

DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA IDENTIFICACIÓN DE GUANTES CON POLICLORURO DE VINILO (PVC)

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR IDENTIFICATION OF GLOVES WITH POLYVINYL CHLORIDE (PVC)

Ascolani Yael JE¹Pregliasco RG^{2,3}¹Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, CNEA.²Instituto Balseiro, Centro Atómico, CNEA.
San Carlos de Bariloche, Argentina.³CONICET, Argentina.

Correspondencia: julian.ascolani@ib.edu.ar

Resumen: En un cuerpo hallado en una casa, en las cavidades de la oreja se encontraron "motas" plásticas provenientes de guantes de algodón moteados. Asimismo, se encontraron motas del mismo tipo en los alrededores del cuerpo. En la casa de un sospechoso, se encontraron guantes a los cuales les faltaban algunas motas. La pregunta es si podemos evaluar si los guantes hallados en la casa del sospechoso tienen un origen común con las motas encontradas en la escena del crimen. Se hizo un estudio comparativo de los diferentes tipos de PVC utilizados para hacer guantes moteados, utilizando diferentes guantes habituales en el mercado. Se evalúa la capacidad discriminadora del análisis químico por la técnica de EDS (utilizando un SEM) y térmico con técnicas calorimétricas (DSC). Se analizan además las características morfológicas y cómo varían las texturas dependiendo del proceso de fabricación. Finalmente, se sugiere una secuencia de análisis para hacer la identificación del plástico, de manera de ir confirmando progresivamente la posibilidad de un origen común. La secuencia implica realizar estudios progresivamente más complejos. La utilidad de este esquema es poder detenerse a tiempo en el caso de que la incompatibilidad de las fuentes esté demostrada. Esto permite reducir costos y evitar la redundancia.

Palabras clave: Ciencias Forenses, Física Forense, EDS, PVC, DSC, análisis de texturas.

Abstract: In the ears of a corpse found in a house, were found PVC dots of the kind present in a common type of cotton gardening gloves. These dots were also found in the area surrounding the corpse. On the other hand, cotton gardening gloves with some PVC dots missing were found at the house of a suspect. The question raised was whether it could be ascertained if the gloves found at the suspect's house had a common origin with the PVC dots found at the crime scene. A comparative study was made of different kinds of PVC used for manufacturing cotton gardening gloves, using different gloves available on the market. The discrimination capacity of the techniques used for chemical and thermal analysis, using EDS (with a SEM) and DSC, was analyzed. The morphological and texture characteristics depending on the fabrication process were also analyzed. An sequence of analyses is suggested for identifying the plastics, in a way such that the common origin is progressively confirmed. The sequence implies the realization of studies of increasing complexity. The usefulness of this scheme is the feature it offers of stopping the tests in cases when the incompatibility of the samples has already been demonstrated. This reduces both costs and time spent on the analyses, avoiding redundant studies.

Key words: Forensic Sciences, Forensic Physics, EDS, PVC, DSC, texture analysis.

OBSERVACIONES GENERALES

Al estudiar las propiedades físicas de una muestra de PVC, hay que tener en cuenta que éstas dependen de dos factores principales.

El proceso de fabricación del PVC, por ejemplo qué aditivos tiene, colorantes, etc.

El tiempo, y con esto nos referimos a que todas las propiedades físicas del polímero presentan una dependencia temporal y se ven afectadas por los distintos procesos a los cuales es sometido durante su vida útil.

Algunos factores que afectan significativamente las propiedades físicas del PVC que sale de la fábrica son:

- El trabajo mecánico al que se somete.

- La exposición a rayos UV.
- La temperatura a los que es expuesto.

Caracterizando estas propiedades podemos obtener información muy útil sobre la historia común o no de dos muestras de PVC.

Algo a tener en cuenta es que en un mismo guante el desgaste no es el mismo para todas las motas, con lo cual puede pasar que haya propiedades que difieran entre motas del mismo guante. La propiedad más útil para nuestro objetivo será la que menos varíe en un mismo guante y más varíe entre guantes distintos.

Como ya dijimos, el desafío es hacer una caracterización lo suficientemente cuantitativa que permita discernir la compatibilidad de las muestras, utilizando la menor cantidad de tiempo y recursos posible.

A continuación presentamos las técnicas y métodos utilizados para lograr el objetivo planteado.

MORFOLOGÍA GENERAL

Con un microscopio USB, o una cámara de fotos con zoom entre 2x y 5x, se pueden tomar imágenes que nos permitan hacernos una idea inicial de la morfología de los guantes y las motas. Es recomendable, antes de introducirse a realizar análisis detallados, tener un panorama general de las cosas con que nos podemos encontrar.

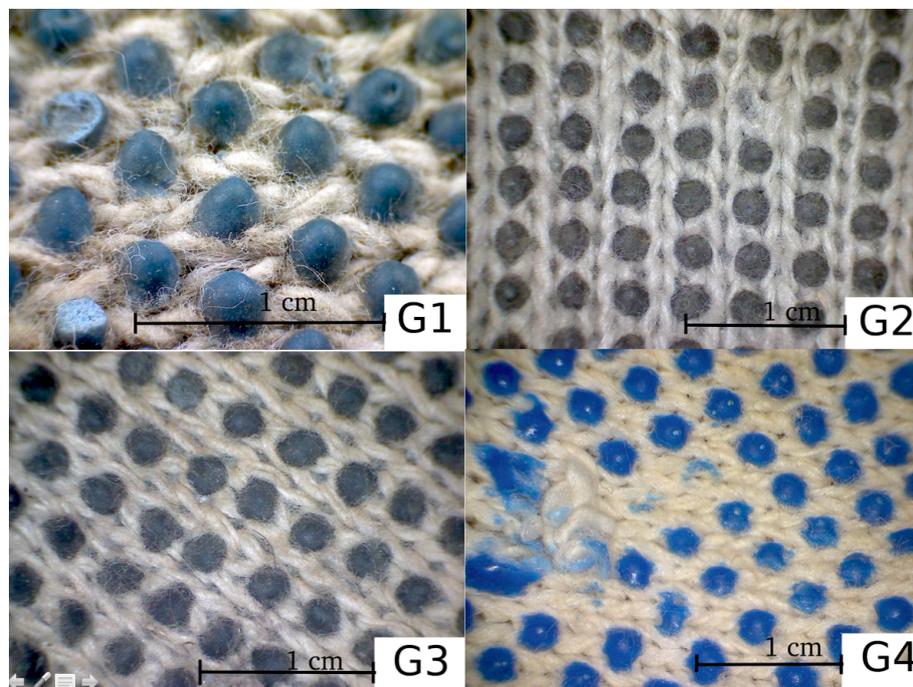


FIGURA 1. Fotos de diferentes guantes sacadas con un microscopio USB. Arriba a la izquierda es el guante G1, arriba a la derecha el G2, abajo a la izquierda el G3 y abajo a la derecha el G4.

