

# DETERMINACIÓN DE PLOMO EN ESMALTADO DE BARRO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN REFLEXIÓN TOTAL Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Zarazúa O.G. y Carapia M. L.

MX0100070

## INTRODUCCIÓN

La alfarería es una de las manifestaciones más importantes y bellas del arte popular mexicano, desde sus orígenes prehispánicos sin recubrimiento alguno y siempre ha conjugado la utilidad con la belleza plástica. Como consecuencia de la colonización del continente americano fueron introducidas las técnicas de esmaltar arcilla, surgiendo así una alfarería mestiza. En México las piezas eran esmaltadas por vidriados constituidos por un alto porcentaje de óxido de plomo (comúnmente llamada greta).<sup>(3)</sup>

El manejo del contenido de óxido de plomo en el esmaltado varía del 50 al 90 % en peso en la alfarería mexicana ya que este le confiere gran brillantez y textura entre otras características.

En la industria cerámica gran parte de sus vidriados son formulados con óxidos de plomo y algunos con cadmio, si la formulación es deficiente o el proceso de cocción es insuficiente, el vidriado se torna *potencialmente tóxico*. Al entrar en contacto los artículos cerámicos vidriados con los alimentos o bebidas, especialmente con los que contienen sustancias ácidas como el jugo de naranja o limón, vinagre, el tomate, entre otros, se produce una reacción con el vidriado extrayéndose ciertas cantidades de los metales antes mencionados, contaminando así los alimentos y bebidas.

Al usar cotidianamente artículos que contienen altos niveles de plomo y cadmio, estos pueden causar una intoxicación crónica la cual afecta al sistema nervioso, cardiovascular, gastrointestinal, inmunológico y reproductivo así como saturnismo y estrabismo.

El empleo de técnicas analíticas multielementales no convencionales como

Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total permite la determinación de elementos de Z mayor a 13 en poco tiempo empleando tan sólo 100 µL de muestra. Por otro lado la técnica de Microscopía Electrónica Analítica de Barrido no sólo nos permite la identificación de esmaltes elaborados a base de plomo, sino además permite obtener la imagen de su deposición en el esmalte, convirtiéndose así en dos técnicas de rápida respuesta para el análisis de esmaltes cerámicos con plomo.

El objetivo del presente trabajo es la determinación del plomo liberado del vidriado de cazuelas comerciales empleando la técnica de Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total (FRX) y la observación y determinación semicuantitativa de plomo por Microscopía Electrónica Analítica de Barrido (MEAB).

## METODOLOGÍA.

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana 009 de la Secretaría de Salud (Secretaría de Salud 1994a) se adquirieron 6 cazuelas en el poblado de Capula, Michoacán, en las cuales se observó evidencia de contenido metálico (Figura 1).

## Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total

### Preparación de la Muestra

La obtención del plomo soluble o disponible se realizó conforme a las recomendaciones hechas en la NOM-009-SSA1-1993 (Secretaría de Salud 1994a).

Se determinó el volumen efectivo de la cazuela, posteriormente se llenó hasta  $\frac{3}{4}$  partes de éste con agua desionizada y se cubrió con un vidrio de reloj. Se llevó a ebullición en una parrilla de calentamiento y se agregó ácido acético glacial para obtener una solución al 4%. Se mantuvo en

ebullición durante 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El lixiviado obtenido se transvasó a un frasco de polietileno y se procedió a su preparación para su análisis por FRX.

Del lixiviado se tomaron 100  $\mu$ L, se depositaron en un tubo de polietileno y se les adicionaron 10  $\mu$ L de una solución patrón de Galio como estándar interno. La solución se agitó mecánicamente durante 1 minuto. Posteriormente se tomó una alícuota de 10  $\mu$ L, se depositó sobre un reflector de cuarzo y se secó por liofilización quedando la muestra lista para su análisis por FRX.

#### *Cuantificación de Plomo*

Equipo: Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X en modalidad de Reflexión Total. Marca "Ital Structures", Modelo "TX 2000".

Condiciones de análisis

Voltaje: 40 KeV, Intensidad de Corriente 30 KeV. Tiempo vivo de conteto: 300 segundos. Anodo de Molibdeno.

