

# DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PLOMO, CADMIO Y ANTIMONIO EN UN ESMALTE CERÁMICO

<sup>(1)</sup> **A. Albertazzi** , <sup>(1)</sup> **G. Bonvicini**,  
<sup>(2)</sup> **F. Bertelegni**, <sup>(1,3)</sup> **G. Timellini**

<sup>(1)</sup> Centro Ceramico Bologna, Bologna, 40138, Italia

<sup>(2)</sup> Dip.Chimica Generale- Università di Pavia

<sup>(3)</sup> DICASM- Università di Bologna

albertazzi@cencerbo.it

## RESUMEN

La presencia de metales pesados en el recubrimiento superficial de las baldosas tiene un efecto sobre el medio que las rodea, y se han tomado medidas anti-contaminación a diferentes niveles, una de las cuales consiste en usar materiales con un bajo contenido en elementos perjudiciales. En particular, se indican los límites de Pb, Cd y Sb en la Eco-etiqueta, un sistema de etiquetado para baldosas cerámicas. Este trabajo describe la validación del método usado para la determinación del porcentaje de los tres óxidos en un esmalte cerámico, ya que no existe ningún procedimiento normalizado generalmente aceptado. Se han investigado tres muestras de esmalte comercial y un material vítreo de referencia certificado. Se ha llevado a cabo la disolución de las mezclas por digestión ácida, calentando una cantidad conocida de polvo a la que se añadió HNO<sub>3</sub> y HF. Se investigó la disolución por medio de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción. Se calculó el límite de detección, la recuperación, la repetibilidad, y la incertidumbre de la medición. Estos resultados parecen indicar que la incertidumbre calculada se ajusta a los parámetros del método requeridos, pero el problema no es el cumplimiento de los límites permitidos. El hecho es que los límites son tan bajos que el objetivo del método es confirmar si los elementos prohibidos se encuentran presentes o no en el esmalte cerámico.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es práctica común aplicar un recubrimiento superficial sobre las baldosas [1], que, una vez cocido, genera una capa vítrea que es higiénica, fácil de limpiar, y proporciona calidades estéticas. Para la selección de las materias primas, se puede decir que los cationes que tienen grandes fuerzas de coordinación con respecto al anión de oxígeno actúan como formadores de red ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) mientras que los con los valores más bajos actúan como modificadores de red ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) y, finalmente, los que presentan valores intermedios pueden realizar ambas funciones ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Esta presencia de metales pesados tiene efecto en el medio y se han adoptado medidas anticontaminación a diferentes niveles, una de las cuales consiste en usar materiales con un bajo contenido de componentes perjudiciales, de acuerdo con la Eco-etiqueta [2]. Este es un sistema de etiquetado para productos de consumo (excluyendo los productos medicinales y los alimentos) que se elaboran de forma que no generan efectos perjudiciales para el medio ambiente. Como en el caso de los sistemas de etiquetado de garantía de calidad, es de extrema importancia que la entidad que realiza el etiquetado no tenga ninguna relación con, y por tanto sea independiente de, los fabricantes. Todo eco-etiquetado es voluntario, y esto significa que no es obligatorio realizarlo por ley. La Eco-etiqueta de la UE hace más fácil a los consumidores elegir productos ecológicos. Es un plan de naturaleza voluntaria que está diseñado para animar a las empresas a que comercialicen productos y servicios que sean respetuosos con el medio ambiente y para permitir a los consumidores Europeos – incluyendo a compradores del sector público y del privado – poder identificarlos con facilidad. El plan inició su operatividad con el Acuerdo Europeo CE nº1980/2000 y se diseñó para identificar productos que sean menos perjudiciales con el medio ambiente que otras marcas equivalentes. Las etiquetas se otorgan según criterios medio-ambientales establecidos por la Unión Europea. Estos abarcan el ciclo completo de vida de un producto, desde la extracción de la materia prima, pasando por la fabricación, la distribución, el uso, hasta la eliminación del producto. Ya hay 26 grupos de productos que abarcan doce grandes áreas de fabricación y una actividad de servicios. Nuestro grupo de interés es el denominado: "Recubrimientos Duros" de acuerdo con CE nº272/2002 [3] CE nº607/2009 [4] y sigue los principios según los cuales: el agua y el consumo de energía durante la fabricación son limitados; los residuos de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente se minimizan; las emisiones nocivas para el aire y el agua son limitadas; el producto incluye instrucciones de gestión de residuos. En particular, se indican en la Eco-etiqueta los límites de Pb, Cd y Sb y este trabajo describe la validación [5,6], del método, partiendo por la experiencia existente en el laboratorio químico [7,8], para determinar el porcentaje total de los tres metales en un esmalte cerámico, porque aún no existe un procedimiento experimental normalizado.