Como se ve en las fotos de la figura 1, hay una considerable diversidad de guantes, estos son solo algunos ejemplos. Estos son guantes que seleccionamos "al azar", en el sentido de que son guantes que fueron usados para diversas actividades, durante distinto tiempo.

El guante de la foto de arriba a la izquierda (G1) tiene motas más altas que los otros guantes, y la mayoría tienen una burbuja grande de aire en el medio (puede verse en una mota rota en la foto). Las motas de este guante son fáciles de arrancar ó romper con la mano y su textura es granulada. El guante G2 y el G3 tienen motas más chicas, achatadas y bien adheridas a la tela, por lo que son mucho más difíciles de arrancar, además es difícil distinguir las motas de estos guantes entre si.

Por último, el guante G4 tiene motas azules, más nuevas, brillantes y más elásticas que los otros tres y son muy

difíciles de romper por esta razón.

Los últimos tres guantes también tienen, a veces, burbujas en el medio de la mota (o sea, si la cortamos a la mitad puede aparecer un agujero en el medio), aunque de menor tamaño que las del G1.

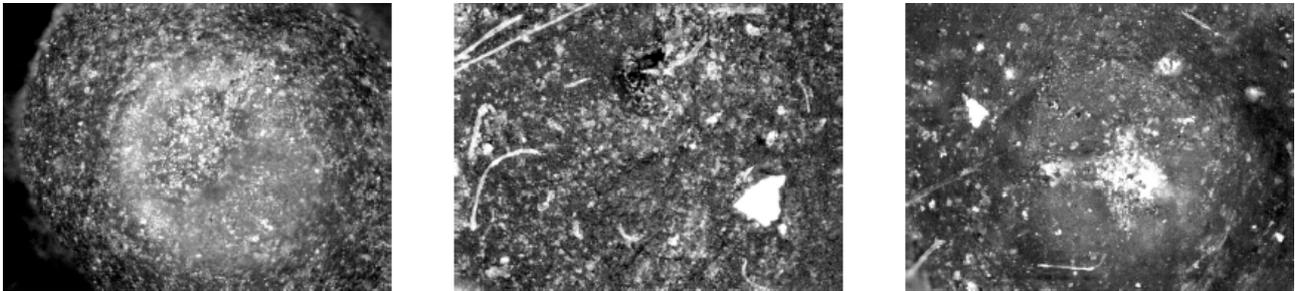


FIGURA 2. Fotos de motas sacadas con el microscopio □optico Nikon, todas con 5x de aumento.

A la izquierda la mota 1A (guante G1), en el medio la mota 3izq (guante G3) y a la derecha la 4A (guante G4)

ESTUDIO DE TEXTURAS

Una propiedad, que ya se comentó indirectamente en la morfología de las motas es la textura de estas. La textura nos habla de la rugosidad y la uniformidad de la muestra, existen maneras de cuantificar la noción de textura haciendo un procesamiento digital de una imagen del objeto a analizar.

En esta sección presentamos análisis de textura que se hicieron a distintas motas de diferentes guantes y comparamos los resultados entre si y también con las características que se ven a simple vista.

Los análisis de textura los realizamos según el siguiente procedimiento:

Sacamos una foto en escala de grises de la muestra, en este caso con un microscopio óptico Nikon con aumento de 5x, del Laboratorio de Bajas Temperaturas del CAB. Luego realizamos un ajuste de los niveles de blanco y negro en el programa de procesamiento de imágenes Gimp, de manera modificar el contraste.

Finalmente realizamos un procesamiento de imágenes utilizando la "Matriz de coocurrencia de niveles de grises" (Grey Level Cooccurrence Matrix ó GLCM). Para esto desarrollamos un programa en Python que calcula la GLCM y del cálculo de esta matriz se pueden definir y calcular valores como la energía, la entropía y el contraste que tiene la región de la foto analizada (1)

La matriz GLCM se calcula en un área definida dentro de la foto, y de cada región seleccionada (o sea de cada matriz) se obtiene un valor de la cantidad en cuestión. En consecuencia, al cambiar la región en la que se calcula la matriz se obtiene un valor distinto de las propiedades.

Para obtener valores representativos, calculamos el valor de las propiedades deseadas en distintas regiones de la misma foto.

En la figura 3 se muestra un gráfico de energía vs. contraste comparando las tres motas de la figura 2, que pertenecen a guantes diferentes (G1, G3 y G4).

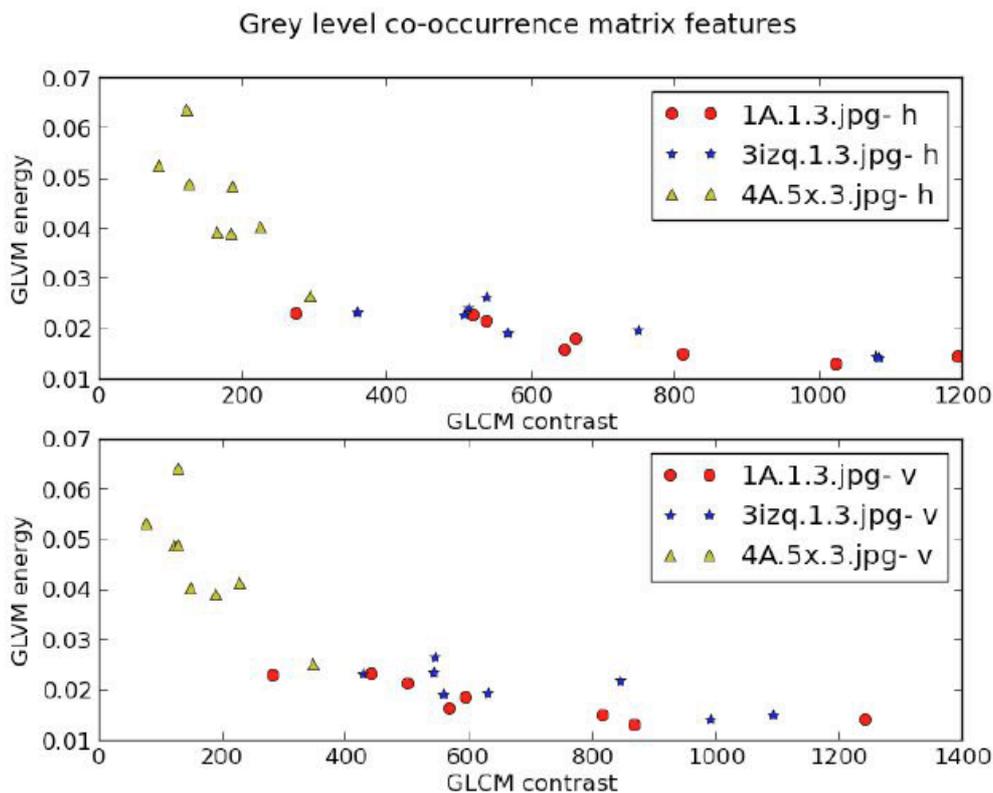


FIGURA 3. Gráfico de Energía vs contraste para tres motas, obtenido como salida del programa realizado en Python para evaluar texturas. Se puede distinguir claramente la mota del guante G4 respecto de las otras dos, característica que se puede distinguir a simple vista. El panel de arriba muestra el cálculo hecho en dirección horizontal y el de abajo en dirección vertical.