La muestra se irradió durante 300 segundos y se analizó por medio del programa EDXRF. LA cuantificación del plomo se realizó empleando el método de sensibilidades con estándar interno Fig. 2.

#### **Microscopio Electrónica Analítica de Barrido**

##### *Preparación de la muestra:*

Posterior a la extracción de plomo soluble o disponible para el análisis por FRX, la cazuela se enjuagó con abundante agua y se dejó secar a temperatura ambiente; la muestra se trozó en áreas de 2  $\text{cm}^2$  con evidencia de presencia metálica. Se limpiaron con aire comprimido y se colocaron en portamuestras de aluminio y cinta adhesiva conductora de carbón para su observación y análisis químico por MEAB.

##### *Análisis por MEAB*

Se observó la superficie esmaltada sobre tres trozos distintos de la muestra a un voltaje de aceleración de 25kV en un Microscopio Electrónico de Barrido de alto vacío marca PHILIPS, modelo XL 30 con un detector de electrones retrodispersados. Se realizó análisis

químico elemental por EDX (Energy Dispersive X ray), utilizando un detector SiLi, marca EDAX, modelo NEW XL 30 a 25 kV, con un rango de conteo de 2800-3000 cps durante 150s, en un área de análisis de 2  $\text{mm}^2$ .

#### *RESULTADOS Y DISCUSIÓN.*

La concentración de plomo soluble encontrada en la cazuela fue de 15.28 mg/L.

En la observación por MEAB, se encontró que la superficie esmaltada de la muestra es muy uniforme, y sólo se observaron grietas y algunos huecos en la superficie, con presencia de partículas con contraste blanco Fig. 3 y 4. Al mismo tiempo se realizó el análisis químico elemental por EDX cualitativo y semicuantitativo sobre las zonas observadas por triplicado, identificando la presencia de plomo sobre toda la superficie esmaltada observada con un promedio del 63.57 % en peso, además de silicio y oxígeno y en menor proporción carbono, sodio, aluminio, cloro y hierro (Tabla 1).

La concentración de plomo soluble encontrada (15.28 mg/L) rebasa tres veces el Límite Máximo Permissible para piezas huecas chicas que es de 5 mg/L (Secretaría de Salud, 1994b) y a su vez el análisis por MEAB que permitió identificar una alta concentración de plomo en la superficie esmaltada de la muestra, indican que el plomo se liberaría continuamente con el uso cotidiano, exponiendo al usuario de este tipo de vasijas a una intoxicación crónica por plomo con sus efectos posteriores.

#### *CONCLUSIONES*

De acuerdo a los resultados obtenidos el empleo de las técnicas analíticas de FRX y MEAB son una excelente alternativa para la determinación de plomo en materiales vidriados con un tiempo corto de respuesta. Estas técnicas pueden ser empleadas de manera complementaria ya que por FRX se puede obtener de una manera precisa y exacta la concentración de Pb y MEAB nos brinda valiosa información sobre su distribución.

El empleo de cazuelas de barro vidriadas de la región de Capula, Michoacán representa un riesgo potencial para la salud de las personas que emplean estos productos como vasijas para la cocción y el consumo de agua y alimentos.

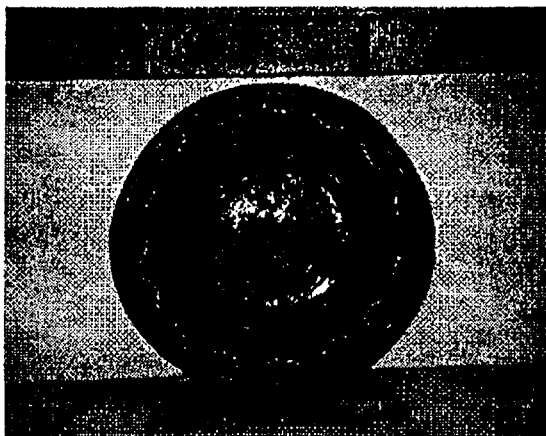


Figura 1. Cazuela de Capula, Michoacán.