## 2. PROCEDIMIENTOS MATERIALES Y EXPERIMENTALES

### 2.1. Muestras.

No existen Materiales de Referencia Normalizados con un contenido conocido de Pb, Cd y Sb en un esmalte cerámico. Los análisis se llevan a cabo sobre un vidrio de referencia normalizado (Material de Referencia Normalizado NBS 1412 Vidrio multicomponente) denominado en adelante "Vidrio Multicomponente" y tres esmaltes comerciales completos con un análisis químico del fabricante. Estas tres muestras se marcan con el código de laboratorio: "Esmalte C1" - "Esmalte C2" - "Esmalte C3". La Tabla 1 presenta los valores porcentuales de los óxidos de Pb, Cd y Sb recogidos en los respectivos certificados de análisis del fabricante de las 4 muestras objeto de investigación. Se consideran estos valores como "valores reales" para todos los estudios estadísticos relativos al presente trabajo.

	PbO %	CdO %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
<b>Vidrio multicomponente</b>	4.40	4.38	---
<b>ESMALTE C1</b>	---	0.27	0.12
<b>ESMALTE C2</b>	0.70	---	---
<b>ESMALTE C3</b>	1.50	---	0.88

Tabla 1. Valores porcentuales de los óxidos de Pb, Cd y Sb.

### 2.2. Reactivos [9] e instrumentación ICP-OES [10,11].

Ácido fluorhídrico (39.5% m/v, calidad analítica).

Ácido nítrico (69.5% m/v, calidad analítica).

Soluciones Normalizadas Certificadas ICP (1000 mg/l) de Pb, Cd y Sb.

Agua desionizada de calidad 2 de acuerdo con la norma UNI EN ISO 3696:1996 [12].

Las mediciones instrumentales se realizan por medio de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción ICP-OES de visión axial con nebulizador GemCone y una cámara de pulverización tipo Scott resistente a la corrosión. En la tabla 2 se muestran los cálculos del Límite de Detección (DL), la concentración crítica (QL) y la Concentración Equivalente de Fondo (BEC) de Pb, Sb y Cd calculada de acuerdo con la UNICHIM GUIDE nº 177/3 [13] .

	DL	Concentración Crítica	BEC
<b>Pb</b>	0.01 mg/l	0.1 mg/l	0.09 mg/l
<b>Cd</b>	0.0005 mg/l	0.005 mg/l	0.003 mg/l
<b>Sb</b>	0.02 mg/l	0.2 mg/l	0.03 mg/l

Tabla 2. Parámetros instrumentales.

### 2.3. Procedimiento de digestión ácida.

Se secan las muestras en un horno a  $105 \pm 5$  °C y se molturan para obtener un polvo inferior a  $125 \mu\text{m}$ . Se pesan ( $200 \pm 5$ ) mg de polvo en un crisol de platino, con adición de ácido de  $\text{HNO}_3$  y HF en exceso y se calientan en un baño de arena. Una vez se ha evaporado completamente la solución, el residuo se disuelve con  $\text{HNO}_3$  1N y se introduce en un matraz de 100ml de la clase A A, [14,15]. La solución final se evalúa mediante ICP-OES. Partiendo de las soluciones certificadas de Pb, Sb y Cd de 1000 mg/l se preparan los patrones de calibración con las siguientes concentraciones (tabla 3):

Elemento	Patrón 1 mg/l	Patrón 2 mg/l	Patrón 3 mg/l
Plomo	3	10	30
Cadmio	0.5	1	3
Antimonio	1	3	10

Tabla 3. Concentraciones de calibración normalizada.