Antes de analizar este gráfico, es conveniente mirar nuevamente las fotos de las motas (figura 2). En las fotos se ve una clara diferencia en la textura de las motas 1A y la 3izq respecto de la 4A, mientras que la 1A es a simple vista parecida a la 3izq. Mirando más detalladamente, se ve que la mota 1A es más chica (notar los bordes en las esquinas de la parte izquierda de la foto) y aparenta tener mayor diferencia de altura entre el centro y los costados mientras que la 3izq es más plana y la 4A parece ser una situación intermedia, pero estas propiedades no las detectará este análisis. Volviendo a la textura, el análisis deberá distinguir claramente la mota 4A de las otras dos, y sería aún mejor si pudiese distinguir aunque sea sutilmente la mota 1A de la mota 3izq.

La figura 3 muestra el gráfico de energía vs. contraste, calculado con pasos de 10 píxeles, el panel de arriba muestra el resultado obtenido haciendo el cálculo de la GLCM en dirección horizontal y el de abajo en dirección vertical. Como se ve en las fotos de la figura 3, no hay mucha diferencia entre ambas direcciones, y esto se refleja en los gráficos.

Como dijimos antes, a simple vista la mota 4A tiene una textura claramente distinta de las otras dos y esto también puede distinguirse en los gráficos de energía vs contraste, donde los puntos de las motas 1A y 3izq se solapan entre sí, pero se distinguen claramente de las de la 4A. Este análisis nos permite argumentar que la mota 4A es distinta de la 1A y la 3izq, pero no podemos distinguir entre la mota 1A y la 3izq, que es algo que queremos lograr ya que pertenecen a guantes distintos - el G1 y el G3-.

El análisis de texturas nos permitió, por sí solo, discernir entre muestras que son diferentes a la vista de manera obvia. Es útil, pero no nos alcanza ya que lo que necesitamos es poder distinguir entre muestras parecidas pero que pertenezcan a guantes distintos, por ejemplo necesitamos poder distinguir entre la muestra 1A (G1) y la 3izq (G3). Aún

así, este análisis complementado con la inspección con un microscopio es útil para descartar las muestras considerablemente distintas (en el sentido de la textura).

TAMAÑOS DE PARTÍCULAS

Otra cosa que se puede hacer es un análisis de las propiedades de las partículas o "cristales" que se ven en las fotos. Estas propiedades están relacionadas con la textura, por ejemplo, la textura de las motas del guante G1 (que tiene muchas partículas y de tamaños diversos - figura 2) es rugosa, mientras que el guante G4 tiene una textura lisa (y tiene pocas partículas).

Utilizando el programa ImageJ, hicimos un análisis de los tamaños característicos de las "partículas" presentes en la superficie de las motas.

El procedimiento para hacer esto es transformar la foto a blanco y negro, ajustar los niveles con Gimp y luego aplicar un filtro de umbral (ver figura 4, derecha). El resultado es que para todos los píxeles con valores de intensidad menores al valor de umbral elegido se les asigna color negro (ó blanco) y a los que superen el umbral se les asigna un color blanco (o negro).

De esta manera obtenemos el máximo contraste posible en la foto y es más fácil distinguir los contornos presentes (en la figura 4 derecha se ven, en negro, las partículas). Luego se aplica una función del programa ImageJ (Analyze --> Analyze Particles) que cuenta las "partículas" negras, mide el área y los parámetros geométricos.

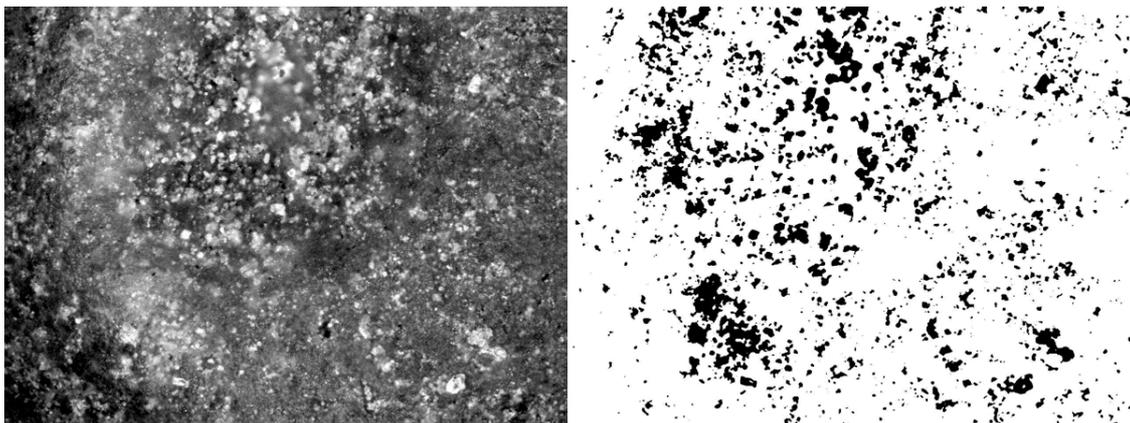


FIGURA 4. A la izquierda la foto de una mota del guante G1 con un aumento de 10x, a la derecha la foto luego de procesarla con un filtro de umbral en el ImageJ.

Utilizando esta información podemos hacer un análisis estadístico de las partículas medidas. Cuando decimos "partículas" nos referimos a las regiones que quedaron ó blancas ó negras tras aplicar el filtro de threshold con ImageJ, esto no significa literalmente que sean partículas reales, si no que tiene que ver con los contrastes locales de la foto (que sí tiene que ver con las partículas reales que haya, pero indirectamente, ya que reflejos o brillos de la foto pueden generar partículas virtuales o distorsionar las reales). Para reducir este efecto es conveniente sacar las fotos con una iluminación controlada y siempre igual.

Para analizar los datos hacemos un histograma del número de cuentas vs. $\log(\text{área})$ y ajustamos los histogramas con una distribución lognormal. Una forma de pensar esto es que si se tienen dos variables aleatorias con distribución normal, entonces el producto entre ellas resulta en una distribución lognormal. Como el área se puede pensar como el producto de dos variables aleatorias, podemos pensar que el área tendrá una distribución lognormal.

Si la distribución es lognormal entonces al graficar y vs. $\log(x)$ tendremos una distribución normal.

Una pregunta válida es: ¿cómo afectan los parámetros de umbral (elegido arbitrariamente) al análisis de partículas? Para responder esta pregunta, antes de mostrar los resultados, en la figura 5 se muestra el histograma

resultante del análisis de las partículas de la foto de la figura 4a, pero con diferente valor de umbral. Los valores de umbral seleccionados no son totalmente aleatorios, si no que fueron seleccionados dentro de un rango, ya que hay valores que a la vista distorsionan las formas y el número de partículas y a estos valores no los tenemos en consideración.

