

16 300627
2ej



UNIVERSIDAD LA SALLE A. C.

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DETERMINACION DE LA MIGRACION DEL
MONOMERO DE ESTIRENO POR
CROMATOGRAFIA DE GASES

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

YARA MARIA GUADALUPE LANZ MENDOZA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DETERMINACION DE LA MIGRACION DEL MONOMERO DE
ESTIRENO POR CROMATOGRAFIA DE GASES

" LA QUIMICA ES COMO :
LA ASTRONOMIA DEL MUNDO MOLECULAR "
- ALFRED WERNER -

" LA INVESTIGACION CIENTIFICA
CONSISTE EN VER
LO QUE TODO EL MUNDO HA VISTO
PERO PENSAR
EN LO QUE NADIE HA PENSADO "
- A. SZENT GYORGYI -

I N D I C E

INTRODUCCION	
OBJETIVOS	
CAPITULO I GENERALIDADES	1
CAPITULO II ESTIRENO Y POLIESTIRENO	11
CAPITULO III CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA	25
CAPITULO IV MATERIALES Y METODOS	32
CAPITULO V EXPERIMENTACION	38
CAPITULO VI RESULTADOS	40
CAPITULO VII ANALISIS DE RESULTADOS	48
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFIA	52

I N T R O D U C C I O N

El estireno es el segundo de los monómeros más utilizados en plásticos en contacto con los alimentos. Las primeras aplicaciones fueron para yogurt, queso cottage, helados, jugos, cartones para huevos, charolas para carnes, verduras y frutas, vasos para refrescos y café de máquinas de autoservicio y utensilios de cocina (22 - 30, 46).

En 1958 la FDA presenta una ley en la que trata del abastecimiento de los alimentos, teniendo conocimiento de todos aquellos componentes químicos que se suministren ya sea que penetren por adición directa ó indirecta. Esta ley está dividida en 7 partes de la A a la G, en este trabajo, la parte importante es la F, ya que habla de los aditivos alimenticios provenientes del contacto de los alimentos con el equipo utilizado en su manufactura, con el envase o aditivos que de otra manera afectan el alimento.

Aditivo alimenticio es cualquier sustancia que se usa directa o indirectamente y de la cual resulte una transformación ó que de otro modo afecte las características del alimento, incluyendo cualquier sustancia usada en

la producción, manufactura, empaque, proceso, preparación, tratamiento, embalaje, transporte ó perteneciente al alimento, así como fuentes de radiación.

En el caso de la migración del monómero de estireno, éste se considera como aditivo alimenticio indirecto. La migración depende del tiempo, temperatura, área de contacto y tipo de alimento. La difusión de las sustancias migratorias aumenta al elevarse la temperatura, siendo uniforme los 5 primeros días a 60 °C, posteriormente decrece y finalmente cesa al décimo día (20 - 21).

En los años recientes se ha observado un incremento en el estudio de la migración de monómeros, porque se dice que algunos de éstos compuestos son inseguros para la salud humana y se les ha denominado como cancerígenos (40, 50-52).

O B J E T I V O S

1.- Determinar, por el método de cromatografía de gases, la migración del monómero de estireno en los vasos para café manufacturados a base de espuma de poliestireno, así como los envases para yogurt de poliestireno natural, que son de bajo y alto impacto respectivamente.

2.- Determinar mediante análisis cualitativo la presencia del monómero de estireno en cada envase.

3.- Cuantificar dicha migración y determinar si se encuentra dentro de los límites permitidos por la FDA (FOOD & DRUG ADMINISTRATION), la cual nos indica que solo se permite 0.5% de estireno en peso, para alimentos grasos y el 1% de estireno en peso para alimentos no grasos.

4.- Comparar los resultados obtenidos en las muestras con los límites permitidos por la DGN (DIRECCION GENERAL DE NORMAS).

C A P I T U L O I

G E N E R A L I D A D E S

1.1 PLASTICOS.

Son conocidos como polímeros sintéticos o macromoléculas no biológicas.

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, en otros es ramificada. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena, éste se llama grado de polimerización.

A lo largo de los polímeros los enlaces químicos -- primarios son fuertes, en cambio las fuerzas entre las moléculas son fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan para impartir a las sustancias resistencia, estabilidad, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas (1, 2, 4, 6, 10, 11, 14 -16).

1.1.1 PROCESOS DE POLIMERIZACION.

Estos procesos se dividen en dos grupos que son:

-Polimerización de condensación o de reacción por etapas.

-Polimerización de adición o de reacción en cadena.

1.1.1.1 Polimerización de condensación o de reacción por etapas:

En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales, para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que uno de los reactivos se ha consumido en su totalidad.

1.1.1.2 Polimerización de adición o de reacción en cadena:

Implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ión o una sustancia con un electrón desapareado, por ejemplo, el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionándose a él, se suman sucesivamente a la cadena más moléculas de monómero, hasta que finalmente dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento formando una o más moléculas de polímero.

1.1.2 ANALISIS FISICOS DE PRODUCTOS DE REACCION.

Se describen dos técnicas físicas para analizar productos de bajo peso molecular procedentes de reacciones de polímeros:

-Espectrometría de masas.

-Cromatografía de gases.

1.1.2.1 Espectrometría de masas:

Los sistemas poliméricos se hacen reaccionar hasta formar fragmentos de bajo peso molecular, que se condensan a la temperatura del aire líquido. Estos fragmentos se volatilizan, ionizan y se separan de acuerdo a su masa y carga por la acción de campos eléctricos y magnéticos en un análisis típico de espectrometría de masas. A partir de la abundancia de las distintas especies iónicas encontradas, se pueden determinar las estructuras de las especies de bajo peso molecular.

1.1.2.2 Cromatografía de gases:

La cromatografía de gases es un método de separación en el que los componentes gaseosos o vaporizados se distribuyen entre una fase móvil y una fase líquida estacionaria o un adsorbente sólido. Por sucesión continuada de etapas de adsorción-elusión, se alcanza la separación (la muestra se coloca en una capa delgada en la parte superior de

la columna arrastrando los componentes de la mezcla) que tiene lugar a una velocidad específica para cada componente de la muestra.

Los componentes se detectan por uno de los diferentes procedimientos existentes, por ejemplo, para análisis cualitativo serían:

- Tiempo de retención
- Volumen de retención específico
- Retención relativa
- Índice de retención

Esto se hace cuando emergen sucesivamente por la salida de la columna cromatográfica.

A partir de la señal del detector, proporcional a la concentración instantánea del componente diluido en la corriente del gas, se obtiene información del número, naturaleza y cantidad de los componentes presentes.

1.1.2.3 Espectroscopía Infrarroja:

Los espectros de emisión o absorción aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre los estados cuánticos que corresponden a dos energías internas diferentes.

En los polímeros, el espectro de absorción infrarroja es con frecuencia simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. La simplicidad de los resul-

tados se obtiene en primer lugar, por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia, como consecuencia aparecen en el espectro como única banda de absorción.