Las curvas de calibración, construidas con 4 puntos (tres patrones y una solución en blanco), con coeficiente de correlación ( $r$ ) entre 0.9990 y 1.0000 son aceptadas.

Los valores experimentales de la proporción de Pb, Sb y Cd en la solución se expresan en mg/l. Los resultados finales se expresan como un porcentaje en óxidos de los diferentes elementos calculados mediante la siguiente fórmula:

$$\%M_xO_y = \frac{C \times V \times 100 \times F}{1000 \times 1000 \times P}$$

donde:

- C concentración, en mg/l, de plomo, cadmio y antimonio en solución.
- V volumen, en ml, de solución.
- F factor estequiométrico para proceder del elemento al óxido correspondiente.
- P Peso, en g, de la muestra digerida.

### 3. RESULTADOS

#### Esmalte C1- CdO (0.27±0.01)%

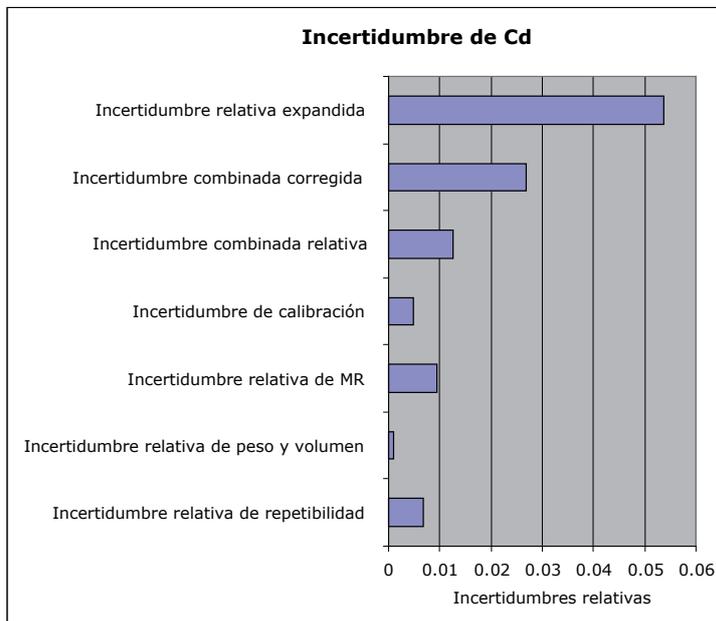


Gráfico 1. Esmalte C1 - contribuciones relativas a la incertidumbre de Cd.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.006874	0.000946	0.009416	0.004821	0.012651	0.026838	0.053676	0.01449

Tabla 4. Contribuciones del esmalte C1 a la incertidumbre de Cd.

#### Material de Referencia Vidrio Multicomponente – CdO (4.38± 0.19)%

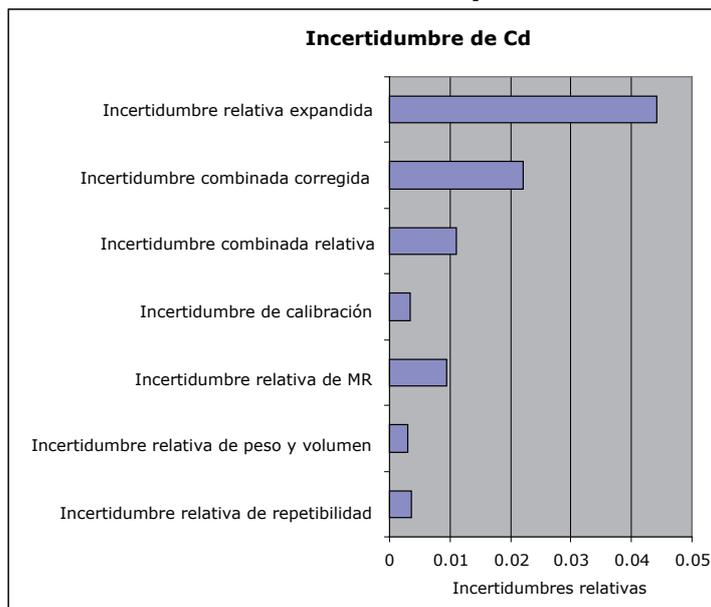


Gráfico 2. Contribuciones relativas del Vidrio Multicomponente a la incertidumbre de Cd.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.003583	0.003014	0.009416	0.003326	0.011030	0.022059	0.044119	0.19324

Tabla 5. Contribuciones del Vidrio Multicomponente a la incertidumbre de Cd.