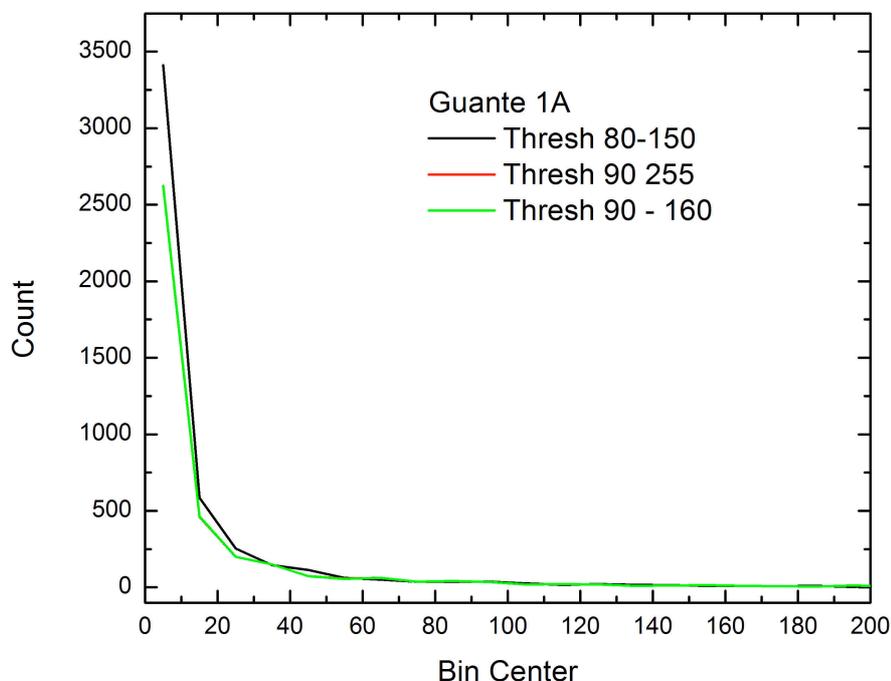


FIGURA 5. Variación de histogramas de área de la foto de la figura4 en función del valor seleccionado de umbral.

En la figura 5 se grafica cuentas vs. log(área) y lo primero que notamos es que no se obtiene una distribución normal sino más bien parece una exponencial decreciente, principalmente por que no hay campana. Mirando las fotos, podemos decir que esto se debe al algoritmo del proceso y no a una situación real. Aún así se puede obtener información útil de la rama derecha de la campana ajustándola con una función del tipo

$$\frac{A}{w\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2w^2}\right)$$

En la tabla 1 se muestran los resultados que se obtienen al ajustar las curvas con una exponencial decreciente (emulando la parte derecha de la campana de una gaussiana).

Config. umbral	parámetro	valor	error
80-150	A	1236	± 13
-	w	0.518	± 0.005
90-160	A	941	± 7
-	w	0.524	± 0.003
90-255	A	940	± 7
-	w	0.524	± 0.003

Tabla 1. Histogramas de la mota 1A (guante G1) calculados con el ImageJ con distintos valores de umbral.

En la tabla se puede ver que la amplitud del ajuste de 80-150 no se solapa con los otros dos (hay una variación de alrededor del 20%), mientras que la desviación (w) coincide en los tres casos, lo que significa que la desviación no es

tan sensible a la configuración del threshold. Esto indica que el valor de la desviación es más confiable que la amplitud (A) a la hora de distinguir una muestra de otra. Ahora podemos proceder a comparar los histogramas de distintas fotos, en cuyo análisis vamos a tener más en cuenta el valor del ajuste de desviación que el de amplitud.

En las fotos de la figura 6 se ve que en la mota 1A parece haber más partículas y de tamaño chico, mientras que en la 1B y 4A las partículas son menos y más grandes, aún siendo que las motas 1A y 1B pertenecen al mismo guante.

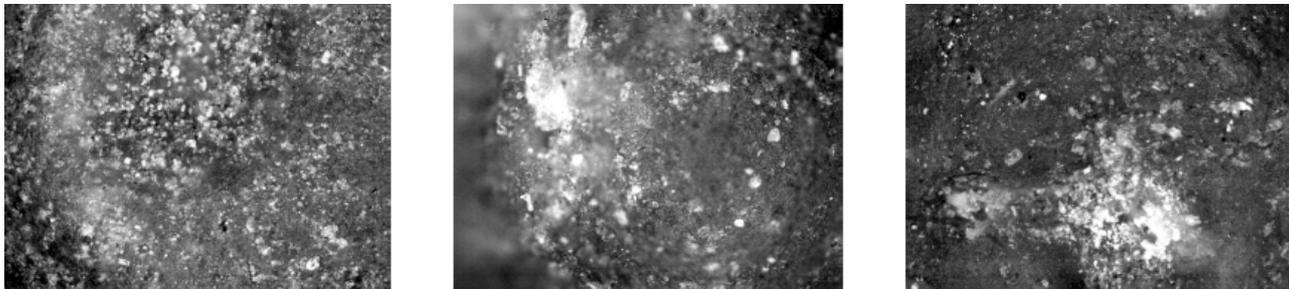


Figura 6. Tres motas analizadas, los resultados se muestran en la figura 8. A la izquierda y al centro motas del guante G1 y a la derecha una mota del guante G4. Notar la diferencia en el número de partículas (blancas) entre las motas del guante G1.

Lo dicho se observa en el gráfico de cuentas vs log(área), que se muestra en la figura 7. Ajustando las curvas con la rama derecha de una distribución normal - i.e.:

$$\frac{A}{w\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2w^2}\right)$$

Obtenemos que el número de partículas (principalmente las de menor tamaño) es mayor para la 1A y parecido entre la 1B y la 4A, sin embargo la desviación es casi la misma para las tres muestras.