1.1.3 TECNOLOGIA DE LOS PLASTICOS.

Los métodos de fabricación están en gran parte determinados por las propiedades reológicas (viscosidad, plasticidad, flujo de materia) del polímero en cuestión.

Una de las clasificaciones de los plásticos podría ser:

- Termoestables
- Termoplásticos

1.1.3.1 Plásticos Termoestables:

Son aquellos que no se pueden alterar, reformar o remodelar sin que sufran serias pérdidas en sus propiedades químicas. Una vez que un artículo de éste material ha sido elaborado no se pueden realizar cambios.

Los plásticos termoestables quedan permanentemente endurecidos por el calor.

1.1.3.2 Plásticos Termoplásticos:

Conservan la capacidad para fluir a elevadas temperaturas durante tiempos relativamente largos.

Los objetos de materiales termoplásticos se pueden moldear nuevamente.

Otras consideraciones de importancia al seleccionar los métodos de fabricación son: la temperatura de reblandecimiento, estabilidad y por supuesto, el tamaño y forma del producto final.

1.1.4 USOS DE LOS PLASTICOS.

Aunque todos los años se producen cantidades enormes de fibras y elastómeros sintéticos, las mayores cantidades de polímeros artificiales se consumen en forma de plásticos, es decir como materiales que se aplican en forma de planchas, tubos, películas, siendo la más importante aplicación como objetos moldeados.

1.1.4.1 Los plásticos en los alimentos.

Los plásticos más importantes empleados en el empaque de los alimentos comprenden:

- Celulosa regenerada (celofán)
- Acetato de celulosa
- Poliámida (nylon)
- Resina poliéster (mylar, scotch pack, videne)
- Poliestireno
- Cloruro de polivinilideno (saran, cryovac)
- Cloruro de polivinilo
- Polipropileno

-Polietileno

Esta enumeración ni siquiera empieza a dar una idea de la variedad de formas en que estos materiales pueden existir, de acuerdo con factores variables de fabricación, como son la identidad y combinación de polímeros, grados de polimerización y peso molecular, organización especial de polímeros, uso de plastificantes y otros productos químicos y métodos de formación (7, 9, 12, 13, 17, 18, 45).

CAPITULO II
ESTIRENO
Y
POLIESTIRENO

2.1 ESTIRENO.

Es un hidrocarburo alifático aromático, que se denomina también como areno. Cada parte de la molécula afecta la reactividad de la otra y determina la orientación de un ataque químico.

El nombre utilizado por la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (UIQPA), es Fenileteno o Vinilbenceno siendo su nombre genérico el de estireno.

2.1.1 Propiedades Físicas:

- Compuesto de baja polaridad
- Insoluble en agua
- Soluble en solventes no polares (éter, tetracloruro de carbono, ligroína)
- Su fórmula es $C_6H_5CH=CH_2$
- Punto de fusión de $-31^{\circ}C$
- Punto de ebullición de $145^{\circ}C$

-Densidad a 20°C de 0.0907

-Espectro de absorción en el visible y ultravioleta de: Máx 244 nm (Máx 12,000 nm) y Máx 282 nm (Máx 450 nm)

2.1.2 Método de obtención:

A escala industrial se prepara por simple calentamiento del etilbenceno a 600 C° en presencia de un catalizador que es el óxido de magnesio. A su vez el etilbenceno se prepara mediante una reacción de Friedel-Crafts entre dos hidrocarburos sencillos: benceno y etileno. Se hace pasar etileno a presión por benceno en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio. El estireno se refina por destilación (ver Fig. 1).

En el laboratorio sin embargo, seguramente se emplearía la deshidrohalogenación o la deshidratación (Fig.2).

Por medio de las reacciones de polimerización se obtiene el poliestireno. Al agregar ciertos compuestos se puede modificar drásticamente el proceso de polimerización. En presencia de tetracloruro de carbono, por ejemplo, el estireno polimeriza con la misma rapidéz que en ausencia de éste, pero el poliestireno resultante tiene un peso molecular promedio inferior; más aún contiene pequeñas cantidades de cloro.

Ciertas sustancias que podrían interferir en el proceso de polimerización son los agentes de transferencia

como el tetrabromuro de carbono que por ser tan reactivo, y el alqueno de baja reactividad, que no hay polimerización, ya que solo se observa la adición del agente de transferencia al doble enlace. Otras de las sustancias serían los inhibidores como aminas, fenoles, quinonas, que se convierten en radicales libres que no se adicionan al monómero.

Por esta razón los monómeros que se emplean se encuentran entre los productos orgánicos industriales más puros (3, 19, 39 - 40).

2.1.3 Copolímeros.

Si se polimerizan dos o más monómeros diferentes, se obtiene un copolímero, es decir, un polímero con dos o más tipos de unidades monoméricas en la misma molécula.

2.1.3.1 Copolímeros de butadieno.

En cuanto a volúmen de producción los más importantes son los cauchos termoplásticos que exhiben el comportamiento de los elastómeros (macro-compuestos sintéticos de alto grado de elasticidad, puede ser deformado considerablemente y volver a su forma original) vulcanizados a temperatura ambiente (tratamiento con azufre para formar puentes disulfuro entre moléculas, implicando posiciones alifáticas muy reactivas, endureciendo y dando firmeza al caucho), con bloques duros de estireno que actúan como enlaces cruzados para evitar el flujo lento del bloque matriz

del polibutadieno. A temperaturas más elevadas experimentan el flujo plástico normal. Los copolímeros de 60% de estireno y 40% de butadieno, se usan extensamente en pinturas de látex.

2.1.3.2 Copolímeros resistentes al calor y al impacto.

Un cierto número de copolímeros de estireno con pequeña cantidad de comonómeros poseen resistencia al calor y al impacto acrecentado, sin pérdida de otras propiedades deseables del poliestireno, tienden a formar grietas capilares en contacto con ácido de frutas grasas, etc.

Los comonómeros con grupos polares utilizados para aumentar la fuerza de atracción intermolecular son:

- Acrilonitrilo
- Fumaronitrilo
- 2,5 Dicloroestireno

Los productos de mayor interés comercial de éste grupo contienen normalmente 75% de estireno y 24% de acrilonitrilo. Dichos copolímeros presentan temperaturas de flexión térmica de 90 a 92° C y mayor resistencia al impacto que el poliestireno, su color es ligeramente amarillo.

2.1.3.3 Resinas de Intercambio iónico.

Se producen haciendo una polimerización de suspensión

de estireno con algunas unidades de divinilbenceno. El producto en forma de esferas unidas, se sulfona hasta aproximadamente un grupo $-SO_3 H-$ por anillo de benceno y viniletilbenceno. El polímero se trata con éter clorometílico para introducir grupos clorometilo en los anillos bencénicos. Las sales de amonio cuaternario se forman por reacción con aminas terciarias tales como la trimetilamina, metil-dietanolamina y la dimetil propanolamina (2, 3)

2.2 TOXICOLOGIA DEL ESTIRENO.

Es de importancia hablar de la toxicología del estireno, ya que se dice que es inseguro para la salud humana.