**Esmalte C2 - PbO (0.70±0.06)%**

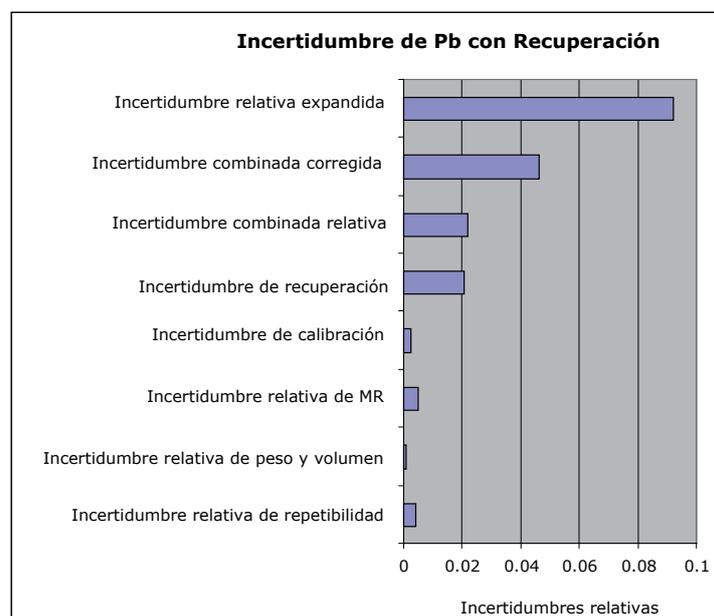


Gráfico 3. Esmalte C2 - contribuciones relativas a la incertidumbre de Pb.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre de recuperación	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.004058	0.000946	0.004967	0.002648	0.020611	0.021768	0.046177	0.092353	0.06465

Tabla 6. Contribuciones del esmalte C2 a la incertidumbre de Pb.

### Esmalte C3 – PbO ( $1.50 \pm 0.28$ )%

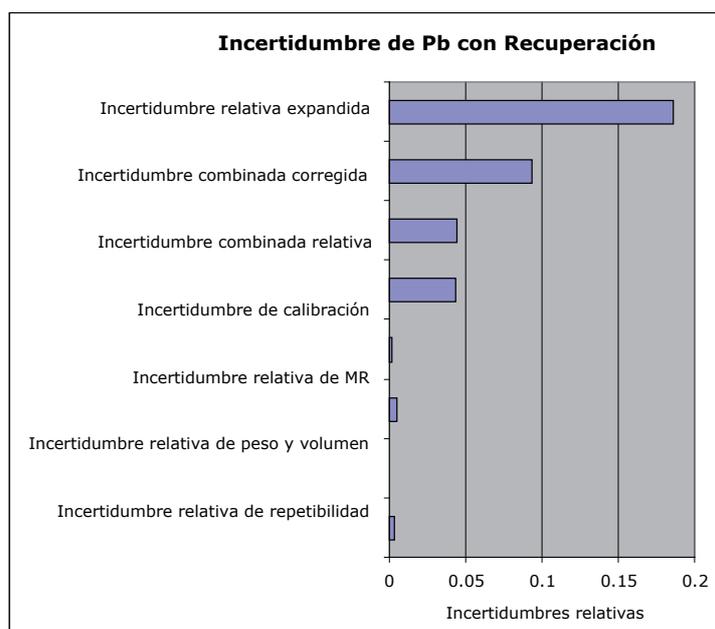


Gráfico 4. Esmalte C3 - contribuciones relativas a la incertidumbre de Pb.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre de recuperación	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.003254	0.000946	0.004967	0.001385	0.043423	0.043859	0.093040	0.186079	0.27911

Tabla 7. Contribuciones del esmalte C3 a la incertidumbre de Pb.