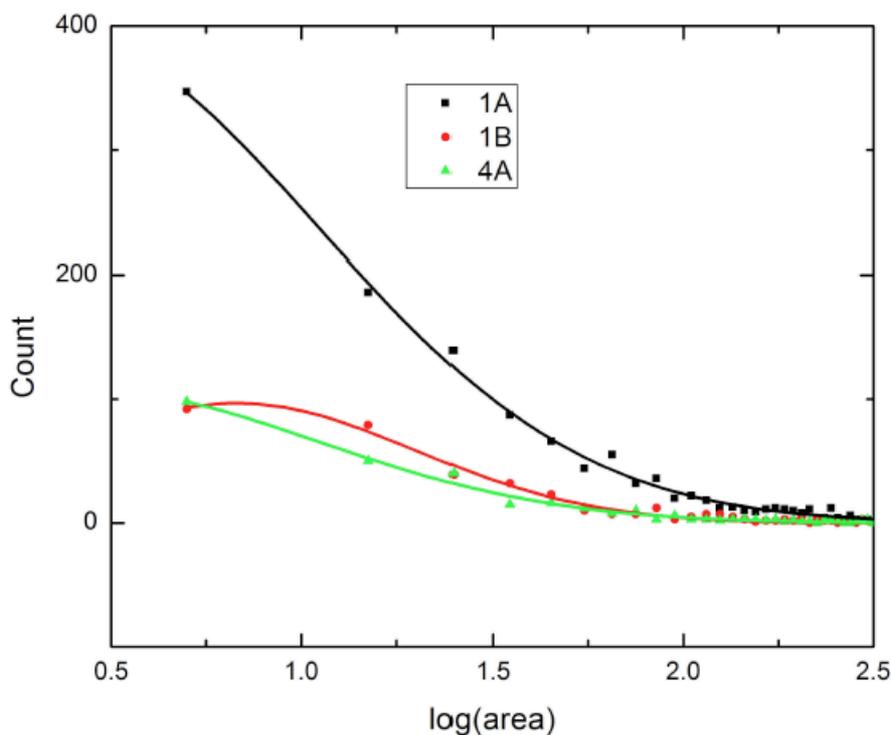


Figura 7. Histogramas de áreas de las motas de la figura 6.

Como el parámetro más sensible al umbral es la amplitud de la exponencial (A), analizamos las constantes de decaimiento para no tener tanto error. En la tabla 2 se muestra el resultado de los ajustes.

Muestra	Parámetro	Valor	Error
1A	A	77	± 3
-	w	0.69	± 0.01
-	m	0.34	± 0.03
1B	A	12.7	± 0.3
-	w	0.46	± 0.001
-	m	0.83	± 0.02
4A	A	19	± 1.5
-	w	0.63	± 0.003
-	m	0.41	± 0.06

Tabla 2. Ajustes de histogramas de las muestras G1 (1A y 1B) y G4 con una cola gaussiana.

Los valores de dispersión (w) obtenidos de los ajustes son parecidos pero distintos entre sí, lo cual es un resultado útil ya que nos permite distinguir una muestra de otra. El problema es que el valor de w de la mota 4A está en el medio entre los valores de las motas 1A y 1B, que pertenecen al mismo guante, con lo cual si no supiésemos de antemano a qué guante pertenece cada muestra, no podríamos distinguirlos solamente con esta técnica.

Para probar de otra forma, ajustamos con la misma función, pero eligiendo $m = 0$, o sea centrando la campana en $x = 0$. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Muestra	Parámetro	Valor	Error
1A	A	117.5	± 0.4
-	w	0.819	± 0.002
1B	A	34.4	± 0.2
-	w	0.845	± 0.002
4A	A	32.86	± 0.09
-	w	0.78	± 0.002

Tabla 3. Ajuste de los histogramas con $w = 0$. Notar que los valores de w son todos distintos entre si, lo que permite distinguir entre el guante G1 y el G4, y la variación entre las dos motas del guante G1 es de $\sim 4\%$

En este caso, el valor de w está dando alguna información útil, ya que la dispersión para las muestras 1A y 1B es parecida, mientras que para 4A es significativamente menor, lo que nos permite distinguir el guante G1 del G4.

Aunque este análisis por sí solo no resulte concluyente, puede resultar útil para complementar otros análisis, como el de texturas, ya que los resultados son sensatos y coherentes con lo que se observa a simple vista, pero aportan un carácter cuantitativo a la mera observación de las fotos.

Resta realizar un mejor análisis de la variación de los histogramas para distintas motas del mismo guante. Ya sabemos que la amplitud del ajuste puede variar significativamente, por lo que el valor que puede ofrecer información útil es la dispersión, w.

ESTUDIO DE COLORES

Una pregunta que nos hacemos es si el color que tienen las muestras en cuestión es el mismo. Parece una pregunta obvia, pero no es tan obvia de responder correctamente y puede resultar de utilidad tener valores cuantitativos de esta propiedad. En este trabajo no vamos a introducirnos en mediciones de este tipo, pero planteamos el problema porque es importante tenerlo en cuenta a la hora del análisis.

El color es una propiedad que claramente depende de cómo y con qué fue fabricado el PVC pero también depende del envejecimiento.

Podemos recordar que cuando un plástico estuvo mucho al sol va perdiendo el color y se pone blanco, se

resquebraja y fragiliza.

Qué pasa si la diferencia en el color es más sutil y no la distinguimos a la vista, podremos detectarla? Cómo cuantificamos estas diferencias?

Una manera de cuantificar las propiedades del color es sacando fotografías digitales de las muestras, comparando luego los colores de distintas fotos mediante algún tipo de análisis (por ejemplo calculando un valor RGB promedio). Para poder comparar las fotos es necesario calibrarlas y para esto hay que incluir en la foto un patrón de color conocido.

Este análisis tiene la virtud de no requerir insumos y, una vez que se sistematiza la calibración, es muy rápido y no necesita más que una cámara de fotos y una iluminación relativamente controlada, por lo tanto es un buen candidato para ser el primer análisis que se haga.

SOBRE LA COMPOSICIÓN DEL PVC COMERCIAL

En esta sección nos explayamos un poco más sobre la composición química de los productos comerciales de PVC (policloruro de vinilo).

Generalmente el PVC no se usa puro, si no que se le agregan otros compuestos (plastificantes, fillers y estabilizantes, todos ellos llamados “aditivos”) para modificar las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas etc., y los aditivos son diversos dependiendo de la aplicación deseada. Esto significa que, aunque el PVC es el polímero común a muchísimos objetos (tubos, envases, ventanas, juguetes, calzado, etc.), cada uno de estos tiene distintos tipos o cantidades de aditivos, que permiten distinguir entre uno y otro tipo de PVC.

Hay dos formas de procesar el PVC para llegar al producto final. Por un lado se compra la resina con los aditivos a la empresa química (por ejemplo Solvay, Mexichem, etc.) o por otro lado se puede comprar la resina de PVC sola y uno mismo puede poner los aditivos. Cada uno de estos métodos tiene una técnica distinta para agregar los aditivos. El segundo ofrece más control sobre el proceso al fabricante.

Los aditivos pueden dividirse en tres categorías. Por un lado están los plastificantes, que son casi siempre ftalatos (2) que dan a plásticos duros como el PVC la flexibilidad y durabilidad deseadas. Estos trabajan incrustándose entre las cadenas de polímeros espaciándolas (incrementando el "volumen libre"), descendiendo así de forma significativa la temperatura de transición vítrea. El plastificante más comunmente utilizado es el Di-n-octilftalato (DOP, DnOP ó DEHP).

