-líquido (S/L) y análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). El sólido es extraído con disolventes de distinta polaridad Los productos extraídos e inyectados podían ser identificados utilizando la librería de espectros del software.

2.Análisis directo del sólido a distintas temperaturas mediante cromatografía de gases por pirólisis acoplada a espectrometría de masas (Py-GC-MS), evitando de esta forma al máximo posible el tratamiento de la muestra y obteniendo la máxima información posible.

Técnicas no destructivas como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) o espectroscopía Raman, fueron reservadas como complementarias en el caso de que no se obtuviera información relevante. Estas técnicas no se eligieron previamente por dos razones: Son técnicas que, a mismo coste, ofrecen una menor información que las seleccionadas y por su condición de no destructivas pueden ser utilizadas a posteriori ya que se obtuvo gran cantidad de muestra.

2.2.1. Extracción sólido-líquido y análisis mediante GC/MS.

Fueron elegidos dos disolventes distintos en polaridad: hexano (HEX) y diclorometano (DCM). No se eligió otro disolvente más polar (tipo metanol/etanol/propanol) ya que la muestra es una mezcla hidroalcohólica y el sólido se mantenía insoluble en esta mezcla. Se pesaron 5 mg de muestra sólida rascando el filtro en un micro vial de 1 mL de capacidad y se añadió 500 μL del disolvente de extracción (hexano o DCM). La concentración final del sólido, si todo sería disuelto, sería de 10000 ppm. Se realizó la extracción mediante baño ultrasónicos (4x15 min). Los extractos fueron trasvasados a un vial de

2.2.3. Análisis Py-GC/MS

Las muestras fueron colocadas cuidadosamente en unos vial de cuarzo entre lana de vidrio. Además de las muestra y de la muestra blanco, se analizó una muestra blanco de reactivo (un vial de cuarzo sólo con lana de vidrio). Se seleccionaron 3 temperaturas de análisis: 300, 600 y 1000 °C. Cada muestra se realizó por duplicado. El programa cromatográfico de temperaturas fue el mismo que el descrito en la tabla 1, excepto en el caso del *split* que fue en todos los casos de 1:10.

70

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Extracción sólido-líquido y análisis mediante GC/MS.

Se inyectaron las muestras extraídas con los dos disolventes (HEX y DCM) y las muestras blanco. En ninguna de ellas y en ninguna condición de Split o splitless se observó ninguna señal en los cromatogramas que pudiera ser de la muestra. Esto pudo ser debido a varios motivos:

- La muestra no es soluble en los distintos solventes
- La muestra es soluble en esos disolventes pero los compuestos orgánicos que lo componen no están en una concentración superior al límite de detección (LOD)
- La muestra es soluble parcialmente pero los compuestos no son semivolátiles y por lo tanto no pueden ser visualizados mediante GC/MS

3.2. Py-GC/MS

En el caso del pirograma a 300° C, en ambas réplicas de la muestra se observaron los siguientes compuestos (butoxido de piperonilo y permetrina) compuestos observados entre los ingredientes de la muestra. Además, también se observaron algunos aditivos plastificantes como el bis-2etilhexil ftalato (DEHP) (ver Figura 2). A esta temperatura de pirolisis, no se observan otros compuestos que puedan ser la causa de las partículas en suspensión.

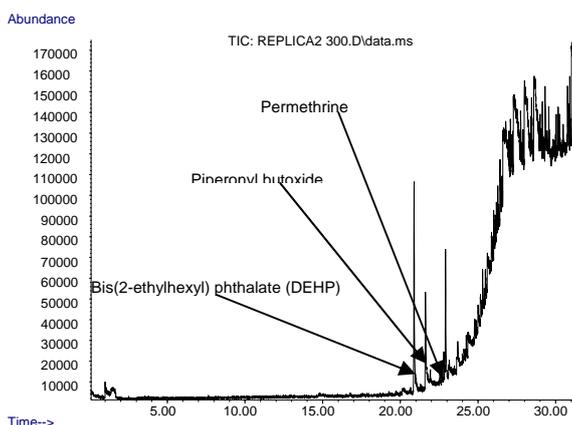


Figura 2. Pirograma a 300 °C en modo SCAN de una réplica de la muestra analizada.

En la temperatura de pirolisis de 600 °C no se observó ninguna otra señal (pirograma no mostrado), pero sí a

1000 °C. La señal observada fue identificada con la librería de espectros NIST17 como tetrafluoroetano, monómero del teflón (ver figura 3) con un match superior al 90%.