La incertidumbre de los contenidos de Pb, Cd y Sb en los esmaltes analizados ha sido calculada de acuerdo con el procedimiento recogido en el manual de ARPA [16,17,18,19].

Teniendo en cuenta la fórmula anterior, las diferentes contribuciones a la incertidumbre evaluada en este estudio son la repetibilidad, el peso, el volumen, el material de referencia y la curva de calibración. En este caso la incertidumbre combinada viene dada por la raíz cuadrada de la suma de la incertidumbre individual elevada a la segunda potencia mientras la incertidumbre combinada corregida tiene en cuenta el número de determinaciones repetidas durante el ensayo para la determinación de la incertidumbre (en este trabajo 8) y el número de determinaciones repetidas en el análisis de rutina (en condiciones normales, 2).

La incertidumbre expandida relativa final se obtiene con un factor de cobertura establecido en 2 cuando los grados de libertad son más de 10, mientras que en el resto de casos el factor de cobertura se establece igual al valor del  $t$  de Student para el nivel de confianza 95%.

Los resultados finales sobre las incertidumbres calculadas se presentan en los Gráficos 1 a 7 y en las tablas 4 a 10.

**Material de Referencia Vidrio Multicomponente – PbO (4.40± 0.13)%**

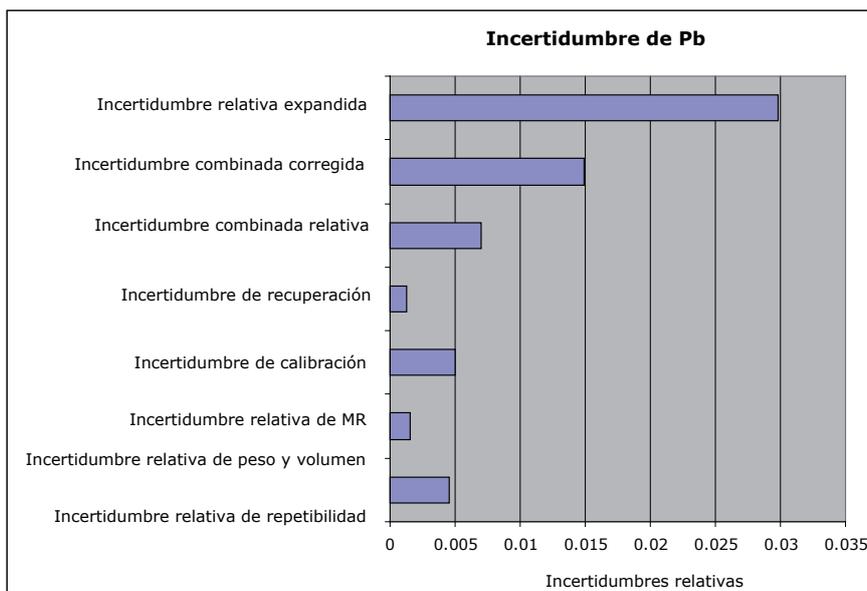


Gráfico 5. Vidrio Multicomponente - contribuciones relativas a la incertidumbre de Pb.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.004557	0.001561	0.004966	0.001268	0.007034	0.014921	0.029843	0.13131

Tabla 8. Contribuciones del Vidrio Multicomponente a la incertidumbre de Pb.