Por otro lado están los fillers, son productos minerales que usualmente se agregan para reducir costos, el más común en PVC es el carbonato de calcio (3)

Por último están los estabilizantes, estos se utilizan para proteger el PVC de los efectos adversos del calor, la luz, y factores mecánicos, químicos, biológicos y atmosféricos que durante el procesamiento y el uso de los productos finales, deterioran las propiedades y el aspecto del material. Un ejemplo de estabilizante es el estearato de calcio.

En el caso de las motas de guantes para jardinería, podemos esperar que se utilice el plastificante más barato – DOP ó DEHP- , por el precio que tienen los guantes y por la vida útil para la cual están diseñados.

De la empresa Solvay obtuvimos tablas de estabilizantes, aditivos y fillers que nos permiten acotar el amplio rango de posibilidades. La tabla 4 muestra los fillers más comunes que se utilizan en la producción de PVC (2) (7).

Compuesto	Fórmula	Utilidad
Carbonato de Ca	$CaCO_3$	Extensor reductor de costos, blanqueador, espesante
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Mejora la superficie, se absorbe mucho en PVC
Mica	tiene O, H, F, K, Na, Ca, Al, Mg, Fe, Si y otros	Aumenta módulo de Young y la densidad.
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Aumenta módulo de Young y la densidad.
Wollastanita	$CaSiO_3$	Aumenta módulo de Young y la densidad.

Tabla 4. Tabla resumida de fillers utilizados en PVC para distintas aplicaciones.

COMPOSICIÓN - EDS

Un análisis un poco más complejo y que requiere de más equipamiento, pero ciertamente muy útil, es el de medir la composición química de las motas. Esto se puede hacer con muchas técnicas diferentes, en nuestro caso utilizamos la técnica de EDS. Para ello usamos un microscopio SEM, que viene equipado con una utilidad de EDS. Analizar la composición de las gomas nos puede dar información de los plastificantes o aditivos presentes (Ver sección 0.6). No vamos a poder distinguirlos del PVC si éstos solamente tienen los mismos elementos (como el caso del plastificante DOP, que tiene C, H y O, no lo vamos a detectar ya que el C y el H también forman parte de la composición del PVC puro), pero sí vamos a poder detectar aditivos que tengan algún elemento que sea característico de un estabilizante o plastificante (por ejemplo Ca ó Sn). Tampoco vamos a detectar elementos más livianos que el C, por una limitación de la técnica.

Para poder hacer la medición es necesario evaporar Au sobre la superficie de las gomas, con lo cual en los espectros también aparecen picos de Au, pero estos no corresponden a la composición de las muestras.

En la figura 8 se muestran dos espectros de EDS medidos con el SEM del laboratorio de Materiales del Centro Atómico Bariloche. El espectro de arriba corresponde a una mota del guante G1 y el de abajo a una mota del guante G4. Para medir solamente la composición de las motas se las cortó a la mitad y se realizó la medición sobre la cara interior de las motas.

Si se realiza el experimento sobre el exterior de las motas no cambian los elementos presentes pero si las proporciones, por ejemplo puede aumentar la proporción de Si, tal vez por presencia de polvo.

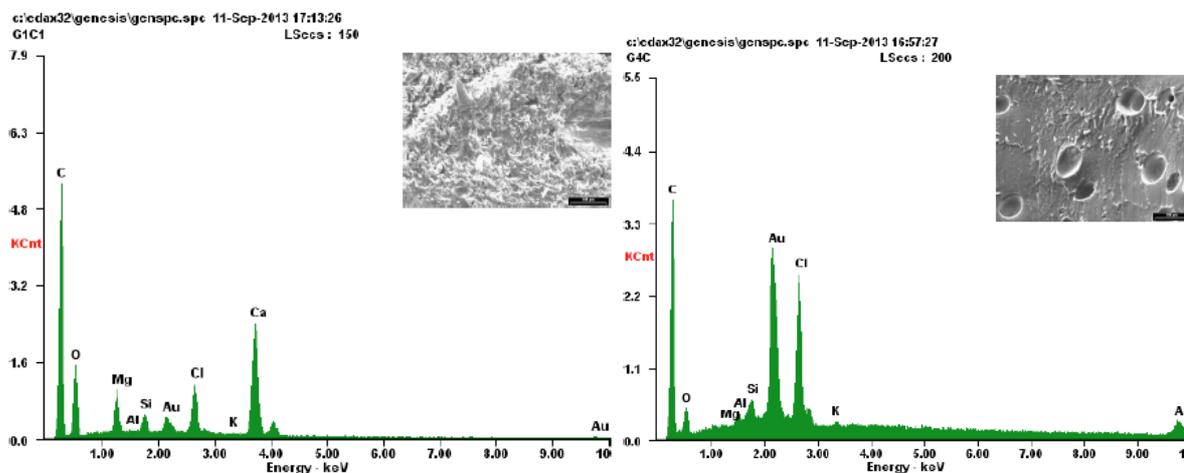


Figura 8. Espectros medidos de EDS del interior de motas de los guantes G1 y G4. Los picos de Au corresponden a la capa evaporada sobre la muestra para la medición. Los insets son fotos tomadas con el SEM de las regiones donde se realizó la medición de composición.

En los espectros se ve que ambas motas tienen C, O, Si y Cl. El C y el Cl son los componentes del PVC (también H, pero este no es detectado por esta técnica). Estos elementos son, en principio, los que menos nos interesan, porque todos los guantes que analicemos los van a tener. En cambio, podemos ver que el G1 tiene Mg y Ca, mientras que el G4 no tiene ninguno de los dos. Esta diferencia entre ellos nos permite decir sin ningún tipo de duda que son un PVC con distintos plastificantes, aditivos ó fillers (aunque no sabemos cuál). Los picos de Au corresponden a la capa del metal evaporada sobre las muestras para la medición.

De la información que se puede obtener de la bibliografía y de las empresas fabricantes de PVC (2-4), podemos acotar la cantidad de posibilidades respecto del tipo y composición de aditivos, plastificantes ó fillers que esperamos encontrar en estos plásticos. Por ejemplo, el di-n-octilftalato (DOP o DnOP), es un plastificante que se usa en suelas, alfombras, tapas de libretas, explosivos potentes y otras cosas. Junto con el DEHP es uno de los plastificantes más comunes, aunque se sospecha que causa cáncer.

Respecto de las cantidades de cada elemento, hay que tener cuidado ya que la técnica es semi cuantitativa y además el tiempo de medición de cada espectro es diferente (el de la izquierda tiene 150 s y el de la derecha 200 s, esto se soluciona al normalizar por la intensidad de los picos de C.)

Para comparar los espectros calculamos la cantidad del elemento relativa al pico de C del correspondiente espectro. En la tabla 5 mostramos los resultados.

Guante	C	O	Mg	Si	Cl	Ca
G1	1	0,28	0,2	0,01	0,2	0,46
G4	1	0,13	0	0,16	0,69	0

Tabla 5. Concentraciones de elementos en muestras del guante G1 y G4 medidas con EDS. Los valores están normalizados por la intensidad de los respectivos picos de carbono de cada espectro.