Adicionalmente se menciona al cloruro de vinilo que es materia prima para formar el Policloruro de Vinilo (PVC), que es tóxico al igual que el poliestireno.

Por ejemplo, se ha encontrado que se presenta angiosarcoma de hígado debido a la inhalación del monómero de cloruro de vinilo, por lo que es necesario determinar los niveles de concentración de los monómeros residuales. Esto conduce al estudio de los monómeros residuales en diferentes polímeros (5, 8, 41).

Diversos efectos adversos a la salud son atribuidos al estireno, se ha encontrado en trabajadores expuestos a los vapores de estireno que presentan irritación de

ojos, nariz, mucosas y piel. También se encuentran efectos tóxicos en hígado y es depresivo del sistema nervioso, así como aberraciones cromosomales.

En el caso de ratas expuestas a concentraciones de 5,000 ppm durante 1 hora provoca la muerte (44-47).

La migración de trazas de solventes, reacción y degradación de productos, aditivos, oligómeros, monómeros, de polímeros usados en empaques de alimentos y bebidas, pueden afectar la aceptación y calidad del producto, así como la aprobación regulatoria de los candidatos a los materiales de empaque (33).

Por la información de toxicidad antes mencionada y el extenso uso del estireno en empaques de alimentos, se consideró de suma importancia presentar un estudio sobre la migración del monómero de estireno en envases para alimentos.

Se determinó la migración del monómero de estireno por disolución de la muestra en un solvente apropiado y posteriormente, se analizó dicha migración utilizando el método de espacio libre de cabeza por cromatografía de gases. Este trabajo se orientó siguiendo las regulaciones de la FDA y de la DGN en las que se permite solo el 0.5% en peso de estireno para envases de alimentos grasos, conociendo que el estireno migra 6 a 10 veces más rápido

en aceite que en agua y se permite solo el 1% en peso de estireno para envases de alimentos no grasos (35, 47).

2.2 POLIESTIRENO

Es el más antiguo de los termoplásticos, totalmente sintético, versátil, es una resina de gran utilidad, es un plástico de bajo costo. El amplio intervalo en sus propiedades físicas y la relativa facilidad de su procesamiento, lo hace un material extremadamente atractivo, capaz de competir con resinas más caras.

2.2.1 Propiedades Físicas:

- Termoplástico
- Diáfano
- Transparente
- Fácilmente coloreable
- Puro

2.2.2 Propiedades Mecánicas:

- Ligéramente frágil
- Temperatura de flexión térmica baja de 82-88° C, por lo que no pueden ser esterilizados por calor.

2.2.3 Propiedades Químicas:

- Fórmula $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$
- Resistente a álcalis, haluros de ácidos, agentes oxidantes y reductores.

- Elevado índice de refracción (1.60)
- Aislante eléctrico
- Atacado por ácidos fuertes
- Soluble en disolventes orgánicos
- La estabilidad al envejecimiento atmosférico es mala, se vuelve amarillo y se cuarteo
- Baja hermeticidad al gas y vapor de agua
- Carencia a la permeabilidad de oxígeno
- Densidad de 1.05 g/cc

2.2.4 Polimerización.

Aunque puede emplearse ocasionalmente la polimerización en disolución o emulsión, la mayoría del poliestireno se forma ya sea por polimerización en suspensión o por polimerización en masa.

La polimerización en masa del estireno se comienza en un "prepolimerizador", un recipiente agitado, en el que el estireno libre de inhibidores, se polimeriza hasta que la mezcla de reacción es lo bastante concentrada en polímero para ser compatible con un mezclado y transferencia de calor eficaces. Normalmente una disolución que contenga 30% de polímero es lo más viscoso que se puede manejar.

La mezcla espesa del "prepolimerizador" entra a continuación en una torre mantenida prácticamente llena de fluido.

Enfriando la parte superior de la torre y calentando la parte inferior, se controla la polimerización y se obtiene polímero fundido prácticamente puro en el fondo. Este fundido se descarga a través de hileras o en un extrusor produciendo una varilla de pequeño diámetro que se corta, una vez fría, en pequeños trozos para dar el polvo final del molde (granza).

La reacción es la siguiente y se conoce como polimerización en cadena:

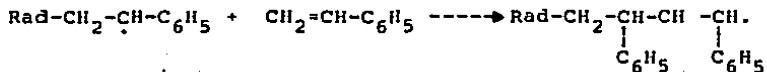
1.- Fragmentación del peróxido para la obtención de radicales libres;



2.- Adición del radical libre al monómero;

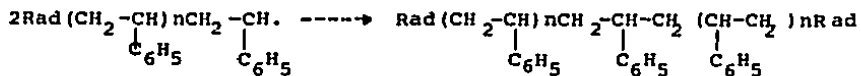


3.- Se repiten estos tres pasos hasta que se interrumpe la cadena debido a etapas que consumen pero no generan radicales libres:

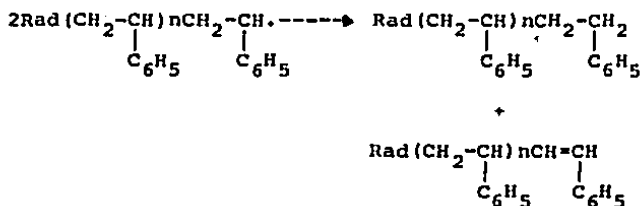


4.- Terminación

-Combinación:



-Desproporción



(19).

2.2.5 Materias primas.

Existen varios tipos de poliestireno fabricados para satisfacer diferentes necesidades y constituye una de las que cuentan con mayor disposición y de las más económicas.

2.2.5.1 Poliestireno normal.

Se caracteriza por una elevada rigidez, transparencia, facilidad de elaboración y precio reducido.

Como desventajas presenta su fragilidad, tendencia a la formación de grietas capilares por influencia de diferentes sustancias como grasas, ácidos de frutas y aceites etéricos, otras desventajas son sus valores de hermeticidad al gas y vapor de agua.

Aplicaciones; como material estandar de embalajes de grandes series de bandejas, vasos, juguetes, empaques y piezas desechables.

2.2.5.2 Poliestireno de impacto o poliestireno modificado con caucho.

El caucho se incorpora al poliestireno primordialmente para darle tenacidad. Los materiales resultantes consisten en una matriz de poliestireno con pequeñas inclusiones de caucho (usualmente 5-10% de polibutadieno o caucho copolímero). Sus diversos tipos presentan una resistencia al impacto media o elevada. Los valores de permeabilidad para gases, vapor de agua y aromas no son buenos siendo de la misma magnitud que los de poliestireno normal, la resistencia a grasas y aceites es ilimitada.

No es transparente, tiene casi siempre una coloración blanquecina más o menos marcada.