**Esmalte C3 – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.88±0.12)%**

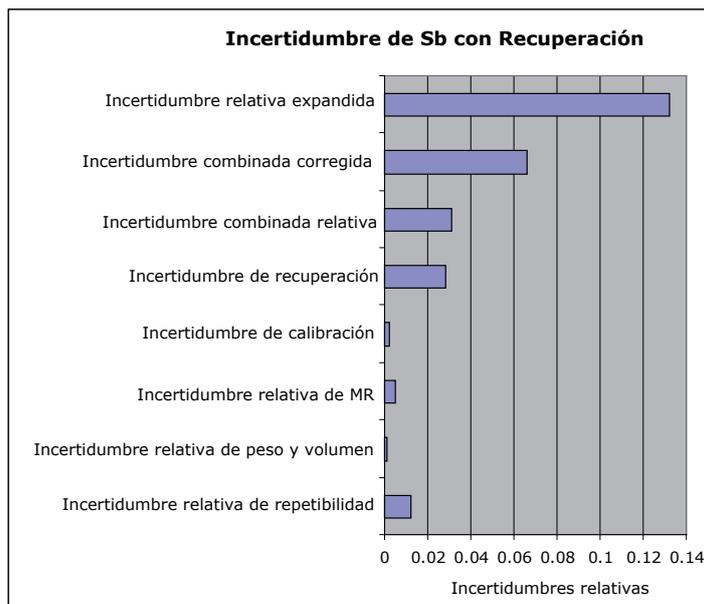


Gráfico 6. Esmalte C3 - contribuciones relativas a la incertidumbre de Sb.

Incertidumbre relativa de repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre de recuperación	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.012108	0.000946	0.004967	0.002027	0.028141	0.031116	0.066007	0.132015	0.11617

Tabla 9. Contribuciones del esmalte C3 al a incertidumbre de Sb.

**Esmalte C1 – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.12±0.01)%**

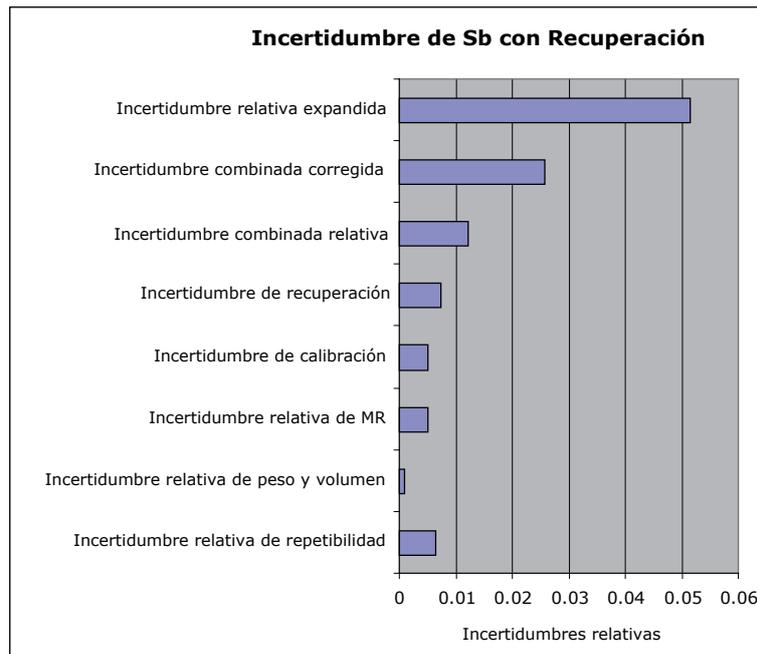


Gráfico 7. Esmalte C1 - contribuciones relativas a la incertidumbre de Sb.

Incertidumbre relativa de la repetibilidad	Incertidumbre relativa de peso y volumen	Incertidumbre relativa de MR	Incertidumbre de calibración	Incertidumbre de recuperación	Incertidumbre combinada relativa	Incertidumbre combinada corregida	Incertidumbre relativa expandida	Incertidumbre expandida %
0.006494	0.000946	0.004967	0.005037	0.007360	0.012135	0.025743	0.051486	0.00618

Tabla 10. Contribuciones del esmalte C3 a la incertidumbre de Sb.

Consideramos que un valor adecuado para la incertidumbre debe ser inferior al 10%, por lo que, entre todos los valores obtenidos, los resultados adecuados son los presentados en la tabla 11 a continuación:

Elemento	Límite de la eco-etiqueta	Concentración (%)	Incertidumbre (%)	Valor relativo (%)	Conformidad
CdO	0.1	4.38	0.19	4.3	si
		0.27	0.01	3.7	si
PbO	0.5	4.40	0.13	3.0	si
		0.70	0.06	8.6	si
		1.50	0.28	18.7	no
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.12	0.01	8.3	si
		0.88	0.12	13.6	no

Tabla 11. Comparación entre los límites de las eco-etiquetas y los datos experimentales.