En la tabla se ve que las cantidades de aditivos son diferentes en cada guante, esto se nota principalmente en la presencia de Mg y Ca en el guante G1 (y no en el G4) y por otro lado la notoria diferencia de concentración de Cl.

Justamente es útil la diferencia en concentración de Cl, ya que aunque el PVC tiene Cl, esta diferencia podría indicarnos que en el guante G1 tiene mayor cantidad de filler (que es muy improbable que contenga Cl y a su vez es consistente con la presencia de Ca).

En la tabla 4, de la sección Composición, podemos ver que efectivamente hay fillers con Ca y también Mg, Al, etc (Talco, Mica). El carbonato de calcio es el filler más utilizado en PVC (aprox en 80% de los casos (3). Considerando además que el porcentaje de estabilizantes ronda el 3% respecto del total del material (2), sospechamos fuertemente que los picos de Ca, Mg y Si que vemos en los espectros corresponden a la composición de los fillers y no de los plastificantes o estabilizantes.

Con solamente esta información se puede decir sin dudas que estas motas tienen un origen y una fabricación diferente.

Como se ve, esta técnica ofrece mucha información, incluso puede ser más detallada de lo necesario. En el caso en que las técnicas presentadas anteriormente no fuesen concluyentes, las mediciones de composición química pueden ayudar a emitir un veredicto a la hora de distinguir las motas de los guantes.

Resta realizar mediciones en motas del mismo guante para evaluar la variación en composición dentro del mismo, pero creemos que las variaciones serán mínimas comparadas con las observadas en la tabla 2 dado que todas las motas del mismo guante provienen de la misma mezcla y "tirada" de PVC.

CALORIMETRÍA

Unos parámetros que son muy afectados por el tipo, la composición y proporción de aditivos son las

temperaturas de transición (temperatura de transición vítrea, fusión, descomposición etc.). Esto es así por que la interacción entre los aditivos y las moléculas de PVC depende de la cantidad de aditivos que se introduce.

Midiendo la temperatura de transición vítrea, la de fusión y la degradación podemos llegar a obtener información muy útil para discriminar gomas que tengan o no la misma composición.

Para medir esto utilizamos un DSC (Differential Scanning Calorimeter) del Laboratorio de Materiales del CAB, la calorimetría de barrido diferencial es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura. De esta manera, cuando hay una diferencia en la absorción (o liberación) de calor entre la muestra y la referencia, se obtiene una pendiente distinta de cero en el gráfico de dQ vs T .

Dependiendo de la convención, un diferencial de calor (dQ) positivo representa una absorción de calor por parte de la muestra respecto de la referencia, o sea que se está produciendo un proceso endotérmico. En nuestro caso la convención es de esta manera.

Medimos curvas dQ vs T para distintas muestras obtenidas de distintos guantes, el resultado se muestra en la figura 9. La medición se hizo haciendo una rampa de temperatura hasta 400°C , aumentando de a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y luego se dejó bajar la temperatura libremente, las flechas muestran la dirección de dT .

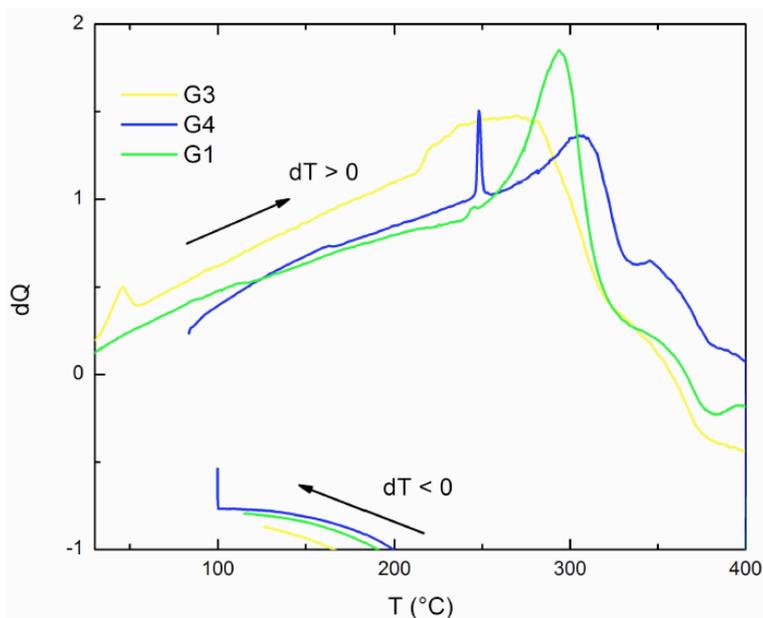


FIGURA 9. Mediciones de DSC de motas de los guantes G1, G3 y G4. Las flechas indican la dirección del cambio de temperatura.

En el gráfico puede verse que las curvas presentan claras diferencias entre ellas. Primero hacemos una descripción cualitativa y luego nos introducimos en los detalles más importantes.

Para empezar nos concentramos en la parte de las mediciones en que $dT > 0$, en estas vemos que las tres curvas tienen un valor de dQ positivo y creciente entre aproximadamente 100°C y 280°C y que luego dQ sigue siendo > 0 pero tiene una pendiente negativa, al menos hasta los 400°C .

Mirando más detalladamente, vemos que el guante G3 presenta un pico a los 40°C , mientras que el guante G1 no lo presenta, no sabemos a que corresponde este pico y no nos vamos a concentrar en el ya que solo dos mediciones llegan a esa temperatura.

Luego, el G1 y el G3 tienen un pequeño hombro entre los 80°C y 100°C , mientras que el G4 tiene uno cerca de los 150°C (G3 tiene una pequeña ondulación en 150°C). El G1 y el G4 presentan un pico agudo entre los 250°C y 260°C , mientras que el G3 tiene una loma mucho más ancha que comienza alrededor de 215°C y termina alrededor de los

285°C. Resulta útil recordar que la temperatura de transición vítrea del PVC puro es de Tg aproximadamente 85.3°C (6), mientras que la temperatura de fusión varía entre 100 y 260°C.

De las mediciones de EDS sabemos que el guante G1 contiene Ca, y sospechamos que el compuesto en que se encuentra es carbonato de calcio, dado que es un filler muy común. Esto nos lleva a preguntarnos si algún pico de los que se ven corresponde a este compuesto, sin embargo el carbonato de calcio tiene aproximado de 899°C. O sea, no tiene transiciones en las temperaturas que manejamos, por lo tanto los picos que se ven en la figura 10 no corresponden a transiciones del carbonato de calcio.

Comparando con los valores de PVC puro, podemos decir que los hombros que van entre los T de aproximadamente 80°C y los picos agudos con T aproximado de 250°C, pertenecen a la transición vítrea y/o la fusión de las muestras.

En la tabla 6 se muestra la posición aproximada de los picos de las mediciones de la figura 9 y también las temperaturas de transición del PVC puro (4-6).