Absorbe más de la mitad de la producción del homopolímero de poliestireno. El poliestireno normal y el de impacto son compatibles entre sí y se elaboran

muchas veces en mezcla; de este modo puede obtenerse cualquier etapa intermedia en resistencia al impacto y transparencia.

Sus aplicaciones son en embalajes de coloración blanca o de coloración opaca, vasos, empaques, etc.

2.2.5.3 Copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN).

Presenta igual rigidez y transparencia que el poliestireno normal, pero es más tenaz, tiende a formar grietas capilares en contacto con ácidos de frutas, grasas, etc.

Sus aplicaciones sobre todo son para artículos domésticos y piezas técnicas y en contadas ocasiones para embalajes que pueden soportar esfuerzos elevados.

2.2.5.4. Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Al igual que los poliestirenos modificados con caucho las resinas ABS son sistemas de dos fases que consisten en inclusiones de caucho en una matriz vítrea continua. La matriz es un copolímero de estireno acrilonitrilo y el caucho es un copolímero de estireno butadieno.

Las resinas ABS tienen mejor resistencia a la temperatura y a los disolventes que los poliestirenos de alto impacto.

No son transparentes pero si muy resistentes al choque y estables al aceite y grasa.

Sus aplicaciones son en planchas, teléfonos, tubos para baños, refrigeradores, automóviles, etc. Se emplea solo, cuando su elevado precio queda compensado con sus mejores propiedades.

2.2.5.5 Copolímero metil-metacrilato-butadieno-estireno(MBS)

No alcanza la resistencia al impacto del ABS, son transparentes.

Su aplicación para embalajes es todavía reducida, prescindiendo de la adición al PVC rígido, como modificación para proporcionarle resistencia al choque.

2.2.5.6 Copolímero acrilonitrilo-estireno-éster de ácido acrílico (ASA).

Resistentes al impacto, no transparentes, pero son muy resistentes a la luz y a la interperie.

2.2.5.7 Espumas de poliestireno.

La mayoría de estos productos se basan en sistemas espumados "in situ", hechos por polimerización. Un calentamiento subsiguiente replandece la resina y volatiliza el agente espumante (2, 4, 11, 14, 15, 19).

Figura 1 .- Obtención Industrial

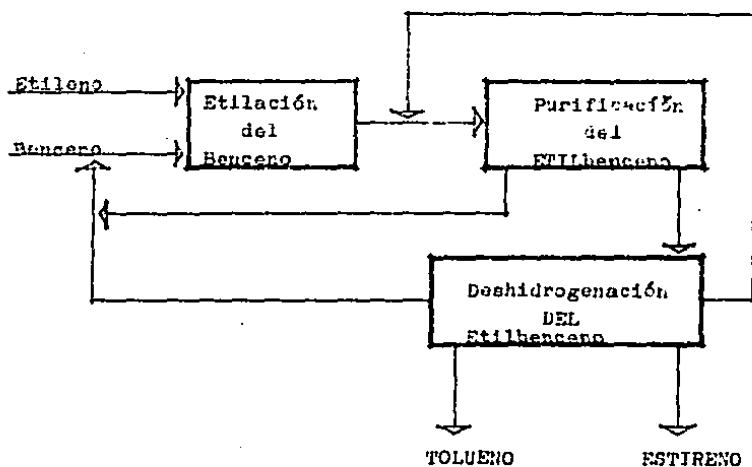
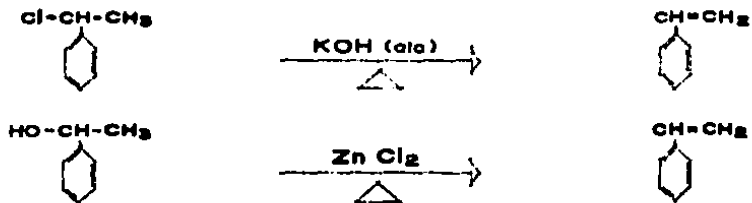


Figura 2 .- Obtención en Laboratorio



CAPITULO III

CROMATOGRAFIA EN FASE

GASEOSA

La cromatografía es un método analítico en el cual los componentes al ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria y la otra un fluido que pasa a través de la fase estacionaria.

La cromatografía de gases es una técnica para separar sustancias volátiles por medio de la filtración de una corriente de gas sobre una fase estacionaria. Si la fase estacionaria es un sólido, se habla de cromatografía gas-sólido. Esta técnica depende de las propiedades de adsorción del empaque de la columna para separar muestras.

Si la fase estacionaria es un líquido, se habla de cromatografía gas-líquido. La amplia variedad de fases líquidas con temperaturas hasta de 400 C hacen de la C.G.L. la forma más versátil y selectiva de la cromatografía de gases (9, 12, 13, 17).

3.1 Un cromatógrafo de gases consta de:

Sistema neumático portador de gas acarreador

- Cámara de inyección
- Columna cromatográfica contenida en un horno
- Sistema de detección
- Sistema de registro

3.1.1 Gas acarreador:

El sistema neumático consta de un tanque de alta presión, conectado al instrumento mediante un manómetro, el cual regula la presión de entrada del gas. El instrumento con un regulador de flujo, variable, con la finalidad de poder controlar el flujo del gas portador dentro del instrumento, en forma adecuada.

El gas acarreador debe ser:

- Inerte
- Seco
- Puro
- Barato

3.1.2 Cámara de inyección:

Por regla general no se introduce la muestra en la columna, ésta, casi siempre está precedida por una cámara de inyección. Dicha cámara está constituida por un elemento calefactor que proporciona la energía suficiente para vaporizar la muestra, una vez en estado gaseoso, es introducida mediante la corriente del gas acarreador a la columna, donde se lleva a cabo la separación.

Se generalizan las características de los inyectores en cuatro grupos principales:

- Inyectores para gases
- Inyectores para muestras sólidas
- Inyectores para muestras líquidas o en solución
- Inyectores para introducción directa de la columna

3.1.3 La cámara de inyección consta de:

- Bloque de metal con un sistema de calefacción
- Porta septa
- Conexión para la columna en la parte posterior

En la parte inferior consta de:

- Serpentín de tubos
- Cámara de vaporización
- Adaptadores para la cámara

En la práctica hay que considerar varios factores en la cámara de inyección:

- Tamaño de la muestra, debe ser lo más pequeña posible
- Temperatura, normalmente se trabaja a una temperatura de 25-40 °C mayor que el punto de ebullición más alto del componente de la muestra
- Septum, es un hule pequeño de silicón, que se coloca en el inyector a través del cual se introduce
- la jeringa

-limpieza, cualquier material extraño que se acumule en la cámara de inyección, puede atrapar algo de la muestra o puede dañar el equipo y liberar materiales indeseables en la columna.

3.1.4 Columnas

Saliendo de la cámara de inyección, el gas acarreador penetra en la columna. La columna constituye verdaderamente el cerebro del cromatógrafo, pues de ella depende el éxito de las separaciones. Si el material es bueno y las condiciones operatorias correctas, la fidelidad del análisis depende de la perfección de la columna.