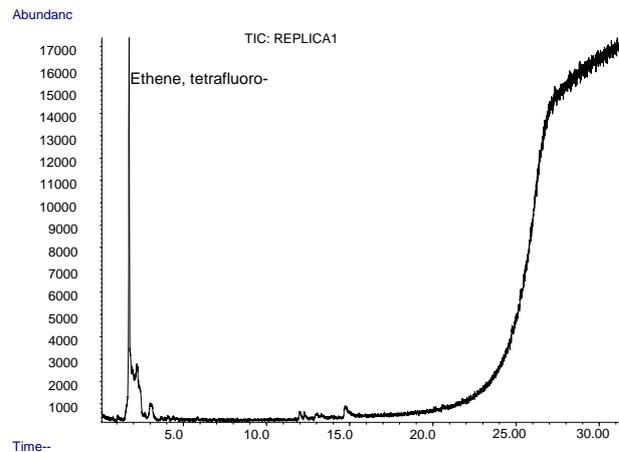


Figura 3. Pirograma a 1000 °C en modo SCAN de una réplica de la muestra analizada

A diferencia de los compuestos identificados a 300 °C, en este caso no se encuentran como tal en el sólido en suspensión sino que han sido el producto de pirolisis de un compuesto anterior. Cuando el pirograma fue contrastado con la librería de espectros PIRO18, el compuesto patrón del sólido inicial era con un match superior al 70% el teflón. Hay que señalar que ninguna de estas señales fueron encontradas en las muestras blanco analizadas en la pirolisis a 1000 °C. Es posible que no hayan podido ser observados en el primer método realizado, debido a que su concentración en el sólido es en traza y han quedado diluidos en el proceso de extracción.

Teniendo en cuenta la información recogida en el estudio podemos decir que el sólido en suspensión es un teflón componente de un material plástico. Este componente plástico puede haberse desprendido de algún componente de la cadena de producción. Se piensa que es parte de un material plástico por la presencia de DEHP, componente muy usado como plastificante en la industria. La presencia de algunos de los componentes del limpiador (permetrina y butoxido de piperonilo) puede ser debido a un proceso no eficiente de limpieza de la muestra en el método analítico o también ha un proceso de absorción de estos compuestos en el material sólido suspendido (teflón).

Una vez definida la naturaleza del sólido en suspensión, la cadena de producción fue de nuevo revisada por el departamento de calidad. Se pudo encontrar cómo recientemente parte de las tuberías del proceso de

producción del producto de limpieza habían sido sustituidas por otras, en principio de la misma composición y calidad. Estudios visuales más detenidos concluyeron que esas tuberías habían tenido un proceso de degradación que había provocado la aparición de sólidos en suspensión en el producto de limpieza final. No fueron necesarias el uso de técnicas no destructivas para completar el estudio.

CONCLUSIONES

La aplicación de una dinámica forense en el ámbito del control de calidad industrial (selección de muestreo, minimización de procesos de tratamiento de la muestra, uso de técnicas y detectores con alta capacidad cualitativa) ha permitido encontrar el origen de una desviación en un proceso de producción industrial. El uso combinado de varias técnicas (Extracción S/L con análisis GC/MS junto con Py-GC/MS) ha sido definitivo para poder obtener conclusiones acertadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Garcia-Allende B., Conde, O.M, Mirapeix J., Cobo A., Lopez-Higuera J.M., (2008) Quality control of industrial processes by combining a hyperspectral sensor and Fisher's linear discriminant analysis. *Sensors and Actuators B* 129 977–984
- [2] Lehmann E., Zezzi Arruda M.A.(2019) .Minimalist strategies applied to analysis of forensic samples using elemental and molecular analytical techniques. *Anal Chim Acta* 1053, 9-17.
- [3] M.A.Z. Arruda, Trends in Sample Preparation, first ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2007.
- [4] W. Romao, B.G. Vaz, P.M. Lalli, M.I.M.S. Bueno, D.N. Correa, V.L.C.N. Telles, E.V.R. de Castro, M.N. Eberlin, (2012). Analyzing Brazilian vehicle documents for authenticity by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *J. Forensic Sci.* 57, 539-543.
- [5] M.R. de Almeida, D.N. Correa, W.F.C. Rocha, F.J.O. Scafi, R.J. Poppi, (2013). Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation, *Microchem. J.* 109, 170-177.
- [6] E.M. Schmidt, M.F. Franco, R.G. Regino, E.L. Lehmann, M.A.Z. Arruda, W.F. de Carvalho Rocha, R. Borges, W. de Souza, M.N. Eberlin, D.N. Correa, (2014). Direct and non-destructive proof of authenticity for the 2nd generation of Brazilian real banknotes via easy ambient sonic spray ionization mass spectrometry, *Sci. Justice* 54, 459-464.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el apoyo tecnológico de los SGIker de la UPV/EHU y la financiación europea (FEDER y FSE). El autor también agradece a la empresa AITEX Textile Research Institute por su confianza en el Servicio Central de Análisis de Bizkaia SCAB para la realización de sus controles más complejos y a la Dra. Mariluz Alonso por la revisión del texto.