## 5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De acuerdo con los criterios aceptables, hay que destacar que Cd entra en conformidad con respecto a un 10% de los requisitos de incertidumbre para ambos contenidos de concentración (4.38 y 0.27%). En cambio, Pb muestra una mayor incertidumbre con respecto a una concentración del 1.50%. La incertidumbre de 0.12% del contenido en cuanto a Sb entra en conformidad; por el contrario un contenido más alto muestra una incertidumbre fuera del intervalo. Las incertidumbres calculadas de Cd, Sb y Pb cumplen las exigencias del método, ya que los tres elementos presentan incertidumbres por debajo del 10% para las concentraciones comparables a los límites de la eco-etiqueta (límite CdO de 0.1% contra el contenido de la muestra de 0.27%; límite de PbO de 0.5% contra el contenido de la muestra de 0.70%, y límite de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0.30% contra el contenido de la muestra de 0.12%).

Para los dos casos donde no se cumple el criterio de aceptación será posible encontrar condiciones operativas adecuadas que reduzcan la incertidumbre, si las consideraciones relativas al tiempo y al coste se encuentran apoyadas por tal grado de demanda de validación.

En cualquier caso, el trabajo realizado ha conseguido dos propósitos:

1. Una primera evaluación de la solidez (o robustez) de este nuevo método. "La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para permanecer inalterado por pequeñas, aunque deliberadas variaciones en los parámetros del método y nos da una indicación de su fiabilidad en condiciones normales de uso". Se han investigado dos tipos distintos de materiales – un vidrio y 3 esmaltes cerámicos
2. Para cada elemento Pb, Cd y Sb se ha llevado a cabo un cálculo de incertidumbre para un intervalo de concentraciones, y no sólo para un valor.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNI EN 14411:2003 – Piastrelle di ceramica: definizioni, classificazione, caratteristiche e marcatura.
- [2] Regulation (EC) N°1980/2000 of the European Parliament and of the Council of 17 July 2000 on a revised community eco-label award scheme.
- [3] G.U. delle Comunità Europee L94/13 del 11.4.2002 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione di un marchio comunitario di qualità ecologica alle coperture dure per pavimenti.
- [4] Official Journal of the European Union L 208/21 of 9 July 2009 establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to hard coverings.
- [5] EURACHEM "The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics"; Edición 1, 1998.
- [6] UNICHIM "manuale Unichim 179/0: linee guida per la validazione dei metodi analitici nei laboratori chimici"; Milán, 1999.
- [7] UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005. Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura.
- [8] C.Palmonari, A.Albertazzi, E.Rastelli, G.Bonvicini, A.Tenaglia "Lead and cadmium release from ceramics" conference proceedings of Science of Whiteware III Junio 12-14, 2000 Alfred New York USA.
- [9] ISO- 6353/2: 1986 Reagents for chemical analysis- Part 2: Specifications – First series.
- [10] Joachin Nölte –ICP Emission Spectrometry –A practical guide –Wiley-VCH.
- [11] Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen "Concepts, instrumentation and techniques in Inductively Coupled plasma optical emission spectrometry" Perkin Elmer.
- [12] UNI EN ISO- 3696: 1996 Acqua per uso analitico in laboratorio – Requisiti e metodi di prova.
- [13] UNICHIM "manuale Unichim 177/3: linee guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri sequenziali ad emissione al plasma (ICP – AES)"; Milán, 1995.
- [14] ISO-1042: 1998 Laboratory glassware –One mark volumetric flasks.
- [15] ISO- 3585: 1998 Borosilicate glass 3.3 - properties.
- [16] J.C. Miller and J.N. Miller "Statistics for Analytical Chemistry" 3ª Edición Ellis Horwood PTR Prentice Hall.
- [17] I Manuali di ARPA –Linee Guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura a cura di H. Tenaglia, E. Venturini, R. Raffaelli.
- [18] EURACHEM/CITAG Guide: Quantifying Uncertainty in analytical measurement; II Edición, 2000.
- [19] UNI CEI ENV 13005:2000 – Guida all'espressione dell'incertezza di misura.