3.1.5 Elección del tubo.

Las condiciones que debe reunir un tubo para convertirse en una columna apropiada son: resistencia térmica y mecánica, debe ser flexible, dúctil y químicamente inerte.

La mayoría de las columnas se hacen de acero inoxidable por su costo razonable y porque reúnen la mayoría de las características deseables; pero no se recomienda para el análisis de compuestos polares y de agua por su capacidad de adsorber cantidades considerables de estos compuestos.

Química y térmicamente el vidrio es el material ideal, pero presenta el problema de su fragilidad. Se

usa para el análisis de compuestos lábiles como pesticidas y productos farmacéuticos.

El aluminio ha dejado de usarse debido a que el metal y la capa de óxido de la superficie interior es muy reactiva y puede interferir con la muestra.

El cobre presenta el inconveniente de su capa de óxido, sin embargo se usa para análisis de trazas de agua y para gases.

3.1.6 Detectores.

Indican la presencia y miden la cantidad de componentes en el afluyente de la columna. Estan determinados a proporcionar los perfiles de las curvas de elución de los componentes, a la salida de la columna de cromatografía.

3.1.7 Características deseables en los detectores.

- Sensibilidad para detectar trazas de componentes en mezclas
- Barata
- Insensible a cambios en el flujo de gas
- No debe adsorber o reaccionar con cualquiera de los componentes de la muestra

3.1.8 Resultados

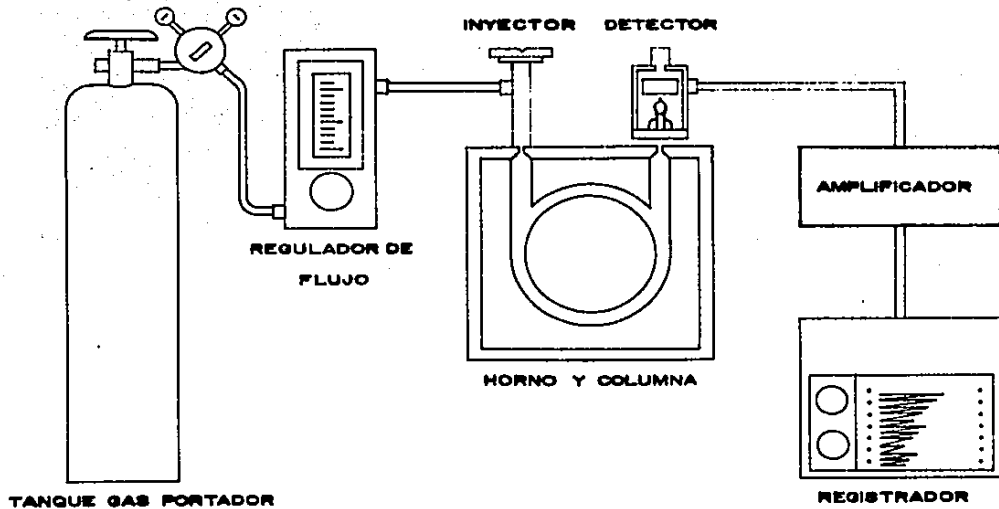
Los resultados que se obtienen son cualitativos y cuantitativos.

3.1.9 Análisis cualitativo.

El tiempo de retención es un valor constante para cada componente. Este valor, fácilmente reproducible hasta en un 1% se usa para identificar cada pico. Muestras usadas como normas prueban ser muy efectivas en la identificación de picos.

3.1.10 Análisis cuantitativo.

El área por cada pico es proporcional a la concentración de aquel pico. Esto puede usarse para determinar la concentración exacta de cada componente.



C A P I T U L O I V

M A T E R I A L E S Y M E T O D O S

Existen dos tipos de determinaciones en los estudios de migración:

- Determinación de monómeros residuales, en las que uno de los métodos utilizados es la inyección directa al cromatógrafo de la solución o dispersión de los polímeros.
- Migración de monómeros residuales en envases plásticos para alimentos, para esta determinación se deben tener en contacto los envases con los alimentos, de ahí tomar la muestra y trabajarlas en el cromatógrafo de gases.

4.1 Materiales y Equipo:

- Acetona, J.T. Baker, S.A. de C.V., Xalostoc, México.
- Estireno, Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y.
- Tolueno, J.T. Baker, S.A. de C.V., Xalostoc, México.
- Metanol, J.T. Baker, S.A. de C.V., Xalostoc, México
- Agua destilada, obtenida en el laboratorio.
- Aceite de Soya, Pirámide, S.A., Xalostoc, México.

- Helio, INFRA, Naucálpan, México.
- Hidrógeno, INFRA, Naucalpan, México.
- Aire estéril, INFRA, Naucalpan, México.
- Nitrógeno, INFRA, Naucalpan, México.
- Columna de acero inoxidable SE-30, al 10%, Anacrom
80/100, 1.8 m x 1/8" diámetro
- Cromatógrafo Perkin-Elmer, Sigma 1B, Gas-
Chromatographyc System
- Detector Perkin-Elmer, Sigma 1B, Analyzer
- Baño de aceite, Oil Bath Precision
- Material de laboratorio común
- Termómetro
- Jeringas gas-tight, # 1001 de 100 y 1,000 μ l
- Frascos de vidrio de 10, 25, 50 y 100 ml
- Tapa septum de hule butílico
- Sellos de aluminio
- Engargoladora, Fermpress H 207
- Soxhlet, Pyrex

4.2 Condiciones de trabajo.

- Temperatura del inyector: 210°C
- Temperatura del detector: 230°C
- Temperatura del horno: 122°C
- Flujo de Hidrógeno: 30 ml/min
- Volumen de inyección: 100 μ l

4.3 METODOS

4.3.1 Técnicas de análisis del espacio libre de cabeza (47)

Esta técnica fué descrita por Sandra Varner en el año de 1981 y es para la preparación de los estándares.

4.3.1.1 Procedimiento:

Pip tear 25 ml de acetona en una botella, agregar 113.5 μ l de estireno rápidamente y tapar. Mezclar la solución por agitación. Calcular la concentración de estireno (ca 5,000 ppm).

Diluir seriadamente la solución de referencia con acetona para preparar soluciones estándares de trabajo hasta 0.05 ppm, esto se hace pipeteando una parte de la solución de referencia en una botella que contenga 9 ml de acetona, tapar y almacenar estas soluciones estándar de trabajo en un congelador para asegurar la estabilidad de la solución por lo menos durante un mes. A esta solución se le denomina solución stock.

Se preparan estándares de diferentes concentraciones de estireno como sigue:

Solución Stock	Acetona	ppm
6 ml	9 ml	3,000
4 ml	9 ml	2,000
2 ml	9 ml	1,000

Se hacendiluciones seriadas con cada una de estas soluciones hasta tener concentraciones de 0.01, 0.02 y 0.03 ppm.

De la misma manera se preparan las soluciones estándar de trabajo con el aceite de soya.