G1 (°C)	G3 (°C)	G4 (°C)	Propiedad	PVC puro (°C)
-	45	-	-	-
86	100	-	Tg	85.3
116	-	-	-	-
150	150	165	Tf	100-260
245	-	248	-	-
293	213-283	305	1 ^{ra} desc	280 - 330
345	335	345	2 ^{da} desc	350 - 470

Tabla 6. En el lado izquierdo de la triple línea están las temperaturas de los picos de las mediciones de la figura 10, mientras que en el lado derecho están las temperaturas de transición y descomposición del PVC puro (4-6). La fila en que están puestas las temperaturas de la parte izquierda son una tentativa de asignación a la transición a la que corresponde.

Como se ve en las últimas dos filas del PVC puro, hay dos etapas de descomposición, que van aproximadamente entre T 280-330°C y T 350-470°C. En las mediciones de la figura 9 también se ve, a partir de T aproximado de 280°C, dos etapas de descomposición. Las temperaturas de la primera etapa (correspondientes al máximo del pico grande) coinciden con las encontradas en la bibliografía(6). Las temperaturas encontradas para la segunda etapa son levemente menores, sin embargo están muy cerca, con lo cual queda bastante claro que estos dos picos corresponden a la descomposición de las muestras.

Como ya dijimos al principio del trabajo, no nos interesa entender en detalle las causas del comportamiento de las muestras por lo que la medición con un DSC de la respuesta térmica tiene un gran potencial para discernir entre las distintas muestras ya que las curvas de DSC son significativamente distintas entre si.

Para terminar de desarrollar el método resta evaluar con mayor cuidado la variación de la respuesta térmica que tienen las motas dentro de un mismo guante.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron diferentes técnicas de diferentes complejidades con el objeto de desarrollar un método para evaluar cuantitativamente el origen común de muestras de PVC, con el objeto de aplicarlo a guantes moteados.

Consideramos que es conveniente comenzar haciendo una evaluación de la morfología general, ya que esto nos da la posibilidad de evaluar los resultados de las siguientes técnicas con mejor intuición.

Luego se pueden realizar las pruebas de textura y/o análisis de partículas que eventualmente se pueden complementar con un análisis de color (que no fue desarrollado en este trabajo), estas técnicas nos permiten distinguir entre muestras que tienen que ser distinguibles mediante la observación con un microscopio óptico o una lupa.

Luego, según la disponibilidad, es conveniente realizar una medición de composición y/o de la respuesta térmica de las muestras. El realizar las dos mediciones da mayor seguridad a la hora de aseverar las conclusiones ya que la información que se obtiene de estas mediciones es complementaria.

En caso de que no se pudiesen distinguir las muestras utilizando estas técnicas se puede recurrir a la medición de FTIR, con la cual se obtiene información de los enlaces químicos, pudiendo obtener más precisiones de los compuestos químicos presentes en las muestras.

En la tabla 7 se muestra un resumen comparativo de las técnicas estudiadas con sus ventajas, desventajas, tiempos de medición y capacidades de discriminación.

-	Morfología	Textura	Partículas	EDS	Calorimetría
Ventajas	barato - casi no necesita equipos	barato - casi no necesita equipos automatizable	barato - casi no necesita equipos automatizable	sensible a cambios de composición buena discriminación	sensible a cambios de composición buena discriminación
Desventajas	muy cualitativo poco específico poca discriminación	variación en mismo guante	variación en mismo guante	caro	caro
Tiempo	muy poco	poco	poco	mucho	mucho
Discriminación G1,G2,G3,G4	muy poca sólo por color	poca G1 de G3 y G4	poca G1 de G4	mucha G1 de G4	mucha G1, G3 y G4 todos

Tabla 7. Resumen de las distintas técnicas con ventajas, desventajas, tiempo de medición, capacidad de discriminación...

Teniendo en cuenta las características de cada técnica, sus capacidades de discriminación y el tiempo invertido en las mediciones proponemos el siguiente método (figura 10) para evaluar la compatibilidad de las muestras.

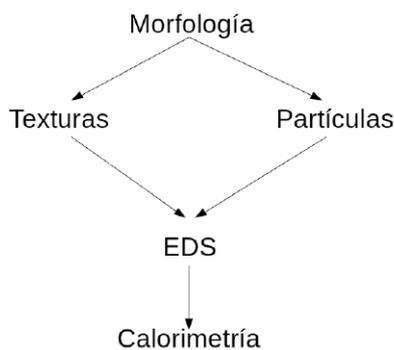


Figura 10. Esquema propuesto del método para evaluar la compatibilidad entre muestras de PVC. Las flechas indican las técnicas a realizar en caso de que la técnica anterior no logre distinguir entre las muestras. En caso en que ninguna técnica logre distinguir las muestras entonces se las puede considerar compatibles.

El esquema se lee de arriba hacia abajo (las flechas indican las técnicas a realizar en caso de que la técnica anterior no logre distinguir entre las muestras), con lo cual se comienza con la evaluación de la morfología, siguiendo por la textura o el análisis de partículas. En caso en que no se logre distinguir con estas técnicas se pasa a medir la composición con EDS y en última instancia hacer mediciones de calorimetría con un DSC.

Finalmente, en el caso en que ninguna técnica distinga entre las muestras, se puede considerarlas como provenientes del mismo origen.

Agradecimientos

A Lucas Micheletti que me recibió en la oficina y me ayudó. A Cacho Cotaro del SEM del Laboratorio de Materiales del Centro Atómico Bariloche, a Fabiana Gennari por el DSC del Laboratorio de Materiales del Centro Atómico Bariloche y al Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche por la cesión de las instalaciones para trabajar.

BIBLIOGRAFIA

1. <http://www.fp.ucalgary.ca/mhallbey/tutorial.htm>
2. H. Eichholz, D. Martinz, Paste PVC Handbook , Solvay,(2010). p 16, p 19, p 20.
3. H. Wiebking, Fillers in PVC, a review of the basics, Speciality Minerals Inc.,(1998), p 1.
4. Wilkes, Charles E.; Summers, James W.; Daniels, Charles Anthony; Berard, Mark T., PVC Handbook, Hanser Verlag,(2005). p 414.
5. Cheng-Ho Chen, et al. Effects of Microscale Calcium Carbonate and Nanoscale Calcium Carbonate on the Fusion, Thermal, and Mechanical Characterizations of Rigid Poly(vinyl chloride)/Calcium Carbonate Composites, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,(2006). vol 44. p 451-460.
6. N. G. Shimpi, J. Verma y S. Mishra, Dispersion of Nano CaCO₃ on PVC and its Influence on Mechanical and Thermal Properties, Journal of Composite Materials,(2010). vol 44. p 211.
7. <http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty-polymers/DesigningwithPlastics/Pages/QuickLookatAdditives.aspx> 10
8. http://www.mexichem.com/CloroVinilo/cloro_vinilo.html
9. <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia> do PVC 2a edição 22.pdf