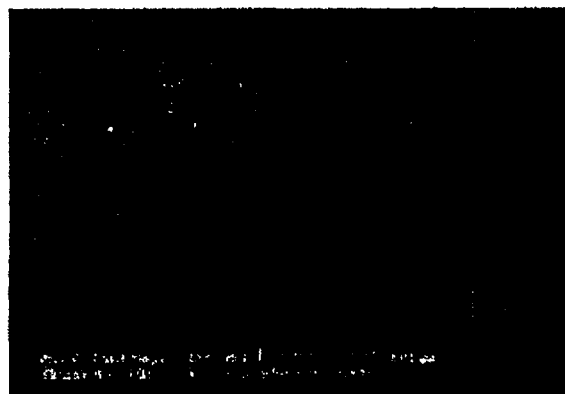


Fig. 3. Micrografía de la superficie vidriada de barro, se observa uniforme con algunas grietas y huecos.

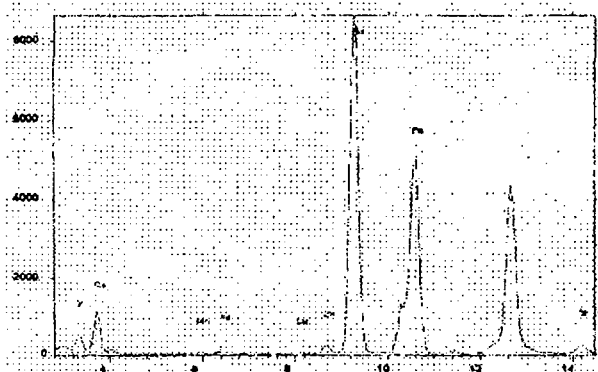


Figura 2. Espectro de lixiviado obtenido por FRX.

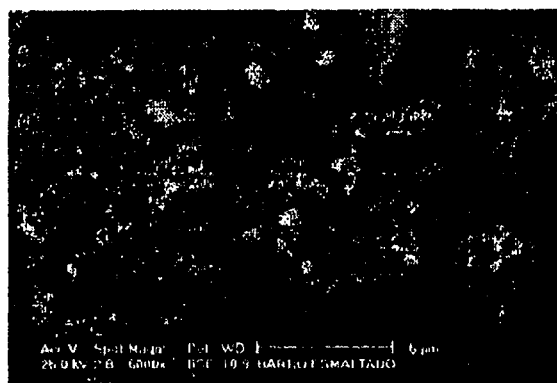


Figura 4. Micrografía de la distribución cristalina del plomo (zonas blancas), sobre la superficie vidriada de la muestra.

Tabla 1. Porcentaje en peso del contenido químico elemental semicuantitativo por EDS de la superficie vidriada de la cazuela de barro problema.

ELEMENTO	% EN PESO ELEMENTAL EN SUPERFICIE VIDRIADA			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Promedio
C	5.75	5.52	4.92	5.39
O	10.48	12.31	9.83	10.87
Na	0.10	ND	0.26	0.18
Al	2.79	3.27	2.62	2.68
Si	15.28	14.99	15.40	15.22
Cl	0.61	0.36	ND	0.48
Fe	1.53	1.64	1.60	1.59
Pb	63.45	61.91	65.36	63.57

**REFERENCIAS:**

1. Secretaría de Salud. (1994a). Norma Oficial Mexicana NOM-009-SSA1-1993, Salud Ambiental. Cerámica Vidriada. Métodos de prueba para la determinación de plomo y cadmio solubles. Diario Oficial 15 de Noviembre de 1994.
2. Secretaría de Salud. (1994b). Norma Oficial Mexicana NOM-010-SSA1-1993, Salud Ambiental. Artículos de Cerámica Vidriada. Límites de plomo y cadmio solubles. Diario Oficial 15 de Noviembre de 1994.
3. Sánchez G. A. 1997. Caracterización de Esmaltes cerámicos a baja temperatura con diferentes concentraciones de plomo para su utilización en la alfarería tradicional mexicana. Facultad de Química. UNAM.
4. Willard H. Hobart, et.al, Métodos Instrumentales de Análisis, Ed., Iberoamérica, México (1991). p.p 879.
5. Goldstein I. J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Ed. Plenum Press. USA (1984). p. 673.