4.3.1.2 Muestreo del espacio libre de cabeza:

Colocar los frascos engargolados conteniendo 5 microlitros de la muestra o estándar en un baño de aceite a 100°C, hasta que alcancen el equilibrio, siendo de 30 min. para las muestras de acetona y 1 1/2 hr para el aceite de soya.

Muestrear el espacio libre, bombeando el émbolo varias veces para revestir las paredes de la jeringa con los vapores de la muestra. Extraer exáctamente 100 μ l del espacio libre de cabeza con la jeringa y permitir que se alcance el equilibrio de los vapores entre el frasco y la jeringa, extraer la jeringa del frasco, rápidamente transferir la muestra al cromatógrafo de gases, insertar la aguja al inyector del cromatógrafo.

Antes de comensar los análisis de muestra, diariamente tomar dos alícuotas de 1 μ l de la solución estándar de referencia e inyectarlos para asegurar la respuesta correcta del instrumento.

Una vez preparados e inyectados los estándares de acetona

y aceite de soya para cuantificarlo en el cromatógrafo se sigue la técnica descrita por Miltz (38).

4.3.2 Técnica de inyección directa de una solución. (Miltz, 1980).

Se extraen 10 g de poliestireno con 200 ml de acetona en un aparato soxhlet; un volumen de 5 l de la solución se lleva a un frasco, se engargola y se pone en un baño de aceite a 90 C durante 1 1/2 hr. Se inyecta en el cromatógrafo de gases y se determina la cantidad de monómero residual por comparación con las curvas de calibración del estándar de acetona.

4.3.2.1 Estudios de Migración.

Cada uno de los envases de poliestireno se llenan con 100 ml de aceite de soya, se tapan con sarán y se almacenan a temperatura ambiente durante 5 días.

Se toma una muestra de cada uno de los envases de 5 l, se inyectan en frascos, se engargolan y se llevan a un baño de aceite durante 1 1/2 hr.

Finalmente se toman 100 l del espacio libre de cabeza y se inyectan inmediatamente al cromatógrafo para la determinación.

4.3.3 Cálculos

Cuantificar la cantidad de estireno que migra de un

contenedor de poliestireno por comparación de la respuesta de la muestra con la de los estándares de un disolvente similar.

Al conocer el área de los picos de los estándares se puede conocer la concentración de las muestras.

C A P I T U L O V

E X P E R I M E N T A C I O N

5.1 Análisis del envase.

La identificación del envase se logra probando su solubilidad en tolueno-metanol; 2-8 v/v a 25^o C (4)

5.2 Identificación del monómero y preparación de los estándares.

Se toman muestras de estireno puro y se inyectan al cromatógrafo, para medir su tiempo de retención, de esta manera podermos identificarlo al trabajar con una mezcla.

Se preparan los estándares los cuales nos servirán posteriormente en los cálculos ya que aquí se manejan concentraciones conocidas.

5.3 Determinación del monómero residual.

Una vez identificado el tiempo de retención (tr) del monómero, se extrae el envase por medio de un soxhlet, se muestrea ésta y se inyecta al cromatógrafo para conocer

la concentración presente en 10 g de envase (que fué la cantidad utilizada).

5.4 Estudios de Migración.

Los estudios de migración se logran poniendo en contacto el envase de poliestireno natural para yogurt y poliestireno espuma para vasos de café con aceite de soya, también muestreando e inyectando al cromatógrafo para conocer la concentración de monómero migrado.

El material utilizado debe estar perfectamente limpio, las jeringas utilizadas deben ser purgadas con N_2 o lavadas con acetona y se deben secar en una estufa hasta la evaporación de ésta.

Se deben probar en el cromatógrafo hasta que no aparezca ninguna señal.

Para evitar la contaminación se debe usar una jeringa para cada muestra. Las paredes de las jeringas se deben revestir perfectamente lo cual se logra bombeando varias veces al introducir la jeringa en el septum.

El cromatógrafo debe ser encendido y conectada la columna dos horas antes de empezar a trabajar. Se toman las muestras de un solo envase por quintuplicado y se trabaja con cuatro envases para yogurt y cuatro vasos para café. Los estándares se trabajan por duplicado para cada concentración.

C A P I T U L O V I

R E S U L T A D O S

TABLA 1

Estándar en Acetona

Muestra	X Área (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.0810	0.02	12.34	50
2	0.2370	0.10	4.21	10
3	0.2476	0.20	4.038	5
4	0.3418	0.30	2.92	3.33
5	0.3800	0.50	2.63	2
6	0.4400	1.00	2.27	1

Lecturas promedio

Ecuación de la recta por análisis de regresión lineal.

$$A = -11.53 + 4.95 B$$

Donde : A = 1/Y
 B = 1/X

$$1/X = 3.8$$

$$1/Y = 18.93$$

TABLA 2

Estándar en Aceite

Muestra	X Area (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.09	0.02	11.11	50
2	0.20	0.10	5.00	10
3	0.24	0.20	4.16	5
4	0.33	0.30	3.03	3.33
5	0.37	0.50	2.70	2

Lecturas promedio

Ecuación de la recta por análisis de regresión lineal

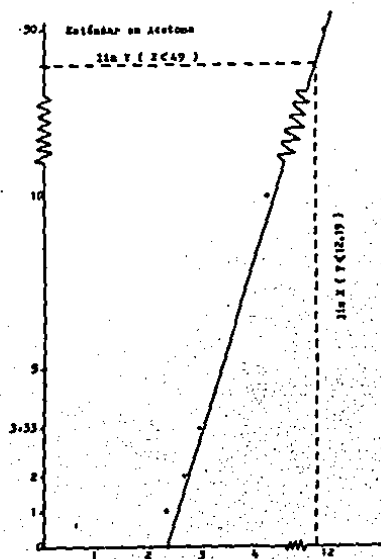
$$A = -12.92 + 5.19 B$$

Donde: A = 1/Y

$$1/X = 3.42$$

B = 1/X

$$1/Y = 20.31$$

GRAFICA 1

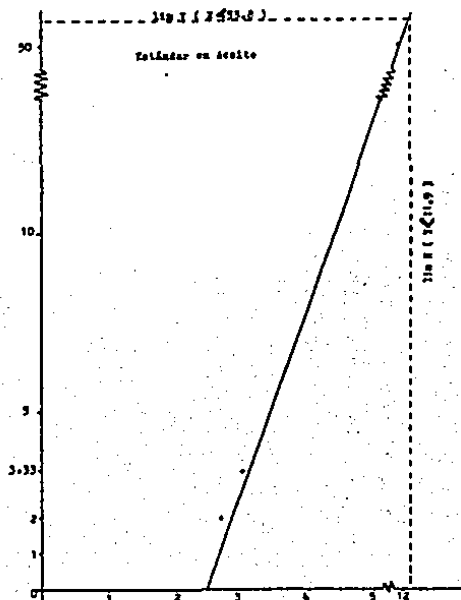
GRAFICA 2

TABLA 3

DATOS EXPERIMENTALES

Extracción con Acetona-Ps Natural

Muestra	X Área (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.30	0.2012	3.333	4.9683
2	0.3503	0.3850	2.854	2.5973
3	0.3761	0.6145	2.658	1.6271
4	0.3805	0.6763	2.628	1.4786
5	0.3848	0.7518	2.598	1.3301
Prom:	0.3583	0.5257		

TABLA 4

Extracción con Acetona-Ps espuma

Muestra	X Área (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.2251	0.0956	4.442	10.4579
2	0.2970	0.1946	3.367	5.1366
3	0.3211	0.2574	3.114	3.8843
4	0.3224	0.2976	3.008	3.3596
5	0.3414	0.3368	2.929	2.9685
Prom:	0.3014	0.2364		

TABLA 5

DATOS EXPERIMENTALES

Migración con Aceite-Ps Natural

Muestra	X Área (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.0912	0.0227	10.964	43.9833
2	0.0973	0.0247	10.277	40.4176
3	0.1033	0.0267	9.680	37.3192
4	0.1057	0.0276	9.460	36.1774
5	0.1161	0.0314	8.613	31.7814
Prom:	0.1027	0.0266		

TABLA 6

Migración con Aceite-Ps espuma

Muestra	X Área (cm ²)	Y Conc (ppm)	1/X	1/Y
1	0.0863	0.02117	11.587	47.2190
2	0.0881	0.0217	11.350	45.9465
3	0.1032	0.0267	9.689	37.3659
4	0.1470	0.0446	6.802	22.3823
5	0.1558	0.0490	6.418	20.3894
Prom:	0.1160	0.0326		

TABLA 7

Diferencias entre acetona y aceite
para cada envase

Muestra	Ps Natural		Ps Espuma	
	Acetona x_1	Aceite x_2	Acetona x_1	Aceite x_2
1	0.2012	0.0227	0.0956	0.0211
2	0.03850	0.0247	0.1946	0.0217
3	0.6145	0.0267	0.2574	0.0267
4	0.6763	0.0276	0.2976	0.0446
5	0.7518	0.0314	0.3368	0.0490
	$t = 4.9814$	$p < 0.005$	$t = 5.4779$	$p < 0.005$

Análisis estadístico: t-Student para datos pareados

TABLA 8

Diferencia para Ps Natural y Ps Espuma
en acetona y en aceite

Muestra	Acetona		Aceite	
	Ps Natural	Ps Espuma	Ps Natural	Ps Espuma
	X_1	X_2	X_1	X_2
1	0.2012	0.0956	0.0227	0.02117
2	0.3850	0.1946	0.0247	0.0217
3	0.6145	0.2574	0.0267	0.0267
4	0.6763	0.2976	0.0276	0.0446
5	0.7518	0.3368	0.0314	0.0490

t = 4.8387 p < 0.005

t = 1.5666 .05 > p > 0.01

Análisis estadístico: t-Student para datos pareados

C A P I T U L O V I I

A N A L I S I S D E R E S U L T A D O S

7.1 C U A L I T A T I V O S

Se identificaron los envases por su gran solubilidad en la mezcla de tolueno-metanol.

Para identificar el pico de estireno en el cromatograma, se inyecta estireno puro y se determina su tiempo de retención (aprox. 1.26 min).

7.2 C U A N T I T A T I V O S

En las tablas 1 y 2, así como en las correspondientes gráficas 1 y 2, se encuentran los datos de los estándares. Trabajando concentraciones conocidas y obteniendo los datos de las áreas por medio del cromatógrafo.

Las tablas 3 y 4 muestran los datos experimentales obtenidos por la extracción del estireno, en sus dos formas, con acetona, en éstas se conoce el área, e interpolándolas en las gráficas de los estándares (gráficas 1 y 2) se obtienen las concentraciones.

En las tablas 5 y 6 se muestran los datos experimentales de la migración del estireno al estar, los envases, en contacto con el aceite. En este caso también se conocen las áreas y la concentración, al igual que en acetona, interpolando en la gráfica o de la ecuación de la recta.

El análisis estadístico para cada uno de los envases, en acetona o en aceite, se muestran en la tabla 7, en la cual observamos una diferencia significativa, en una prueba de t-Student para datos pareados, entre hacer una extracción con acetona, cuya concentración de monómero es mayor a la concentración migrada en aceite.

El análisis comparativo presentado en la tabla 8, al igual que en la tabla 7, es trabajando los dos envases en acetona y posteriormente en aceite.

En los resultados de los envases tratados con acetona hay diferencia significativa en la cantidad de estireno recuperado, siendo con respecto a lo obtenido con aceite, mayor la cantidad ocluida en el envase de poliestireno natural.

Con respecto a los envases tratados con aceite, no hay diferencia significativa, para ambos tipos de envase, indicando que las concentraciones migradas son muy parecidas .

C O N C L U S I O N E S

1.- Se demostró que la migración del monómero residual del estireno, si está presente en los envases.

2.-Las concentraciones promedio del monómero residual migrado al aceite de soya son de 0.03263 ppm para envases de poliestireno espuma y 0.02662 para envases de poliestireno natural.

3.- Los límites permitidos por la FDA y la DGN son de 0.5% en peso de estireno para envases en contacto con los alimentos grasos y del 1% en peso para envases en contacto con alimentos no grasos. Por lo que las concentraciones migradas están por debajo de éstos límites, ya que para el poliestireno espuma que se usa en vasos desechables para café fué del 1% y el poliestireno natural que se usa en envases para yogurt fué de 0.38%.

4.- Ninguno de estos envases tienen contacto con alimentos que tienen un elevado contenido de grasa, (el yogurt tiene 2.5%), sin embargo se utilizó como simulante el aceite de soya, ya que se conoce que el monómero migra más rápido que en agua, y es para obtener una respuesta más segura.

5.- Se puede concluir, finalmente, que la migración del monómero está presente en los dos tipos de envases estudiados, la cantidad de estireno migrada no afecta a la salud humana, por lo que se les puede considerar como envases seguros para su uso.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Albright, Lyle F. 1974 "Processes for Major Addition Type Plastics and their Monomers" Mc. Graw Hill, New York, pp 55, 60.
- 2.- Billmeyer, Fred W. Jr. 1962 "Textbook of Polymer Science" Interscience, New York, pp 3-11, 23-25, 48-57, 107-108, 128-136, 409-414, 493-509.
- 3.- Boundy, Ray H. 1970 "Styrene" Interscience, New York, pp 25-30
- 4.- Brandrup, J. 1975. "Polymer Handbook" Interscience, New York, pp 166
- 5.- Casarett & Doulls. 1980. "The Basic Science of Poisons", Mc. Millan Pub. Co. Inc., pp 550-551
- 6.- Crompton, T.R. 1979 "Additive Migration from Plastics into Food" Pergamon Press, N.Y. pp 7-30, 60-67, 105-107
- 7.- Charalambous, G. 1978. "Analysis of Foods and Beverages Headspace Techniques", Acad. Press N.Y. pp10-35, 103-127
- 8.- Graham, 1979. "The Safety of Foods", AVI Pub. Co., Westport, Connecticut, pp 100-115
- 9.- Jones, Alan R. 1970. "An Introduction to Gas-Liquid Chromatography". Acad. Press, London pp 40-43, 157-178
- 10.- Kühne, Günther. 1976. "Envases y embalajes de plástico". Gustavo Gili, Barcelona, pp 131-133
- 11.- "Modern Plastics Encyclopedia" 1983. Mc. Graw Hill, Vol. 60, # 10 A, pp 45-84, 209-235

- 12.- Mac Lead, A.J., 1973 "Instrumental Methods of Food Analysis" Elek Science, London, pp 125-131
- 13.- Mc. Nair, Harold M. 1980 "Cursos básicos de Cromatografía en fase de gas". Varian Aerograph, Walnut Creek, Calif. pp 25-27, 49-62
- 14.- Melville, S.H. Work. 1963. "Big Molecules". Acribia España, pp 2-5, 16-20, 135
- 15.- Milby, R.V. 1973. "Plastics Technology". Mc. Graw Hill, USA, pp 355-358, 400-402
- 16.- Sacharow S. 1973. "Basic Guide to Plastics in Packaging". Sponsoring Canners Books, Westport Connecticut, pp 25, 46-56, 80-82
- 17.- Tranchant, J. 1972. "Manual Práctico de Cromatografía en Fase de Gas". Torray Mason, Barcelona, pp113-132
- 18.- Walker, John. 1972. "Chromatographic Systems Maintenance and Troubleshooting". Acad. Press N.Y. pp25, 35, 127-131
- 19.- Wiley, A. 1979. "Principles of Polymer Processing" Interscience Publication, USA, pp 25, 29, 55
- 20.- Bruck, C.G. 1981. "Interaction of Fat Containing Food with Plastics Packaging". Jour. Am. Oil Chem. Soc 58 (8):811-815
- 21.- Davis, R.B. 1979. "Regulatory Aspects of Migration of Indirect Additives to Food". Jour. Food Tech. 33:55
- 22.- Farrer, K.T.H. "Some Current Problems in Food Packaging". Food Technology, (1983) 35(3):118-120
- 23.- Fazio, T. (1979) "FDAS View of Extraction Testing Methods for Evaluation of Food Packaging Material". Food Tech. 33:61-62
- 24.- Federal Food Drug and Cosmetic Act. 1938, 29-39, 170-171

- 25.- Flanjak, J. 1984. "Quantitative Analysis of Styrene Monomers in Foods". J. Sci. Food Agric. 35:457-462
- 26.- Food Drug Packaging "Supplies Prices Respond as Recession Cases in Paperboard Plastics, Metals, Glass", Food and Drug Packaging, (1984), 43 (1-12) :6
- 27.- Food Drug Packaging "Ps Bowl Ps Laminate Lid PP wrap 1 1/2 Year Shelf Life". Food and Drug Packaging, 42(1-12): 10-12
- 28.- Food Drug Packaging "Study Predicts Market for Plastics Food Drug Packaging (1981) 44(1-12):4-6
- 29.- Food Drug Packaging "Ps Adhesive will Grow 6% Says Study" Food Drug Packaging (1981) 45 (1-12):9
- 30.- Gilbert, J. "Headspace Gas Chromatography for the Analysis of vinyl Chlorides and others Monomers in Plastics Packaging an in Foods". J. Assoc. Pub. Analyst (1981) 19:39-49
- 31.- Gilbert, J. "Single Ion Monitoring of Styrene in Foods by Coupled Mass Sepctrometry Automatic Headspace Gas Chromatography" (1981) 205:434-437
- 32.- Gilbert, J. "A survey of Styrene monomer levels in Foods and Plastics Packaging" J.Sci.Food Agric. (1983) 34:647-652
- 33.- Hollifiel, H. "Container Derived Contamination of Maple Syrup with metyl metacrylate, toluene and Styrene" J.Assoc. Anal. Chem.(1980) 63 (2):173-177
- 34.- Karcher, W. "Specific Migration an Analytical and Theoretical Approach" Chem. Ind. (1979) 19:342-345
- 35.- Koros, W. "Small molecule Migration in Products Derived from Glassy Polymers" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1979) 18 (4):353-358
- 36.- Korowick, R. "Vaccum Metallized Films The attractive Alternative" Food Drug Pack. (1980) 43(1-12):15-16

- 37.- Managment Food Production "A review of the latest in food packaging". Managment Food Production (1984) 34:8-13
- 38.- Miltz, J. "Sensory Threshold of Styrene and The monomer Migration" J.Food Proc. and Pres. (1980) 4:281-289
- 39.- Modern Plastics "Polystyrene" Modern PLastics Material (1980), 57:79-80
- 40.- Noticias Técnicas. "Policestireno, Medio siglo de Desarrolllo" Plastics and Rubber Int.(1981) 6(4):158
- 41.- Pariza, M. "Carcinogenicity/Toxicity Testing and The Safety of Foods" Food Technology (1983) 37:84-86
- 42.- Schwartz, P. "Regulatory Requirements for the New Packaging Materials and Processing Techonology" Food Tech. (1985), 39(12) :61-63
- 43.- Smith, C. "Determination of Styrene Containing Polymers Using Pyrolisis-Gas Chromatography" Tappi (1980) 63(8):93-94
- 44.- Shapras, P. "Determination of Residual Monomers and Other Volatiles Components in Styrene Based Polymers" Analytical Chem. (1964). 36(12):2282-2283
- 45.- Steichen, R. "Modified Solution Approach for the Gas-Chromatographic Determination of Residual Monomers" Analytical Chem. (1976) 48(9):1398-1402
- 46.- Tetra pak "Packaging of Liquids Foods for Today and Tomorrow" Food Tech. (1983). 35(4):169
- 47.- Varner, Sandra."Headspace Sampling and Gas-Chromatographic Determination of Styrene Migration" J. Assoc. Anal. Chem (1983). 64(5):1122-1130
- 48.- Varner, Sandra. "Determination of Styrene Migration from Food Contact Polymers into Margarina" J. Assoc. Chem. (1983). 66(5):1067-1073

- 49.- Withey, J.R. "Quantitative Analysis of Styrene Monomer in polystyrene and Foods". Environmental Health perspective (1976). 17:125-133
- 50.- Withey, J.R. "Styrene Monomer in Foods Limited Canadian Survey" Bull. Env.Cont. Tox. (1978) 86-94
- 51.- Withey, J.R. "The distribution and Pharmacokinetics of Styrene Monomers in Rats by the pulmonary route" J. Env. Path. and Tox. (1979). 2:1329-1342
- 52.- Crosby, N.T. "Food Packaging Materials Aspects of Analysis and Migration of Contaminants". Applied Science Publishers, LTD, London (1981), pp 30, 45, 58-59, 85, 106-107